

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКАХ
ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ Г. ЕКАТЕРИНБУРГА:
СОДЕРЖАНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ОПАСНОСТИ**
**Хлыстов И.А., Штин Т.Н., Харькова П.К., Замолоцких Т.В.,
Бугаева А.В., Щукина Д.А.**

ФБУН «Екатеринбургский медицинский-научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий», г. Екатеринбург, Россия
Брусницына Л.А.
МУП «Водоканал», г. Екатеринбург, Россия
e-mail: hlistovia@ymrc.ru

Ключевые слова: органическое вещество, общий органический углерод, загрязнения, климат, питьевое водоснабжение, риски.

Увеличение антропогенного воздействия и содержания органического углерода в хозяйственно-питьевых источниках оказывает влияние на здоровье человека. В связи с этим, необходим периодический мониторинг и выявление опасных химических соединений.

**ORGANIC MATTER IN YEKATERINBURG SURFACE SOURCES OF DRINKING
WATER SUPPLY: COMPOSITION, IDENTIFICATION AND HAZARD**
**Khlystov I.A., Shtin T.N., Kharkova P.K., Zamolotskikh T.V.,
Bugaeva A.V., Shchukina D.A.**

Yekaterinburg Medical Research Center for Prophylaxis and Health Protection in Industrial
Workers Yekaterinburg, Russia
Brusnitsina L.A.
Municipal Unitary Enterprise «Vodokanal», Yekaterinburg, Russia
e-mail: hlistovia@ymrc.ru

Keywords: organic matter, total organic carbon, pollution, climate, drinkable water supply, risks.

An increase in the anthropogenic action and content of organic carbon in the drinking and household sources has an impact on human health. In this regard, an intermittent monitoring and development of hazardous chemical connections should be undertaken.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая антропогенная нагрузка и изменения климата сильно влияют на среду обитания человека, в частности, водные ресурсы. Поступление поллютантов в водоемы ухудшает санитарно-эпидемиологические показатели воды, вызывает эвтрофикацию, приводит к образованию соединений с новыми химическими и токсическими свойствами. Повышение температуры и подтопление территорий служат дополнительными факторами привноса в водоемы органических соединений и увеличения концентраций органического углерода. Вследствие изменения химического состава воды могут возникнуть новые угрозы для человека. Для своевременного принятия мер по предотвращению ущерба здоровью, необходимо периодическое наблюдение и мониторинг опасных химических соединений.

До недавнего времени изучение химического загрязнения окружающей среды было сосредоточено исключительно на традиционных «приоритетных» загрязнителях – особо токсичных, канцерогенных пестицидах и промышленных полупродуктах, проявляющих стойкость в окружающей среде. Теперь к числу потенциальных загрязнителей также следует отнести фармацевтические препараты и активные компоненты продуктов личной

гигиены, лекарства и биологически активные препараты, ароматизаторы и т.д. [1]. По итогам проведенных исследований 49 поверхностных источников питьевой воды в США, обслуживающих население до 8 миллионов человек, установлены наиболее встречающиеся органические загрязнители: холестерин (натуальный стерол; в 59 % проб), метолахлор (гербицид; в 53 % проб), котинин (метаболит никотина; в 51 % проб), β -ситостерин (натуальный растительный стерол; в 37 % проб), и 1,7-диметилксантин (метаболит кофеина; в 27 % проб) [2].

Источниками загрязнения поверхностных источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения являются ливневые и паводковые воды с прилегающих к водному объекту территории, а также сточные воды после очистных сооружений хозяйственно-бытовой канализации, сбрасываемые в водные объекты в пунктах водопользования. По данным Государственного доклада, в г. Екатеринбурге на 2019 г. приоритетными веществами по санитарно-токсикологическому показателю вредности в питьевой воде выступали железо, марганец, кремний, нитраты [3]. В поверхностных хозяйственно-питьевых источниках г. Екатеринбурга ежегодно в период с июня по сентябрь фиксировали увеличение концентраций общего органического углерода (ООУ), превышения нормативных значений ХПК и БПК5 [4]. Вместе с тем, совершенно не проводились исследования по выявлению и количественным измерениям органических веществ, влияющих на данные интегральные показатели. В перечень идентифицированных соединений в составе природных и сточных вод Свердловской области вошли только ацетильные производные фенолов и хлорфенолов, о- и п-крезол [5].

Цель данной работы – оценка содержания органических веществ в поверхностных питьевых источниках г. Екатеринбурга, установление дополнительных рисков в связи с использованием этой воды в питьевых целях.

Задачи: 1) изучить имеющиеся данные лабораторных исследований ООУ в воде хозяйственно-питьевых источников и после водоподготовки; 2) провести отбор проб воды, идентифицировать в них органические вещества; 3) выделить соединения, представляющие риски для здоровья.

Объект исследований – природная вода из поверхностных хозяйственно-питьевых источников (Волчихинское и Верх-Исетское водохранилища), питьевая вода на фильтровальных станциях после очистки перед подачей в сеть.

Проведен ретроспективный анализ ООУ и хлороформа в воде за период 2009-2019 гг. (по данным ЕМУП «Водоканал», ФБУЗ «ЦГиЭ»), выполнен расчет значений рисков от воздействия хлороформа. На базе ОФХМИ ЕМНЦ проведена идентификация органических соединений в воде со станций водоподготовки (исходная и перед подачей в сеть) на газовом хроматографе МАЭСТРО ГХ 7820 с масс-селективным детектором (Рег. № в Реестре 40134-11), библиотека масс-спектров NIST 2011 г. Пробы воды отбирались ежемесячно с августа по декабрь 2020 г. Пробоподготовка заключалась в двухкратной последовательной обработке 50 мл гексана 500 мл воды, объединении экстрактов и выпаривании в токе теплого воздуха досуха. Сухой остаток растворяли в 0,5 мл гексана, далее 0,2 мкл экстракта поступало в инжектор газового хроматографа. За достоверные результаты идентификации принимались совпадения анализа с масс-спектральными библиотеками (процент совпадения в интервале от 80 до 100 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена многолетняя динамика ООУ в воде питьевых источников г. Екатеринбурга.

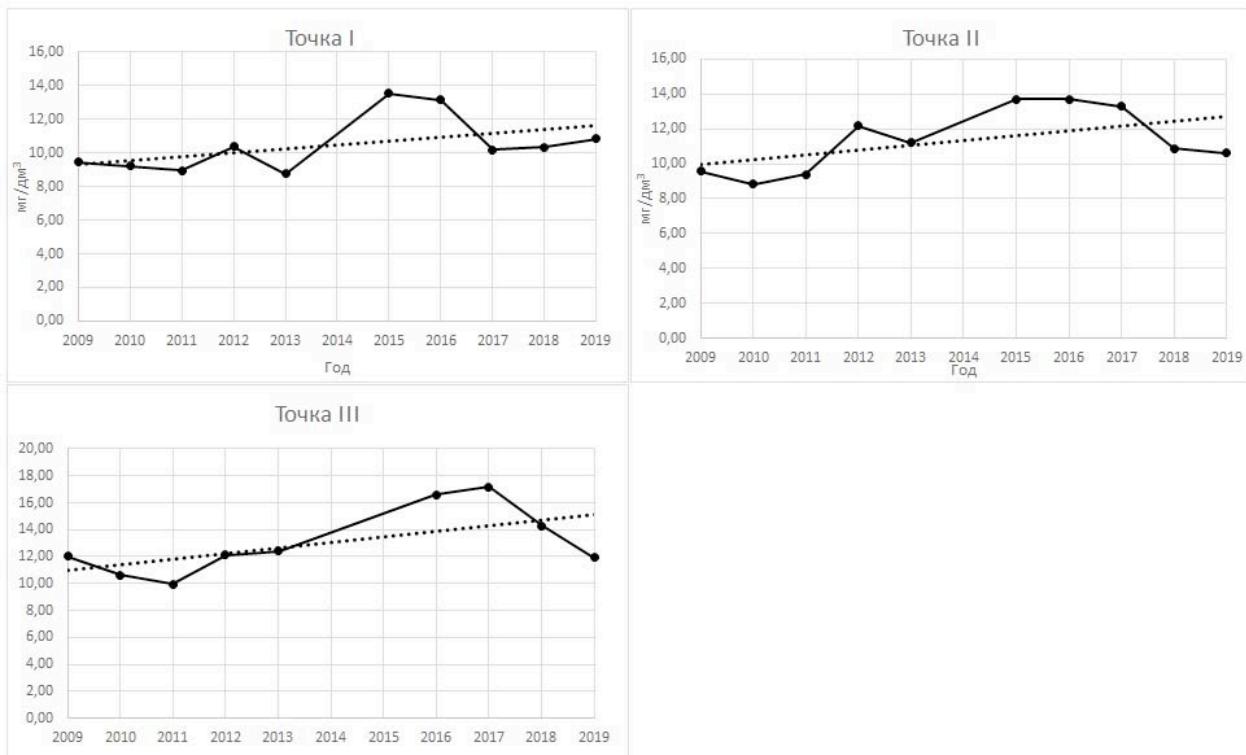


Рис. 1. Многолетняя динамика ООУ в воде питьевых источников г. Екатеринбурга.

Примечание: точка I – вода с Волчихинского водохранилища (Западная фильтровальная станция), точка II – вода с Верх-Исетского водохранилища (станция Головные сооружения водопровода), точка III – вода с Верх-Исетского водохранилища (станция Фильтровальная станция Сортировочная). До августа 2018 г. на Головные сооружения водопровода поступала смешанная вода из Волчихинского и Верх-Исетского водохранилищ. В настоящее время Фильтровальная станция Сортировочная не функционирует, с 2016 по 2019 гг. за результаты измерений взяты концентрации ООУ в воде Верх-Исетского водохранилища.

За наблюдаемый период с 2009 по 2019 гг. установлена тенденция увеличения концентраций ООУ в поверхностных питьевых источниках г. Екатеринбурга. Пиковые значения концентраций ООУ приходились на период с 2015 по 2017 гг.

По данным управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, за период с 1960 по 2011 гг. выявлен положительный тренд средней годовой температуры, увеличения количества осадков [6]. Было предположено, что годовые колебания ООУ в поверхностных водоемах могут быть связаны с данными климатическими параметрами. Моделирование в более глобальном масштабе показало, что увеличение температуры вызовет значительный рост микробной биомассы в воде, что приведет к усилению роли микробов в углеродном цикле океана [7, 8]. Также известно, что с ростом температуры увеличивается скорость распада фенолов в поверхностных водах, особенно в летнее время [9]. Водная и ветровая эрозия в условиях меняющегося климата будут причинами потерь почвенного углерода [10]. Увеличение доли гуминовых веществ из поверхностного стока приведет к изменению цветности («коричневению») водоемов и может влиять на рост фитопланктона [11]. В целом, увеличение концентраций органического углерода может быть связано с увеличением биомассы фитопланктона в воде, привносом органических соединений с болот, накоплением веществ в стоячей воде, поступлением веществ из техногенных источников. На рис. 2 представлены уровни температуры и осадков в г. Екатеринбурге.

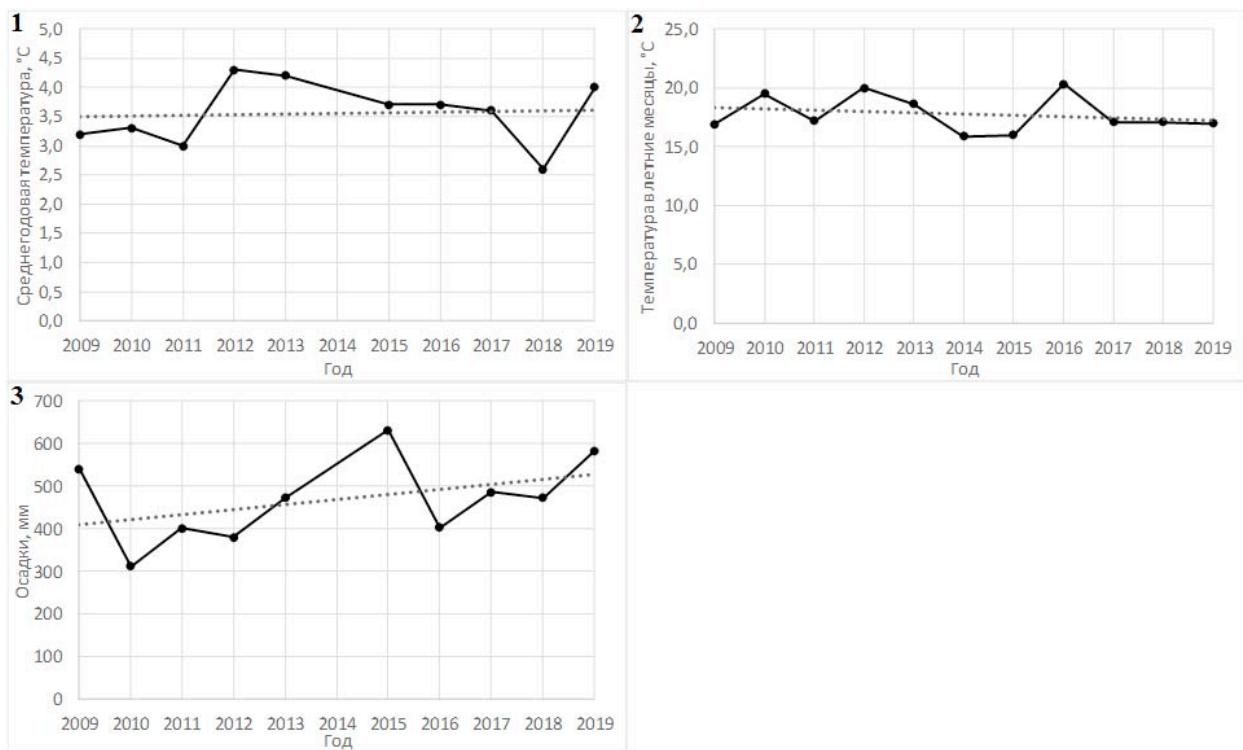


Рис. 2. Среднегодовая температура воздуха (1), температура воздуха в летние месяцы (2) и количество осадков (3) в г. Екатеринбурге по годам. Материалы взяты с сайта rp5.ru [12].

Среднегодовая температура воздуха за исследуемый период находилась в интервале $+2,6\dots+4,3$ °C. Пиковые значения выявлены в 2012, 2013 и 2019 гг. Температура воздуха в летние месяцы находилась в интервале $+15,9\dots20,3$ °C. Годовое количество осадков составило 312–631 мм с пиковыми значениями в 2009, 2015 и 2019 гг. В изменениях температуры за 10-летний период не выявлено явных тенденций, тогда как количество осадков увеличивается. Выявлена слабая связь между среднегодовой температурой воздуха и концентрациями ООУ (коэффициент корреляции $r = 0,06\dots0,42$), а также между количеством осадков и ООУ ($r = 0,18\dots0,40$). Уровень корреляционных связей не позволяет сделать вывод о прямой зависимости концентраций ООУ от температуры и количества осадков. Увеличение концентраций ООУ в воде поверхностных источников может свидетельствовать о замедлении процессов деструкции (в том числе зависящим от отношения C/N), накопления неразлагаемых биологическим путем органических соединений.

За пять месяцев 2020 г. было идентифицировано 57 веществ в подаваемой на ГСВ исходной воде, 51 вещество в подаваемой на ЗФС исходной воде, 55 веществ в воде перед подачей в распределительную сеть с ЗФС. Вероятные источники поступления данных соединений в водоемы – предприятия пищевой, химической промышленности, автотранспорт, растительные и животные организмы. В воде поверхностных источников и после водоподготовки обнаружено 9 веществ, обладающих токсическими и канцерогенными свойствами; результаты представлены в Табл.

Табл. Идентифицированные органические соединения в воде и прогнозируемые эффекты на здоровье

Вещество	Прогнозируемые эффекты (органы-мишени)
Трихлорэтилен	Печень, почки, развитие (плод), ЦНС, кожа
Дибутилфталат	Оказывает системное воздействие, гормональная система
Нонаналь	Информация об органах-мишениях отсутствует
Лимонен	Печень
Тридекан	ЦНС
Д-Лимонен	Печень
Ди(2-этилгексил)фталат	Печень, гормональная система, канцероген
Три(2-хлорэтил)fosфат	ЦНС, канцероген
Фенобарбитал	Канцероген

Опасность присутствия органических соединений в воде, поступающей на обеззараживание хлором, связана с образованием галогенорганических побочных продуктов. Помимо органического углерода, в число предикторов их образования входят такие параметры, как доза хлора при хлорировании, уровень pH, температура воды, длительность хлорирования, концентрация ионов аммония, бромид-ионов и т.д. [13, 14]. Наиболее часто обнаруживаемые продукты хлорирования – это тригалометаны, обладающие канцерогенными свойствами и выраженным токсическим эффектом. Поскольку концентрации хлороформа могут составлять до 93,1 % от суммарной концентрации тригалометанов в воде после хлорирования [15], в данной работе представлены концентрации (рис. 3) и рассчитаны риски только для данного вещества.

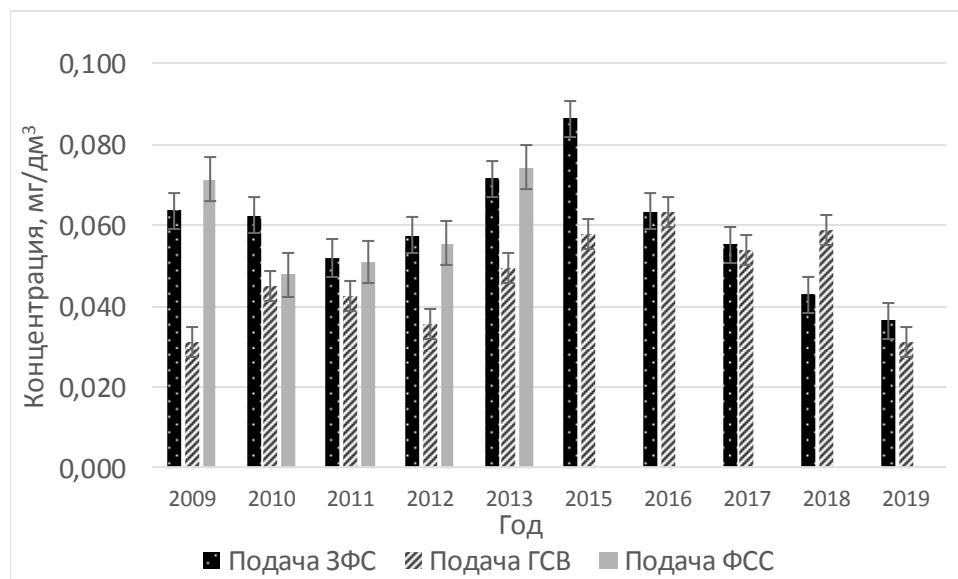


Рис. 3. Концентрации хлороформа в воде перед подачей в распределительную сеть.

За исследуемый период выявлена тенденция слабого увеличения концентраций хлороформа в воде перед подачей в сеть на ГСВ, тенденция снижения концентраций – на ЗФС. Нормативное значение для хлороформа, установленное Агентством по охране окружающей среды США (EPA) для питьевой воды, составляет $0,07 \text{ мг/дм}^3$ [16]. В СанПиН 1.2.3685-21, вступившем в действие с 01.03.2021 г., ПДК хлороформа в питьевой воде централизованного водоснабжения составляет $0,06 \text{ мг/дм}^3$ [17]. С учетом нового нормативного значения, установлены неоднократные превышения концентраций

хлороформа за исследуемый период в 1,1–1,4 раз. Значения неканцерогенных рисков (по HQ) за весь период составляют: для ЗФС в пределах от 0,100 до 0,552; для ГСВ от 0,086 до 0,404; для ФСС от 0,131 до 0,475 (все значения не превышают 1,0). Значения индивидуального канцерогенного риска находятся в пределах $3,37 \cdot 10^{-5}$ – $2,2 \cdot 10^{-6}$, что соответствует предельно допустимому риску, т.е. верхней границе приемлемого риска. На основании моделей зависимости содержания побочных продуктов хлорирования от предикторов, была установлена нормативная величина ООУ 5 мг/дм³ [15]. Таким образом, рассчитанные риски связаны исключительно с содержанием в воде галогеногранических продуктов, появляющихся при ее обеззараживании. Проведение дополнительной идентификации и количественных измерений органических веществ, обладающих токсическими и канцерогенными эффектами, даст более полную информацию о рисках для здоровья населения от воздействия воды.

ВЫВОДЫ

1. За период наблюдений с 2009 по 2019 гг. обнаружено увеличение концентраций общего органического углерода в поверхностных хозяйствственно-питьевых источниках г. Екатеринбурга. Вероятные причины этого: увеличение биомассы фитопланктона, привнос органических соединений с болот, накопление веществ в стоячей воде, поступление веществ из техногенных источников.
2. Проводимые ранее исследования поверхностных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Екатеринбурга выявили сезонное увеличение концентраций ООУ, связь этого показателя с ХПК и БПК₅. В водоемах и сточных водах Свердловской области было установлено присутствие фенольных соединений.
3. В поверхностной и питьевой воде выявлены вещества токсического и канцерогенного действия на организм. Установленные риски от воздействия хлороформа в питьевой воде не превышали предельно допустимые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daughton C.G., Ternes T.A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? // Environmental Health Perspectives. 1999. Т. 107 (Suppl 6). С. 907-938.
2. Focazio M.J., Kolpin D.W., Barnes K.K., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Barber L.B., Thurman M.E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States □ II) Untreated drinking water sources // Science of The Total Environment. 2008. Vol. 402(2-3). Р. 201-216.
3. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Свердловской области в 2019 году: государственный доклад. Екатеринбург, 2020. 254 с.
4. Кузьмина Е.А., Кузнецов Е.О., Смагина Н.В., Слышикина Т.В., Акрамов Р.Л., Брусницина Л.А., Ницак Г.Б., Никонова С.В. Органический углерод: вопросы гигиенического регламентирования и гармонизации // Гигиена и санитария. 2013. № 6. С. 60-64.
5. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И., Назаров А.С. Определение фенолов в воде методами газовой хроматографии в виде ацетильных производных // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5(1). С. 70–74.
6. Шепоренко Г.А. О тенденции изменения климата Урала. Режим доступа: http://svgimet.ru/?page_id=4068.
7. Sarmento H., Montoya J. M., Vázquez-Domínguez E., Vaqué D., Gasol J. M. Warming effects on marine microbial food web processes: how far can we go when it comes to predictions? // Philosophical Transactions of the Royal Society B. 2010. Vol. 365(1549). P. 2137-2149.

8. Dutta H., Dutta A. The microbial aspect of climate change // Energy, Ecology and Environment. 2016. Vol. 1(4). P. 209–232.
9. Потенко Е.И., Жукова Н.И., Арефьевева О.Д. Фенольные соединения в поверхностных и питьевых водах Приморского края // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. С. 120-123.
10. Banwart S.A., Black H., Cai Z., Gicheru P.T., Joosten H., Victoria R L., Milne E., Noellemyer E., Pascual U. The global challenge for soil carbon (Ch.1) // Soil carbon: science, management and policy for multiple benefits. UK: The University of Sheffield. 2015. P. 1-9.
11. Rasconi S., Gall A., Winter K., Kainz M.J. Increasing Water Temperature Triggers Dominance of Small Freshwater Plankton // PLOS ONE. 2015. Vol. 10(10).
12. Архив погоды в Екатеринбурге. Режим доступа: <https://rp5.ru/> Дата обращения: 27.10.2020.
13. Garcia-Villanova R.J., Garcia C., Gomez J.A., Garcia M.P., Ardanuy R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities // Water Research. 1997. Vol. 31(6). 1299-1308.
14. Di Cristo C., Esposito G., Leopardi A. Modelling trihalomethanes formation in water supply systems // Environmental Technology. 2013. Vol. 34(1). С. 61-70.
15. Хлыстов И.А., Щукина Д.А., Кузьмина Е.А., Плотко Э.Г., Брусницына Л.А. Подходы к нормированию органического углерода и необходимость его обязательного контроля в питьевой воде // Здоровье населения и среда обитания. 2020. Т.9(330). С. 61-66.
16. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-F-18-001. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf> (дата обращения: 27.03.2019).
17. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».