

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Новосибирский институт органической химии

Серия "Экология". Вып. 26

Л.И. Кузубова, С.В. Морозов

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Аналитический обзор

Новосибирск 1993

Кузубова Л.И., Морозов С.В. Органические загрязнители питьевой воды: Анализ. обзор / ГПНТБ СО РАН, НИОХ СО РАН. - Новосибирск, 1993. - 167 с. - (Сер. Экология. Вып. 26).

В обзоре на основе данных отечественных и зарубежных исследований представлена информация (в основном за период 1988-1991 гг.) об антропогенных органических загрязнителях питьевой воды, гигиенических нормативах ряда опасных для здоровья органических соединений, методах анализа микроколичеств этих соединений в воде, а также сведения о действующих в разных странах стандартах питьевой воды. Рассмотрены некоторые проблемы, касающиеся контроля качества питьевой воды, и технологические приемы и схемы, используемые в процессах водоподготовки.

Обзор представляет интерес для специалистов, занимающихся вопросами водоподготовки, гигиены, анализа органических соединений в объектах окружающей среды, а также читателей, интересующихся проблемами экологии.

Ответственный редактор к.х.н. В.Ф. Стариченко

Обзор подготовлен к печати: Н.И. Коноваловой,
к.х.н. Н.М. Поповой

ISBN 5-7623-0525-2

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО
РАН), 1993

ВВЕДЕНИЕ

Проблема органических загрязнителей питьевой воды возникла сравнительно недавно в связи с накоплением данных о токсикологическом воздействии этих соединений на организм человека, а также развитием аналитических методов их определения.

Тригалометаны, образующиеся при дезинфекции воды хлором в процессе водоподготовки, - первая группа органических соединений, с которой начались широкие исследования проблемы органических микрозагрязнителей питьевой воды, в том числе методов их анализа, воздействия на здоровье и оптимальных технологий удаления.

К настоящему времени в воде природных источников и в питьевой воде обнаружены и идентифицированы многие сотни органических соединений. Очевидна и доказана роль человека в возникновении этих загрязнений в питьевой воде.

Поток информации, появившийся по разным аспектам данной проблемы, оставляет, однако, многое неясным и неизвестным, в частности, влияние на организм человека продолжительного потребления воды, содержащей органические микрозагрязнители.

В обзоре сделана попытка обобщить опубликованные данные исследования (в основном за 1988-1991 гг.) органических загрязнителей питьевой воды. Обзор состоит из 5 глав, в которых в сжатом виде представлена информация по наиболее важным аспектам данной проблемы.

В гл. 1 приведены действующие в развитых странах стандарты и законодательства, содержащие нормированные показатели питьевой воды, при этом представлялось нецелесообразным разделять в таблицах данные об органических и неорганических загрязнителях питьевой воды.

В гл. 2 из многих известных органических соединений, содержащихся в питьевой воде, описаны только наиболее распространенные антропогенные (но не природные) органические загрязнители, потенциально опасные или обладающие в соответствии с имеющимися данными токсическим воздействием на человека.

В гл. 3 из обширной информации об анализе следовых количеств органических соединений в воде выделены для рассмотрения схемы концентрирования органических соединений и современные методы инструментального анализа их (ГХ-МС, ВЭЖХ), приведены примеры аналитического определения некоторых распространенных групп

органических загрязнителей питьевой воды, привлекающих внимание исследователей и общественности.

В гл. 4 отмечены наиболее специфические технологические схемы и приемы, используемые для удаления следовых количеств органических загрязнителей питьевой воды.

В гл. 5 показана необходимость выполнения полной программы по безопасной питьевой воде; кратко представлены рекомендации по выбору оценочных показателей в контроле качества питьевой воды с учетом специфики водных объектов.

Следует отметить, что тема каждой главы - это серьезная и заслуживающая отдельного рассмотрения проблема. И тем не менее мы надеемся, что данный обзор будет полезен как специалистам, занимающимся вопросами водоподготовки, гигиены, анализа органических соединений в объектах окружающей среды, так и читателям, интересующимся проблемами экологии.

Глава I. СТАНДАРТЫ, НОРМАТИВЫ

Официальные стандарты питьевой воды приняты в большинстве промышленно развитых стран. Во всех стандартах, законодательных актах, регламентирующих качество питьевой воды, наиболее серьезное внимание уделяется бактериологическим характеристикам, так как загрязнение воды патогенными бактериями может вызвать эпидемию. Вместе с тем все большее внимание гигиенистов привлекают неорганические и особенно органические загрязнители питьевой воды, которые не вызывают заразные болезни, но чаще всего обладают пролонгированным действием, нанося большой ущерб здоровью населения, в частности, от онкологических заболеваний [1]. В связи с этим руководство каждой страны, разрабатывая программу охраны окружающей среды и здоровья населения, наряду с учреждением законов и постановлений о безопасности питьевой воды, должно предусмотреть разработку и внедрение более совершенных приборов, методов и технологий для анализа и очистки питьевой воды.

Каковы нормы и стандарты питьевой воды в различных странах?

1.1. Законы и постановления о безопасной питьевой воде в США [2-5]

Первые постановления о безопасной питьевой воде были приняты в США американской государственной службой здоровья (US Public Health Service - USPHS) в 1912 г. Вскоре в 1913 г. был "рекомендован" максимальный уровень бактериального загрязнения питьевой воды - 2 ед. колиформ в 100 мл воды. Это требование ужесточено в 1925 г. - 1 ед. на 100 мл; дополнительно были приняты стандарты, регламентирующие свинец, медь, цинк и ряд растворимых солей. С 1942 г. службы USPHS проводят регулярный бактериологический анализ в распределительных системах водоснабжения и устанавливают максимально допустимые концентрации для свинца, фтора, мышьяка и селена. Барий, шестивалентный хром и другие тяжелые металлы, отрицательно влияющие на здоровье, теоретически были запрещены в питьевой воде.

Растущее беспокойство населения по поводу загрязнения поверхностных вод, а вслед за этим и питьевой воды привело к принятию службой USPHS в 1962 г. стандартов, лимитирующих содержание в питьевой воде

синтетических детергентов, четыреххлористого углерода, бария, кадмия, цианидов, нитратов и серебра.

Принятие и исполнение законов и постановлений по питьевой воде сопровождалось многими проблемами, которые при инспектировании коммунальных систем водоснабжения, а также государственной программы по питьевой воде в начале 70-х гг. службами USPHS были определены как следующие:

- 1) недостаточная очистка питьевой воды;
- 2) недостаточный бактериологический и физико-химический мониторинг;
- 3) отсутствие ряда стандартов;
- 4) плохое содержание многих коммуникационных систем и оборудования;
- 5) невысокий уровень квалификации обслуживающего персонала;
- 6) отсутствие программы надзора и соответствующих государственных ресурсов для решения этой проблемы.

Вехой в государственной программе по безопасности питьевой воды стало принятие в 1974 г. Закона о безопасной питьевой воде (Safe Drinking Water Act - SDWA - Public Law 93-523), который определил стандарты, обязательные для всех служб общественного водоснабжения в США. При этом служба охраны природы (USEPA-US Environmental Protection Agency) была уполномочена не только устанавливать национальные стандарты максимально допустимых уровней определенных загрязнителей, но и проводить исследования, а также надзор за выполнением SDWA.

В последующие годы был принят ряд временных постановлений по питьевой воде, основанных на исследованиях влияния конкретных загрязнителей на здоровье человека. Например, в конце 70-х гг. было обращено внимание на то, что при дезинфекции воды хлором образуется ряд галогенированных продуктов, называемых тригалометанами. Исследования на животных показали их канцерогенность. В те времена не использовали в практике водоснабжения другие дезинфектанты, а также сорбенты (типа активированного угля) для удаления органических загрязнителей - исходных соединений для образования тригалометанов. Таким образом, на основании полученных данных в начале 80-х гг. USEPA было принято постановление, ограничивающее содержание тригалометанов до 0,10 мг/л. Эта норма была распространена и на другие синтетические органические загрязнители питьевой воды (табл. 1).

В 1979 г. были приняты вторичные стандарты питьевой воды (Secondary drinking water standards или secondary maximum contaminant levels - SMCLs) (табл. 2).

Контроль за выполнением SDWA за период 1981-1985 гг. показал, что питьевая вода ориентировочно в 90% систем водоснабжения США соответствует установленному SDWA максимальному уровню загрязнителей, более 75% охвачено мониторингом. Однако почти 25% не имеют оборудования для биологического мониторинга и около 4% системы водоснабжения Америки нарушают максимальные уровни загрязнения перхлорорганическими, органическими и радиохимическими загрязнителями.

Несмотря на то, что некоторые системы водоснабжения являются частными или принадлежат концернам, что обуславливает в ряде случаев несоответствие качества питьевой воды ее узаконенным стандартам, почти 78% населения Америки обеспечены питьевой водой, показатели которой почти всегда соответствуют стандартам.

Т а б л и ц а 1

Национальные промежуточные основные нормативы
питьевой воды [18]

Загрязнитель	Максимальный уровень загрязнения (MCL)
Органические соединения, мг/л	
2,4 - Д	0,1
эндрин	0,0002
линдан	0,0004
метоксиклор	0,1
токсафен	0,005
2,4,5 ТР (Сидзвекс)	0,01
тригалометаны (хлороформ, бромформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан)	0,1
Неорганические соединения, мг/л	
мышьяк	0,05
барий	1,0
кадмий	0,010
хром	0,05
фтор*	1,4-2,4
свинец	0,05
ртуть	0,002
нитраты (в пересчете на N)	10
селен	0,01
серебро	0,05
Радионуклиды	
β -частицы и фотон-радиоактивность, мБэр	4
активные α -частицы, пКи/л	15
Радий-226, Радий-228, пКи/л	5
Микробы	
Колиформы, ед. в 100 мл	1
Мутность, мг/л	1-5

* Новая величина максимально допустимого уровня для фторидов 4 мг/л.

Национальные вторичные нормативы питьевой воды [18]

Загрязнитель	Вторичные нормативы питьевой воды (SMCL)	Рекомендуемый уровень максимального загрязнения (RMCL)
Хлориды, мг/л	250	
Цвет, см	15	
Медь, мг/л	1	
Коррозионность	некоррозионная	
Фториды*, мг/л	2	
Детергенты, мг/л	0,5	
Железо, мг/л	0,3	
Манган, мг/л	0,05	
Запах, балл	3	
pH	6,5 - 8,5	
Сульфаты, мг/л	250	
Общее содержание растворенных веществ, мг/л		500
цинк		5
алюминий		0,05
o-дихлорбензол		0,01
p-дихлорбензол		0,05
этилбензол		0,03
моноклорбензол		0,1
пентахлорфенол		0,03
серебро		0,09
толуол		0,04
кислота		0,02
гексахлорциклопентадиен		0,008

* Максимальный допустимый уровень фторидов в питьевой воде пересмотрен в 1986 г.

Для обеспечения населения Америки повсеместно питьевой водой высокого качества в 1986 г. были приняты поправки к закону SDWA (Public Law 99-339, Safe Drinking Water Act Amendments of 1986, - June 19, 1986), наиболее значительные особенности которых заключаются в следующем:

- отмеченные в табл. 1 промежуточные стандарты становятся первичными (основными);

- увеличен до 83 список соединений, которые должны быть регламентированы в питьевой воде и признаны приоритетными загрязнителями. В этот список входят следующие вещества и показатели:

Летучие органические соединения

Бензол, четыреххлористый углерод, хлор- и дихлорбензол, 1,2-дихлорэтан, 1,1-дихлорэтилен, метилхлорид, цис- и транс-1,2-дихлорэтилен, винилхлорид, тетрахлорэтилен, 1,1,1-трихлорэтан и трихлорбензол.

Органические соединения

Акриламид, адипаты, алахлор, алдикарб, атразин, карбофуран, хлордан, далапон, дибромхлорпропан, дибромметан, 1, 2-дихлорпропан, диносеб, дикват, эндагол, эндрин, эпихлоргидрин, этилендибромид, глифосфат, гексахлорциклопентадиен, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды, 2,3,7,8-тетрахлордифензодиоксин, симазин, токсафен, 2,4,5 - ТР (силвекс), 1,1,2 - трихлорэтан, видаит, ксилол, толуол.

Неорганические соединения

Алюминий, сурьма, мышьяк, асбест, барий, бериллий, кадмий, хром, медь, цианиды, фтор, свинец, ртуть, молибден, никель, нитраты, селен, серебро, натрий, сульфаты, таллий, ванадий, цинк.

Радионуклиды

α -активные частицы, β -активные частицы, радий (^{226}Ra и ^{228}Ra), радон, уран.

Микробиологические и физические показатели

Giardia lamblia, *Legionella*, вирусы, колиформные микроорганизмы, Standard plate count, мутность.

Каждые последующие 3 года после 1 января 1988 г. USEPA должен выбирать 25 новых соединений, подлежащих регламентированию.

Кроме того, USEPA заменил ранее установленный рекомендуемый максимальный уровень загрязнения (RMCL - Recommended maximum contaminant level) на целевой максимальный уровень загрязнения (MCLG - maximum contaminant level goal). Максимальный уровень загрязнения (MCL - Maximum contaminant level) - обязательный стандарт, а MCLG - как бы граница безопасности. В соответствии с постановлением USEPA значения MCLG и MCL должны быть приближены, насколько позволяет технология водоподготовки и ее экономическая стойкость. Установлено жесткое требование регламентирования свинца в питьевой воде, в том числе уменьшение его содержания за счет использования при сварке труб припоя, свободного от свинца.

Важно постановление USEPA о том, что каждая большая или малая система водоснабжения (по количеству потребителей) и источники (поверхностные или подземные), используемые этой системой, должны подвергаться мониторингу загрязнителей, в том числе переулаживаемых, по определенной программе, причем системы, обслуживающие более 150 потребителей, должны получать помощь от USEPA в сборе и анализе образцов [6].

По данным [7], USEPA недавно предложил для нормируемого регулирования дополнительный перечень 24 загрязнителей питьевой воды, в том числе 9 пестицидов, 6 неорганических и 9 синтетических органических соединений. Отмечено, что серьезными загрязнителями в этом списке

являются цианиды, бериллий и диоксины. Для обеспечения требуемого качества питьевой воды USEPA считает, что необходимо внедрение:

- контроля с помощью современных методов максимального уровня загрязнений вод химическими веществами;
- мониторинга контролируемых загрязнителей воды;
- лучших технологий водоподготовки.

По расчетам специалистов USEPA ориентировочная согласованная сумма расходов на данные мероприятия составит около 87 млн долл.

1.2. Нормативы питьевой воды в европейских странах

Разработка стандартов в странах Западной Европы под эгидой ВОЗ была начата в 50-х гг. на основе региональных исследований [2]. Первое издание ВОЗ европейских стандартов питьевой воды появилось в 1961 г., второе, именуемое вначале "Новые методы и приборы для исследования питьевой воды", - в 1970 г. Издание включало информацию об исследовании бактериологических качеств воды, физических и химических характеристик, способов определения различных компонентов в питьевой воде с краткими пояснениями их возможного воздействия на здоровье.

В последующие годы в странах Европейского экономического сообщества (Бельгия, Дания, Франция, Англия, Западная Германия, Греция, Нидерланды, Ирландия, Италия, Люксембург, Португалия, Испания) была разработана серия стандартов в форме директив, изданных в 1980 г., в соответствии с которыми страны должны принимать необходимые меры для обеспечения населения безопасной питьевой водой. Стандарты, называемые "Максимально допустимые концентрации" загрязнителей воды, включали бактериологические (менее 1 микроорганизма на 100 мл воды), органолептические, физико-химические параметры и допустимые количества "нежелательных" и токсичных соединений (табл. 3).

Таблица 3

Стандарты питьевой воды стран ЕЭС [2]

Вещество или параметр	Уровень	Максимально разрешенная концентрация или показатель
1	2	3
Органолептические параметры		
Цвет, мг Pt-Co/л	1	20
Запах, балл	0	2 при 12°C
Вкус, балл	0	2 при 12°C
Мутность, мг/л	0-4	4
Физико-химические параметры		
Алюминий, мг/л	0,05	0,2
Кальций, мг/л	100	

1	2	3
Хлориды, мг/л	25	
Проводимость, мкСм, см ⁻¹	400	
pH	6,5-8,5	
Магний, мг/л	30	50
Калий, мг/л	10	12
Натрий, мг/л	150-175	
Сульфаты, мг/л	25	
Температура, °С	12	25

Вещества, нежелательные для потребления человеком в избыточных количествах

Аммиак, мг/л	0,05	0,5
Барий, мкг/л	100	
Бор, мкг/л	1000	
Медь, мкг/л	100	
Растворенные и эмульгированные углеводороды, мкг/л		10
Фтор, мкг/л		1500 при 8-10°С 700 при 25-30°С
Железо, мкг/л	50	300
Азот по Кьельдалю, мг/л		1
Марганец, мкг/л	20	50
Нитраты, мг/л	25	50
Нитриты, мг/л		0,1
Хлорорганические соединения, включая пестициды, мкг/л	1	
Фенолы, не реагирующие с хлором, мкг/л		0,5
Фосфор, мкг/л	400	5000
Серебро, мкг/л		10
Цинк, мкг/л	100	

Токсические вещества

Сурьма, мкг/л		10
Мышьяк, мкг/л		50
Кадмий, мкг/л		5
Хром, мкг/л		5
Цианиды, мкг/л		50
Свинец, мкг/л		50
Ртуть, мкг/л		1
Никель, мкг/л		50
Пестициды, мкг/л		
индивидуальные, мкг/л		0,1
суммарные, мкг/л		0,5
ПАУ, мкг/л		0,2
Селен, мкг/л		10

Необходимость обязательных стандартов в странах Европы была подчеркнута в обзоре экспертов Международной ассоциации водоснабжения (International Water Supply Association-IWSA) в 1982 г., в котором были отражены как сходства, так и различия стандартов питьевой воды, принятых в этих странах. Примеры разнообразия применяемых стандартов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Использование стандартов питьевой воды в странах Европы [2]

Страна	Применяемые стандарты
Бельгия	Королевский декрет 1966 г. Лимитирует 21 параметр качества воды
Дания	Узаконенный порядок основан на директивах ЕЭС
Франция	Приняты директивы ЕЭС 1980 г.
Западная Германия	Не было универсального акта о воде до 1982 г. Директивы ЕЭС приняты в 1985 г.
Нидерланды	Закон о питьевой воде (1957 г.) и королевские решения по питьевой воде предъявляют минимум требований
Испания	В кодекс о пищевых продуктах включен контроль питьевой воды с параметрами, по возможности близкими к директивам ЕЭС
Великобритания	Не было официальных стандартов до вступления в силу в 1985 г. стандартов ЕЭС
СССР	Правительственные стандарты (ГОСТ), периодически подвергаемые ревизии; нормативы максимально допустимых концентраций определены для более чем 600 веществ.

В обзоре [8], посвященном санитарному регламентированию систем питьевого водоснабжения стран ЕЭС, отмечена необходимость развития и совершенствования административных и нормативных актов, технических инструкций, касающихся проблем качества питьевой воды, санитарных требований к системам коммунального и частного водоснабжения.

1.2.1. Дания

В 1981 г. в национальные стандарты питьевой воды были внесены существенные поправки на основе стандартов питьевой воды ЕЭС. В целом питьевая вода в системах водоснабжения соответствует стандартам. Проблемой является высокое содержание нитратов, достигающее 60-100 мг/л (при максимальном допустимом уровне по стандартам ЕЭС - 50 мг/л), а

также повышенные концентрации некоторых химических загрязнений, источником которых служат промышленные сточные воды, ибо системы очистки сточных вод нуждаются в обновлении. Однако в стране не имеется программы по преодолению указанных трудностей для достижения безопасной питьевой воды.

1.2.2. Бельгия

В стандартах питьевой воды лимитирован только 21 параметр качества, что было подвергнуто критике экспертами IWSA, в том числе, по мнению экспертов, недостаточно внимания уделяется такому важному фактору, как защита подземных и поверхностных вод, используемых в качестве источников водоснабжения.

1.2.3. Франция

Стандарты питьевой воды, основанные на директивах ЕЭС, в стране в основном соблюдаются [2, 9]. Проблемой является повышенное содержание нитратов в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения. Проводятся исследования по уменьшению концентрации галогенированных органических соединений, а также поиск лучшего способа дезинфекции воды. Решается вопрос государственного финансирования природоохранных мероприятий в отношении подземных и поверхностных вод, а также применения в практике водоподготовки более совершенных технологий.

1.2.4. Нидерланды

В стране закон о питьевой воде был приведен в соответствие со стандартами питьевой воды ЕЭС в 1984 г. Качество питьевой воды контролируют сами компании, а их, в свою очередь, - инспектор народного здравоохранения (Inspector Public Health).

Публикация рекомендаций по качеству питьевой воды, а также привлечение к ответственности компаний за качество питьевой воды осуществляются через государственную организацию Netherlands Waterworks Association - (NEWIN).

Проблемы, как и в других странах, заключаются в загрязнении промышленными отходами подземных и поверхностных вод, хотя и объединяются усилия разных государств, имеющих общие источники водоснабжения, для решения указанных проблем.

1.2.5. Великобритания

До принятия стандартов ЕЭС в стране не было официальных стандартов по питьевой воде, кроме бактериологического, а также общего

требования: "питьевая вода должна быть безопасной". В дальнейшем понятие "безопасность питьевой воды" трактовалось в Великобритании в рамках стандартов ЕЭС.

Трудности применения единых европейских стандартов в Великобритании заключаются в попытках правительства обеспечить выполнение постановлений по питьевой воде владельцами частных предприятий водоснабжения, особенно при наблюдаемых превышениях норм свинца, нитратов, органических загрязнителей. Вместе с тем в публикациях [10, 11] отмечено, что ряд положений директив ЕЭС нуждается в ревизии. Так, бывший научный руководитель Центра научных исследований по воде отмечает ошибочные, по его мнению, нормы содержания в воде некоторых примесей, в частности, нитратов, пестицидов и свинца (см. также [12]).

1.3. Канада

Руководство по качеству питьевой воды в Канаде было впервые опубликовано в конце 60-х и полностью подвергнуто ревизии в 1978 г. Ответственность за безопасность питьевой воды была возложена на федеральные и провинциальные власти, при этом федеральный департамент национального здоровья и благосостояния (Federal Department of National Health and Welfare) проводит исследования причин воздействия различных компонентов питьевой воды на здоровье и разрабатывает рекомендации качества питьевой воды (табл. 5). Все воды в Канаде рассматриваются как возможные естественные источники питьевого водоснабжения без подразделения на те, которые используются для навигации, сельского хозяйства, рыбоводства и рыболовства или для гидроэнергетики. В соответствии с Конституцией страны все воды находятся под юрисдикцией провинций. Ответственность департамента национального здоровья и благосостояния подтверждена конкретным водным законодательством. Существует основное соглашение о том, что питьевая вода - это народное здоровье и достоинство. 10 провинций и 2 территории Канады, являясь собственниками, несут ответственность за эти природные источники воды. Как следствие этого только Квебек официально принял Канадское руководство по питьевой воде, остальные провинции признали его неофициально, тем самым не сделав его обязательным к исполнению [13]. Это приводит к обеспечению населения страны питьевой водой, различной по качеству, причем в ней отмечается все большее количество токсических веществ. В связи с этим совет экспертов требует ужесточения стандартов питьевой воды, которое и предусматривается в дальнейшем.

1.4. ВОЗ. Руководство по контролю качества питьевой воды

В деятельности ВОЗ проблема качества питьевой воды была всегда приоритетной. Так, программа улучшения систем водоснабжения была

Нормативы качества питьевой воды в Канаде, мг/л [2]

Контролируемые параметры	Максимально допустимая концентрация	Контролируемые параметры	Максимально допустимая концентрация
Неорганические соединения.		Органические соединения	
мышьяк	0,05	альдрин + дильдрин	0,0007
барий	1,0	карбарил	0,07
бор	5,0	хлордан	0,007
кадмий	0,005	2,4-Д	0,1
хлориды	250	ДДТ	0,03
хром	0,05	диазинон	0,014
медь	1,0	эндрин	0,0002
цианиды	0,2	гептахлор + эпоксид	0,003
фториды	1,5	линдаг	0,004
железо	0,3	метоксихлор	0,1
свинец	0,05	метилпаратион	0,007
марганец	0,05	нитрилотриуксусная	
ртуть	0,001	кислота	0,05
нитраты (N)	10,0	паратион	0,035
нитриты (N)	1,0	общие пестициды	0,1
pH	6,5-8,5	фенолы	0,002
селен	0,01	2,4,5-ТР	0,01
серебро	0,05	токсафен	0,005
сульфаты	500	тригалометаны	0,35
сульфиды (H ₂ S)	0,05		
полностью		Физические параметры	
растворенные соли	500	цвет	15 ЕИЦ*
урани	0,02	температура	15° С
цинк	5,0	мутность	5 НЕМ**
Микробиологические параметры		Радиологические параметры	
микроорганизмы	10/100 мл	Цезий-137	50 Бк/л
фекальные колиформы	0	Иод-131	10 Бк/л
		Радий-226	1 Бк/л
		Стронций-90	10 Бк/л
		Тритий	40000 Бк/л

* ЕИЦ - единицы истинной цветности

** НЕМ - нефелометрические единицы мутности

учреждена ВОЗ в 1959 г., а уже в 1963 г. ВОЗ оказывала содействие 82 странам в мероприятиях по данной программе. На специальном заседании 35-й сессии Генеральной Ассамблеи ООН принято решение о проведении десятилетия питьевого водоснабжения и санитарии (1980-1990 гг.) под контролем ВОЗ [14]. К середине этого периода (в 1984 г.) ВОЗ при активном участии многих ученых 30 государств - членом ВОЗ подготовило "Руководство по контролю качества питьевой воды". На русском языке оно

издано в 3 томах: 1 т. "Рекомендации" (1986 г.) [15]; 2 т. "Гигиенические критерии и другая релевантная информация" (1987 г.), [16]; 3 т. "Контроль качества питьевой воды в системах водоснабжения небольших населенных пунктов" (1988 г.) [17].

"Руководство" призвано заменить последнее издание международных стандартов питьевой воды (1971 г.) [18] и последнее издание "Европейских стандартов питьевой воды" (1970 г.) [19], так как указанные стандарты пересмотрены, уточнены и обобщены. Однако, несмотря на то, что в "Руководстве" приведены не являющиеся стандартами уровни для природных компонентов и различных видов загрязняющих питьевую воду веществ, они в качестве рекомендуемых предназначены "служить основой при разработке национальных стандартов, которые при правильном применении обеспечат безопасность питьевого водоснабжения. Таким образом, "рекомендуемая величина представляет собой уровень (концентрацию или количество) компонента, который обеспечивает эстетически приемлемую воду и связан с какой-либо значительной опасностью для здоровья потребителя" [15].

Как отмечено в "Руководстве", "главной причиной отказа от прежней практики следования международным стандартам питьевой воды послужило желание внедрить новый подход к национальным стандартам и правилам риска/выгоды, подход с позиций, определяемых как качественно, так и количественно". Стандарты и правила не достигают цели, если невозможно обеспечить их внедрение и соблюдение, а для этого требуются довольно дорогие технические средства и соответствующая экспертиза.

Серьезное внимание уделено бактериальному загрязнению питьевой воды и его возможным последствиям, определившим контроль за этими показателями задачей первоочередной важности (табл. 6).

Что касается рекомендуемых пределов для токсических веществ, присутствующих в питьевой воде, то риск для здоровья в отличие от микробиологических загрязнений связан с неблагоприятным действием после продолжительных периодов экспозиции. В связи с этим особый интерес для контроля представляют кумулятивные яды и канцерогены (табл. 7-10).

Необходимость введения в каждой стране стандартов для контроля неорганических и органических загрязнителей питьевой воды часто определяется особенностями землепользования в водном бассейне, характером водисточника (поверхностные и подземные воды) и наличием в них токсичных загрязнителей промышленного происхождения, то есть необходимо принимать во внимание целый ряд различных местных географических, социально-экономических, промышленных факторов, а также факторов, связанных с питанием населения. Все это может обуславливать значительное отклонение национальных стандартов от рекомендуемых величин.

В [2] подчеркнуто, что нет единых стандартов, удовлетворяющих все нации, однако на примере ряда стран существует замечательная согласованность в отношении уровней тех загрязнителей питьевой воды, которые должны быть регулируемыми (табл. 11-12).

Микробиологические и биологические показатели качества питьевой воды [15].

Организмы	Рекомендуемая величина	Замечания
1	2	3
I. Микробиологические показатели (число микроорганизмов в 100 мл)		
А. Централизованное водоснабжение		
А1. Очищенная вода, поступающая в распределительную систему		
Фекальные колиформы	0	Мутность <1 НЕМ; при обеззараживании хлором желательное значение рН <8,0; свободный остаточный хлор 0,2-0,5 мг/л после 30 мин (минимально) контакта
Колиформные микроорганизмы	0	
А2. Неочищенная вода, поступающая в распределительную систему		
Фекальные колиформы	0	Для 98% проб, исследуемых в течение года в крупных системах, когда анализируется достаточное число проб В единичных, но не последовательно взятых пробах
Колиформные микроорганизмы	0	
Колиформные микроорганизмы	3	
А3. Вода в распределительной системе		
Фекальные колиформы	0	Для 95% проб, исследуемых в течение года, в крупных системах, когда анализируется достаточное число проб В единичных, но не последовательно взятых пробах
Колиформные микроорганизмы	0	
Колиформные микроорганизмы	3	
Б. Децентрализованное водоснабжение		
Фекальные колиформы	0	Не должно наблюдаться повторно, если это отмечается часто и санитарное состояние не может быть улучшено, необходимо найти другой источник
Колиформные микроорганизмы	10	
В. Питьевая вода в бутылках		
Фекальные колиформы	0	Источник не должен подвергаться фекальному загрязнению
Колиформные микроорганизмы	0	

1	2	3
Г. Водоснабжение в чрезвычайных обстоятельствах		
Фекальные колиформы	0	Следует рекомендовать населению кипятить воду в случае невозможности соблюдения рекомендуемых требований
Колиформные микроорганизмы		
Энтеровирусы		Рекомендуемые величины не установлены
II. Биологические показатели		
Простейшие (патогенные)		Рекомендуемые величины не установлены
Гельминты (патогенные)		То же
Свободноживущие организмы (водоросли и др.)		

Таблица 7

Неорганические компоненты, имеющие значение для здоровья человека, мг/л [15]

Компоненты	Рекомендуемая величина	Замечания
Мышьяк	0,05	
Асбест	Рекомендуемая величина не установлена	
Барий	" "	
Бериллий	" "	
Кадмий	0,005	
Хром	0,05	
Цианиды	0,1	
Фтор	1,5	Естественно содержащийся или намеренно добавляемый; местные или климатические условия могут вызвать необходимость изменения показаний
Жесткость	Рекомендуемая величина с учетом влияния на здоровье не установлена	
Свинец	0,05	
Ртуть	0,001	
Никель	Рекомендуемая величина не установлена	
Нитраты	10	
Нитриты	Рекомендуемая величина не установлена	
Селен	0,01	
Серебро	Рекомендуемая величина не установлена	
Натрий	" "	

Органические компоненты, имеющие значение для здоровья человека, мкг/л [15]

Компонент	Рекомендуемая величина	Замечания
Альдрин и дильдрин	0,03	
Бензол	10 ^{a)}	
Бенз(а)пирен	0,01 ^{a)}	
Четыреххлористый углерод	3 ^{a)}	Ориентировочная рекомендуемая величина
Хлордан	0,3	
Хлорбензолы		Предельная величина с учетом влияния на здоровье не установлена; пороговая концентрация по запаху между 0,1 и 3 мкг/л
Хлороформ	30 ^{a)}	Контроль за содержанием СНСl ₃ не должен влиять на эффективность обеззараживания воды
Хлорфенолы		Рекомендуемая величина с учетом влияния на здоровье не установлена; пороговая концентрация по запаху 0,1 мкг/л
2,4-Д	100 ^{b)}	
ДДТ	1	
1,2-дихлорэтан	10 ^{a)}	
1,1-дихлорэтилен	0,3 ^{a)}	
Гептахлор и гептахлорэпоксид	0,1	
Гексахлорбензол	0,01 ^{a)}	
Линдан	3	
Метоксиклор	30	
Пентахлорфенол	10 ^{a)}	
Тетрахлорэтилен	10 ^{a)}	Ориентировочная рекомендуемая величина ^{b)}
Трихлорэтилен	30 ^{a)}	Ориентировочная рекомендуемая величина ^{b)}
2,4,6-трихлорфенол	10 ^{a,b)}	Пороговая концентрация по запаху 0,1 мкг/л
Тригалометаны		Рекомендуемая величина не установлена (см. хлороформ)

Примечания: а) эти рекомендуемые величины были рассчитаны на основании консервативной токсической математической модели, которая не может быть проверена экспериментально, и поэтому устанавливаемые уровни должны оцениваться иначе. Факторы неопределенности могут достигать двух порядков величин (т. е. от 0,1 до 10 раз);

б) когда данные о канцерогенном действии не согласовывались с рекомендуемой величиной, а присутствие этих веществ в питьевой воде считалось важным и требующим ограничения, устанавливались ориентировочные рекомендуемые величины с учетом данных о влиянии на здоровье;

в) может обнаруживаться по вкусу и запаху при низких концентрациях

Радиоактивные компоненты, Бк/л [15]

Показатель	Рекомендуемая величина	Замечания
Общая альфа - радиоактивность	0,1	В случае превышения может возникнуть необходимость в более полном анализе радионуклидов Более высокие уровни не обязательно означают, что вода непригодна для потребления
Общая бета - радиоактивность	1	

Таблица 10

Эстетические показатели воды, мг/л [15]

Компонент	Рекомендуемая величина	Замечания
Алюминий	0,2	Рекомендуемая величина не установлена. Эти вещества могут влиять на привкус и запах воды
Хлориды	250	
Хлорбензолы и хлорфенолы		
Цветность, ЕИЦ	15	Рекомендуемая величина не установлена, не должно быть пенообразования, а также посторонних привкусов и запахов
Медь	1,0	
Детергенты		
Жесткость (по CaCO ₃)	500	Не должен обнаруживаться потребителями
Сероводород		
Железо	0,3	Рекомендуемая величина не установлена
Марганец	0,1	
Растворенный кислород		
pH	6,5-8,5	
Натрий	200	
Общая минерализация	1000	
Сульфаты	400	
Привкус и запах		
Температура		
Мутность, НЕМ	5	
Цинк	5,0	Не должны обнаруживаться большинством потребителей Рекомендуемая величина не установлена Желательно <1 для обеспечения эффективности обеззараживания

Сравнение уровней некоторых приоритетных загрязнителей
питьевой воды в США, Канаде, европейских странах
и данных ВОЗ, мг/л [2]

Компонент или показатель	США Максимальный уровень загрязнения ^{а)}	Канада Максимально допустимый предел ^{б)}	Европейские страны Допустимая концентрация ^{б)}	ВОЗ Рекомендуемый уровень
Неорганические загрязнители				
мышьяк	0,05	0,05	0,05	0,05
барий	1,0	1,0	0,1	
кадмий	0,01	0,005	0,005	0,005
хром	0,05	0,05	0,05	0,05
фтор	4,0	1,5	NS ^{в)}	1,5
свинец	0,05	0,05	0,05	0,05
ртуть	0,002	0,001	0,001	0,001
нитраты	10,0	10,0	50	10,0
селен	0,01	0,01	0,01	0,01
серебро	0,05	0,05	0,01	NS
Микробиологические показатели				
колиформные микроорганизмы /100 мл	< 1	10	0	0
мутность, НЕМ	1 - 5	5,0	0 - 4	< 1
Органические загрязнители				
2,4-Д	0,1	0,1	NS	0,001
эндрин	0,0002	0,0002	NS	NS
линдан	0,0004	0,0004	NS	NS
метоксихлор	0,1	0,1	NS	0,001
пестициды (общие)	НС	0,1	0,005	NS
токсафен	0,005	0,005	NS	NS
2,4,5-ТР (силвекс)	0,01	0,01	NS	NS
тригалометаны	0,10	0,35	0,001	0,03 (только СНС1 ₃)
Радионуклиды				
бета-радиоактивность	4 мБэр	NS	NS	1,0 Бк/л ^{г)}
альфа-радиоактивность	15 пКи/л ^{д)}	NS	NS	0,1 Бк/л
²²⁶ Ra и ²²⁸ Ra	5 пКи/л	1 Бк/л	NS	NS
Летучие органические загрязнители				
бензол	0,005	NS	NS	0,01
четырехлористый углерод	0,005	NS	NS	0,003
1,1-дихлорэтилен	0,007	NS	NS	0,003
1,2-дихлорэтан	0,005	NS	NS	0,01
n-дихлорбензол	0,075	NS	NS	
1,1,1-трихлорэтан	0,2	NS	NS	
трихлорэтилен	0,005	NS	NS	0,03

Примечания: а) норматив обязательный к исполнению; б) норматив не обязательный к исполнению; в) NS - нет стандарта; г) Беккерель на литр; д) пКи/л = 10⁻¹² Кири на литр.

Сравнение вторичных регулируемых показателей качества питьевой воды США, Канады, европейских стандартов и данных ВОЗ [2]

Компонент или показатель	США Максимальный уровень загрязнения	Канада Максимально допустимый предел	Европейские стандарты Рекомендуемый уровень	Максимально допустимая концентрация	ВОЗ Рекомендуемый уровень
Хлориды	250 мг/л	250 мг/л	25 мг/л	NS**	250 мг/л
Цвет	15 ЕМЦ	15 ЕМЦ	1 мг Pt-Co/л	20 мг Pt-Co/л	15 ЕМЦ
Медь	1 мг/л	1,0 мг/л	100 мкг при обработке растений	NS	1,0 мг/л
Коррозионность	Некоррозионная				
Фтор	2 мг/л	1,5 мг/л		Вода не должна быть агрессивной	1,5 мг/л
Детергенты	0,5 мг/л				
Железо	0,3 мг/л	0,3 мг/л	50 мкг/л	300 мкг/л	0,3 мг/л
Марганец	0,05 мг/л	0,05 мг/л	20 мкг/л	50 мкг/л	0,1 мг/л
Запах	3		0	2 при 12° С	
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	NS	6,5-8,5
Сульфаты	250 мг/л	500 мг/л	25 мг/л	NS	400 мг/л
Общие растворенные соли	500 мг/л	500 мг/л	NS	NS	1000 мг/л
Цинк	5 мг/л	5 мг/л	100 мкг при обработке растений	NS	5,0 мг/л

** Не обязательны к исполнению
NS - нет стандарта

1.5. Россия

В нашей стране химический и бактериальный состав питьевой воды регламентируется Государственным стандартом 2874-82 "Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством", установленном Госкомитетом СССР по стандартам с 01.01.85 г. (срок действия до 01.01.95 г.) [20].

ГОСТ распространяется на питьевую воду, подаваемую централизованными системами хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также централизованными системами водоснабжения, подающими воду одновременно для хозяйственно-питьевых и технических целей, и устанавливает гигиенические требования и контроль за качеством питьевой воды.

Стандарт не распространяется на воду при нецентрализованном использовании местных источников без разводящей сети труб, несоблюдение стандарта преследуется по закону.

По данным [21], в нашей стране 97% населения - 2200 городов и - 4000 поселков обслуживается централизованной системой водоснабжения, из них 80% пользуются водопроводом в домах, остальные из уличных колонок и колодцев. В сельской местности централизованным водоснабжением обеспечены лишь 40% населения, главным образом в райцентрах и крупных населенных пунктах. Предприятия коммунального водоснабжения поставляют 80% питьевой воды, остальное количество - различные ведомства.

Как и в других странах приоритетными гигиеническими требованиями, предъявляемыми к питьевой воде, являются микробиологические, определяемые общим числом микроорганизмов и числом бактерий группы кишечных палочек в определенном объеме воды (табл. 13).

Т а б л и ц а 13

Микробиологические показатели питьевой воды [20]

Показатели	Норматив	Метод испытания
Число микроорганизмов в 1 мм ³ воды, не более	100	По ГОСТ 18963-73
Число бактерий группы кишечных палочек в 1 л воды (коли-индекс), не более	3	То же

В соответствии с требованиями ГОСТа 2874-82 концентрации химических веществ, встречающихся в природных водах или добавляемых к воде в процессе ее обработки, не должны превышать нормативов, указанных в табл. 14.

Нормативы химических веществ в питьевой воде [20]

Химическое вещество	Норматив, мг/л, не более
Алюминий остаточный	0,5
Бериллий	0,0002
Молибден	0,25
Мышьяк	0,05
Нитраты	45,0
Полиакриламид остаточный,	2,0
Свинец	0,03
Селен	0,001
Стронций	7,0
Фтор для климатических районов:	
I и II	1,5
III	1,2
IV	0,7
Железо	0,3
Марганец	0,1
Медь	1,0
Полифосфаты остаточные	3,5
Сульфаты	500
Хлориды	350
Цинк	5,0
Сухой остаток	1000
Водородный показатель	6,0-9,0
Жесткость общая, мг-экв., не более	7,0

Органолептические показатели питьевой воды должны соответствовать нормативам, представленным в табл. 15.

Органолептические свойства воды [20]

Показатель	Норматив, не более
Запах при 20°C и при нагревании до 60°C, баллы	2
Вкус и привкус при 20°C, баллы	2
Цветность, градусы	20
Мутность по стандартной шкале, мг/л	1,5

Примечание. По согласованию с санитарно-эпидемиологической службой допускается увеличение цветности до 35; мутности в паводковый период до 2 мг/л.

При обеззараживании воды хлором содержание остаточного хлора в воде после резервуаров чистой воды должно быть в пределах, указанных в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

Содержание остаточного хлора в питьевой воде [20]

Хлор остаточный	Концентрация остаточного хлора, мг/л	Необходимое время контакта хлора с водой, мин, не менее
Свободный	0,3 - 0,5	30
Связанный	0,8 - 1,2	60

При озонировании концентрация остаточного озона после камеры смешения должна быть в пределах 0,1 - 0,3 мг/л, при обеспечении времени контакта не менее 12 мин.

В основу современного гигиенического нормирования вредных веществ положена разработка их предельно допустимых концентраций - ПДК.

Согласно современным представлениям, гигиеническая ПДК вещества в воде водных объектов - это максимальная концентрация, которая не оказывает прямого или опосредованного (выявляемого современными методами исследований) влияния на состояние здоровья настоящего и последующих поколений при воздействии на организм человека в течение всей жизни и не ухудшает гигиенические условия водопользования населения [22]

В работах [23, 24] представлены предельно допустимые концентрации и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных органических и неорганических веществ в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ПДК и ОБУВ являются элементами водно-санитарного законодательства и используются органами Государственного контроля, осуществляющими наблюдение за уровнем загрязнения воды и изменением состояния водных объектов под влиянием хозяйственной деятельности человека.

Глава 2. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

По данным ВОЗ [15], из 750 идентифицированных химических загрязнителей питьевой воды 600 - органические соединения, которые в работе [25] сгруппированы следующим образом:

природные органические вещества, включающие гуминовые соединения, микробные экссудаты и другие растворенные в воде продукты жизнедеятельности животных и растений;

- синтетические загрязнения, включающие пестициды, диоксины и другие вещества, производимые промышленностью;

- соединения, добавляемые или образующиеся в процессе обработки воды

Названные группы логично обозначают и пути попадания органических загрязнителей в питьевую воду.

Как отмечено в [15], "есть основания предполагать, что эти 600 веществ представляют лишь небольшую часть общего органического материала, присутствующего в питьевой воде". И действительно, прогресс, достигнутый в совершенствовании аналитических методов, позволил в последнее время идентифицировать и занести в память компьютеров около 3000 органических загрязнителей, обнаруженных в подземных, поверхностных водах и питьевой воде [26].

На рис. 1 [27] изображены некоторые пути поступления и возможные превращения загрязнителей в поверхностных водах. Загрязнение подземных источников водоснабжения происходит в основном через почву. Так, накопление в почве целенаправленно внесенных хлорорганических пестицидов приводит к постепенному проникновению их в грунтовые воды подземных питьевых источников. По данным работы [28], треть артезианских скважин для питьевого водоснабжения США была закрыта по этой причине.

Развитие методов обнаружения загрязнителей воды одновременно ставит проблему их токсикологической оценки (см. примеры в табл. 17).

При выборе органических веществ, требующих детальной оценки, были использованы следующие критерии:

- хорошо обоснованные данные о том, что вещество может вызвать острое или хроническое заболевание;
- вещество встречается в воде в значительных концентрациях;
- вещество относительно часто обнаруживается в питьевой воде;

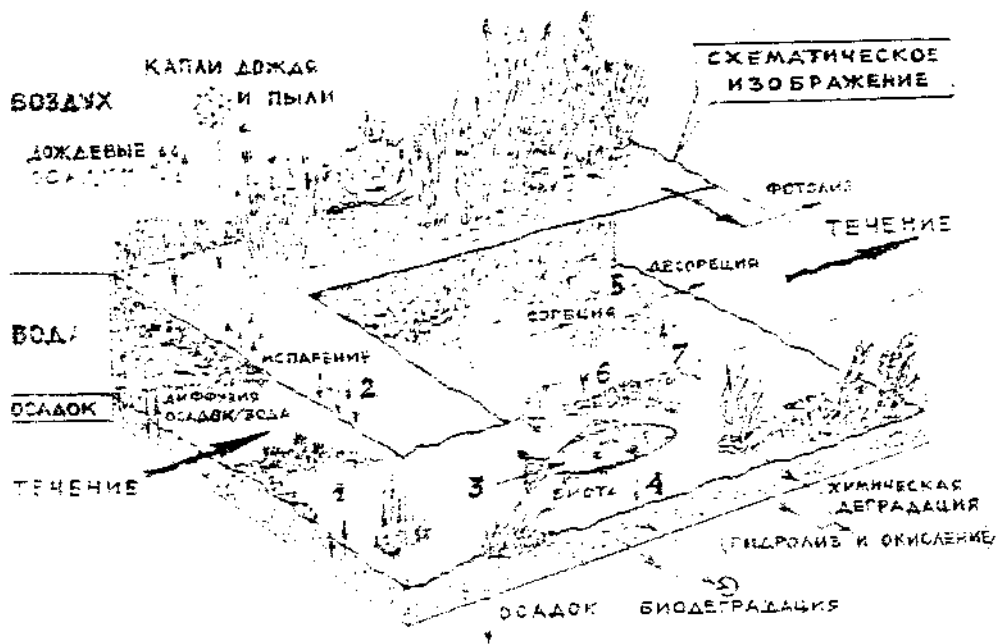


Рис. 1. Пути поступления химических веществ в поверхностные водотоки водоснабжения [27]

Группы органических соединений, способных оказывать влияние
на здоровье населения [15]

Загрязняющее вещество	Требуется подробная оценка	Не требуется дальнейших действий ^{а)}
Вещества, загрязняющие источники водоснабжения		
Гуминовые вещества		+
Хлорированные алканы и алкены	+	
Нитрозамины		+
Полициклические ароматические углеводороды ^{б)}	+	
Цитрилукусная кислота (ИТК)		+
Фенолы	+	
Синтетические детергенты		+
Пестициды ^{б)}	+	
Полихлорированные бифенилы (ПХБ)		+
Эфиры фталевой кислоты		+
Нефтяные масла, включая бензин		+
Хлорбензолы	+	
Хлорированные фенолы	+	
Бензол и алкилароматические соединения	+	
Четыреххлористый углерод	+	
Вещества, поступающие в процессе очистки		
Четыреххлористый углерод	+	
Акриламид		+
Тригалометаны	+	
Вещества, поступающие в процессе распределения		
Мономерный винилхлорид	+	
ПАУ	+	

Примечания: а) вещества, не удовлетворяющие вышеперечисленным критериям (с. 26, 28);
б) упомянуты в Международных стандартах качества питьевой воды.

- доступность аналитических методов для целей мониторинга* и регулирования уровня содержания;

- данные о том, что концентрации вещества в воде можно регулировать.

Представленные в табл. 18 рекомендуемые величины для этих загрязнителей воды установлены на основании токсикологических данных и

* Международная организация по стандартизации (ISO) определяет "мониторинг" применительно к качеству воды как "Программируемый процесс отбора проб, измерения и последующей регистрации или сигнализации (или топ и другого) различных показателей качества воды, часто с целью оценки соответствия определенным задачам" (Draft International Standard ISO/DIS 6107/2 - Water Quality - Vocabulary. Part 2. 1980) [15].

данных о канцерогенности с учетом средней массы тела человека (70 кг) и среднесуточного потребления воды (2 л).

Таблица 18

Рекомендуемые величины для загрязняющих воду органических веществ, влияющих на здоровье, мкг/л [15]

Загрязняющее вещество	Рекомендуемая величина
Альдрин и дильдрин	0,03
Бензол	10
Бенз(а)пирен ^{а)}	0,01
Хлордан (сумма изомеров)	0,3
Хлороформ ^{а), г)}	30
2,4 - Д	100
ДДТ (сумма изомеров)	1
1,2 - дихлорэтан ^{а)}	10
1,1 - дихлорэтилен ^{а)}	0,3
Гептахлор и гептахлорэпоксид	0,1
Гексахлорбензол ^{а)}	0,01 ^{а)}
Линдан	3
Метоксиклор	30
Пентахлорфенол	10
2,4,6 - трихлорфенол ^{а), б)}	10

Примечания: а) рекомендуемые величины были рассчитаны с помощью консервативной гипотетической математической модели, которая не может быть проверена экспериментально, и, следовательно, они должны интерпретироваться иначе, чем остальные. Связанные с этим неопределенности достаточно существенны, и могут быть колебания около двух порядков величин (от 0,1 до 10 раз по отношению к указанному числу);

б) величина порога привкуса и запаха для этого соединения составляет 0,1 г/л;

в) рекомендуемый уровень получен по линейной многоэтапной экстраполяционной модели для риска развития рака: менее 1 на 100 000 при воздействии на протяжении всей жизни;

г) регулирование концентрации хлороформа не должно приводить к ухудшению микробиологического качества воды.

Для токсических веществ, эффект которых проявляется после превышения пороговой дозы^{*}, были использованы величины допустимого суточного потребления (ДСП), установленные ранее Объединенным комитетом ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам. При отсутствии данных по ДСП рекомендуемые величины рассчитывались с учетом "коэффициента запаса" к максимально действующей дозе, затем пропорциональная доза, относимая к питьевой воде, определялась как обратная функция от тенденции вещества к накоплению в пищевых цепочках. Например, для хлорированных пестицидов доля поступления с питьевой водой принима-

* "Порог вредного действия химических веществ определяется некоторыми токсикологами как минимальный уровень воздействия или доза, которая вызывает биологические изменения, выходящие за пределы гомеостатической адаптации. Истинную гомеостатическую адаптацию следует тщательно дифференцировать от патологических процессов" [29].

лась до 1% от ДСП, для других веществ, обладающих меньшей способностью к накоплению в организме, - большая доля.

В "Руководстве" [15] отмечено, что рекомендуемые величины имеют тенденцию к погрешности в сторону излишней осторожности, что связано с недостаточностью данных и неопределенностями при их интерпретации. Кроме того, будучи рекомендациями, данные о допустимых уровнях загрязняющих веществ призваны стать основой для разработки национальных стандартов. Таким образом, рекомендуемые величины свидетельствуют о переносимых концентрациях, но не служат регламентирующими цифрами, определяющими качество воды.

Среди многих органических загрязнителей питьевой воды внимание гигиенистов особенно привлекают те соединения, которые являются канцерогенными, обладают гонадотоксическими, эмбриотоксическими, аллергенными свойствами. Это, в основном антропогенные загрязнители: хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, пестициды, диоксины. При этом следует отметить, что химические загрязнители в воде способны претерпевать под воздействием комплекса физико-химических и биологических факторов различные химические превращения, приводящие как к полному их распаду, так и к частичной трансформации. Результатом этих процессов может быть не только снижение неблагоприятного действия органических загрязнителей на качество воды, но порой его усиление. Например, более токсичные продукты могут появляться при распаде и трансформации некоторых пестицидов (хлорофоса, малатиона, 2,4-Д), полихлорированных бифенилов, детергентов, фенолов и других соединений.

При исследовании токсичности загрязнителей питьевой воды гигиенисты разрабатывают для них пороговые нормы - минимальные эффективные величины, а также подпороговые - максимально недействующие концентрации.

Как отмечено в работе [30], при обосновании ПДК вредного вещества в воде соблюдается принцип лимитирующего показателя вредности, т.е. за ПДК принимается наименьшая из определяемых концентрация (с учетом определенных критериев вредности). Установленные таким образом ПДК, по мнению гигиенистов, являются величинами, воздействие на уровне которых вызывает изменения, находящиеся в пределах физиологических колебаний и поэтому неопасные для организма человека.

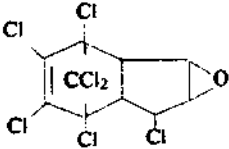
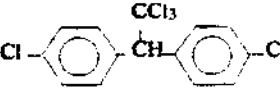
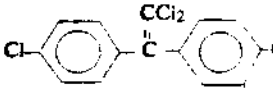
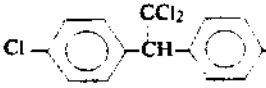
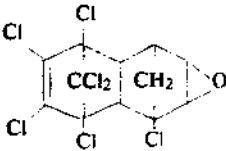
Рассмотрим гигиенические критерии и сопутствующую информацию об опасных для здоровья органических загрязнителях питьевой воды.

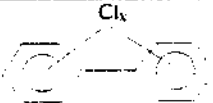
2.1. Пестициды и полихлорированные бифенилы

Среди масштабно применяемых во всем мире пестицидов разнообразного строения персистентные хлорорганические пестициды (ХОП) - ДДТ, гексахлорциклопексан (ГХЦП), полихлоркамфен и другие (табл. 19), а также поступающие в окружающую среду в виде технологических отходов

Физико-химические параметры некоторых ХОП и ПХБ [31]

Химическое название (синоним)	Структурная формула	Брутто-формула Молекулярная масса	tпл., °С	tкип., °С	P, г/см ³	P нас. п. 120°С, мм рт.ст.	Растворимость, мг/дм ³	
							в воде (20°С)	в орган. растворителях
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (смесь изомеров ГХЦГ гексахлоран)		C ₆ H ₆ Cl ₆ 290,8	90-309	-	-	-	0,5-1	(11-43) · 10 ⁴ спирт, бензол, ацетон
γ-ГХЦГ (линдан)		-	112,9	-	-	9,4 · 10 ⁻⁵ 1,3 · 10 ⁴ (30°С)	1	-
1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4-5,8-ди(онзо-метилен)-бицикло-4,4,0/-декадиен-2,6 (альдрин)		C ₁₂ H ₈ Cl ₆ 364,9	104	-	46	6 · 10 ⁻² (25°С)	0,1 (25°С)	(50-1800) · 10 ² спирт, ацетон, бензин
1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндо-метилен-бицикло/4,3,0/-нонадиен-1,5 (гептахлор)		C ₁₀ H ₅ Cl ₇ 373,3	95-96	135-145 1 мм рт.ст.	1,6 (90°С)	3 · 10 ⁻⁴ (25°С)	0,1	(45-189) · 10 ³ спирт, циклогексан

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-2,3-эпоксн-4,7-эндо-159-160метилебцикло-/4,3,0/нонен-5 (гептахлорэпоксид)		$C_{10}H_5OCl_7$ 389,3	83-85 или 159-160	-	-	-	0,01	(45-189) · 10 ³ спирт, цикло- гексан
1,1-ди (4'-хлорфенил)-2,2-трихлорэтан (п.п'-ДТТ)		$C_{14}H_9Cl_5$ 345,5	108,5- 109	185-187 1 мм рт. ст.	1,56	$1,9 \cdot 10^{-7}$	0,001	(22-890) · 10 ³ спирт, ацетон, бензол
1,1-ди (4'-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен (п.п'-ДДЭ, п.п'-ДДЕ)		$C_{14}H_8Cl_4$ 318	89	-	-	-	0,005	-
1,1-ди (4'-хлорфенил) 2,2-дихлорэтан (п.п'ДДД, ТДЭ)		$C_{14}H_{10}Cl_4$ 320	112	-	-	-	0,002	-
1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-эпоксн-1,4,5,8-ди (эндометиле) бицикло-/4,4,0/-децен-2 (дильдрин)		$C_{12}H_8OCl_6$ 380,9	176-177	-	1,54	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,01 -0,02	(45-189) · 10 ³ спирт, цикло- гексан

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полихлорбифенилы (ПХБ)		$C_{12}H_{10}Cl_x$ $X = 1-10$						
Арохлор 1221		$X = 1...2$ 192	1	275-320	1,18- 1,19	$1 \cdot 10^{-2}$	3,5-5	-
Арохлор 1232		$X = 1...3$ 221	-32	290-325	1,27- 1,28	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	1,5-2	-
Арохлор 1242		$X = 2...4$ 261	-19	325-366	1,38- 1,39	$(4-9) \cdot 10^{-4}$	0,2-0,7	-
Арохлор 1248		$X = 3...5$ 288	-7	340-375	1,41- 1,42	$(5-8) \cdot 10^{-4}$	0,05-0,01	-
Арохлор 1254		$X = 4...6$ 327	10	365-390	1,5- 1,51	$(0,18-7,7) \cdot 10^{-5}$	0,01- 0,07	-
Арохлор 1260		$X = 5...7$ 372	31	385-420	1,56- 1,57	$(0,1-4) \cdot 10^{-5}$	0,003- 0,025	-
Арохлор 1262		$X = 6...8$ 389	-	395-425	1,57 1,58	-	-	-
Арохлор 1268		$X = 8...10$ 423	-	435-450	1,8 1,81	-	-	-

полухлорированные бифенилы (ПХБ) из-за своей стабильности, способности к биоаккумуляции и токсичности представляют серьезную опасность для экосистем. Попадая в организм животных и человека с пищевыми продуктами и питьевой водой, они вызывают не только острые интоксикации, но и отдаленные эффекты - рост аллергических и онкологических заболеваний. Исследования распределения загрязняющих окружающую среду ксенобиотиков, их миграции и трансформации в биосфере показывают, что эти вещества находятся в постоянном движении, переходя из одной сферы в другую. В табл. 20 приведена сводка литературных оценок и результатов измерений пределов концентрации ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в различных объектах и биоте. Отметим, что довольно трудно разделить долю ксенобиотиков, попадающих в организм человека с пищей и водой.

Т а б л и ц а 20

Содержание ПХБ, ДДТ, ГХЦГ в объектах природной среды
и в организме человека [32]

Объект исследования	Концентрация		
	ПХБ	ДДТ	ГХЦГ
Атмосферный воздух, нг/м³			
Город	5,0	-	1-5
Сельские районы	0,5	0,5-2,0	-
Над океаном	0,05	0,02-0,2	0,1-2,0
Антарктида	0,05	0,01-0,1	0,05-0,1
Атмосферные осадки, нг/л			
Над сушией	10-100	10-200	10-100
Над океаном		1,0-13	1,0-19
Антарктида		0,2-9	4-10
Гидросфера, нг/л			
Поверхностные воды суши	1-10	10-50	20-50
Моря, океаны	0,2-9	0,13-0,01	0,3-7,3
Океан у Антарктиды	0,2-100	0,05-0,2	0,3-0,8
Донные отложения		0,5-200	
Почва, мкг/кг			
Заповедники вдали от с.-х. районов		6-8	2-10
Заповедники	2-20	5-20	5-20
Наземная биота, мкг/кг			
Растения	2-40	1-50	3-20
Дикие животные	20-400	10-100	5-100
Водная биота, мкг/кг			
Зоопланктон	10-150	0,5-60	2-30
Рыба пресноводных водоемов	10-300	10-200	10-50
Рыба морей и океанов	10-100	1-100	1-20
Морские млекопитающие (подкожный жир)	100-10000	80-5000	20-200
Человек,			
тело (жир), мкг/кг	350	750	

Анализ данных, опубликованных за последние годы, показывает, что загрязнение источников водоснабжения (поверхностных и грунтовых вод) и далее питьевой воды такими веществами, как ХОП и ПХБ, уделяется серьезное внимание во всем мире. Например, Институт здравоохранения и охраны окружающей среды в Нидерландах, проводивший в течение 25 лет полевые наблюдения за качеством подземных вод в сельскохозяйственных районах, установил превышение допустимых норм хлорорганических пестицидов и их метаболитов в подземных водах [33].

В ФРГ, где ежегодно применяется 30 тыс. т химических средств защиты растений, из которых 62% - гербициды, 24% - фунгициды и 7% - инсектициды, концентрация данных химикатов в грунтовых водах достигает нано- (10^{-9} г) и микрограммовых (10^{-6} г) количеств в литре [34, 35]. Общее содержание хлорорганических соединений в природных источниках Финляндии, оцененное путем выделения их сорбцией на активированном угле, составляет обычно менее 15 мг/л, а в загрязненных источниках оно достигает 100-500 мг/л [36]. Серьезные загрязнения поверхностных вод, рыбы, птиц, дождевых отложений ХОП и ПХБ отмечены в Югославии [37].

Аналогичные примеры можно привести по всем промышленно развитым странам, которые, зафиксировав неблагоприятный факт загрязнения источников водоснабжения, намечают программу исследований и обеспечения нейтрализации или ликвидации подобного воздействия на окружающую среду.

Данные табл. 20 показывают, что повсеместное загрязнение природной среды, и в частности воды, неизбежно приводит по цепочкам: вода - питьевая вода - человек, вода - рыбы - человек, вода - осадки - дачные отложения - культурные растения - человек (см. также рис. 1) к накоплению токсиантов в организме человека с последующим неблагоприятным воздействием на него.

Вредное действие пестицидов (как и других органических токсиантов) на здоровье человека может быть разнообразным. Условно принято различать острые, подострые, хронические отравления, а также патологические проявления, обозначаемые как отдаленные последствия.

В настоящее время рекомендуемые величины предельного содержания в питьевой воде (а также источниках водоснабжения) установлены для тех пестицидов (см. табл. 18), которые удовлетворяют критериям, приведенным на с. 26 и с. 28 данной главы. Естественно, это весьма малый перечень неиспользуемых в сельском хозяйстве веществ. Но в каждом регионе в соответствии с применяемыми химикатами данного назначения при обнаружении их в водах, должен проводиться необходимый мониторинг и разрабатываться гигиенические пределы их содержания в конкретных объектах экосистемы.

Ниже представлены данные о некоторых пестицидах, обнаруживаемых в источниках водоснабжения и питьевой воде.

ДДТ - дихлордифенилтрихлорэтан. Промышленный продукт - смесь изомеров с преимущественным содержанием п,п'-ДДТ. Мало растворим в воде, стабилен при большинстве условий окружающей среды, устойчив к полному расщеплению почвенными микроорганизмами.

ДДТ в качестве высокоэффективного инсектицида широко применялся в течение многих лет (начиная с 1946 г.), что привело из-за его персистентности к загрязнению природной среды в глобальных масштабах. Об этом свидетельствуют данные обнаружения ДДТ в районах Арктики и Антарктиды (см. табл. 20).

По данным [31], до 1971 г. во всем мире было израсходовано около 2 млн. т ДДТ, за период с 1975 г. по 1985 г. - 3,5 млн. т. Повсеместное загрязнение природной среды привело к строгому ограничению (а затем и запрещению) его использования в развитых странах. Однако в ряде развивающихся стран ДДТ до сих пор применяют в сельском хозяйстве и для борьбы с переносчиками болезней.

Исследования показали, что концентрации ДДТ в дождевой воде обычно имеют одинаковый порядок величин ($1,8 \cdot 10^{-5}$ - $6,6 \cdot 10^{-5}$ мг/л) в сельскохозяйственных и несельскохозяйственных районах. Загрязнение поверхностных и подземных вод зависит от содержания ДДТ в дождевых водах, почве и от характера почвы. Результаты расчетов использования ДДТ, проведенных для периода до 2010 г., показывают [31], что будет продолжаться рост загрязненности почвы в фоновых районах (районах неприменения) и глубинных водах Мирового океана. При условии: развитые страны не используют ДДТ, а развивающиеся - сохраняют уровень потребления до 2000 г. - концентрации ДДТ в воздухе, осадках, а также загрязнение из атмосферы сократятся в среднем в 1,5 - 2 раза, в почвах фоновых районов - примерно на 10% за 10 лет. В этом случае увеличится содержание ДДТ в глубинных и полярных океанических водах. В целом концентрации ДДТ в поверхностных водах останутся на уровне 2000 г., снизится содержание ДДТ на 10% в Северной Атлантике, а возрастет (примерно на 10% в год) - в Индийском океане и Южной Атлантике. Таким образом, прогностические оценки подтверждают вывод о том, что загрязнение окружающей среды ДДТ еще долго будет носить глобальный характер.

В Руководстве [16] отмечено, что данных о циркуляции и судьбе ДДТ и его аналогов в окружающей среде в целом недостаточно.

В организм человека ДДТ попадает с загрязненными этим пестицидом пищевыми продуктами растительного и животного происхождения и питьевой водой. Суточное потребление ДДТ с пищей может составить до 0,286 мг на человека, а с питьевой водой - зависит от его концентрации. Учитывая, что "современные методы не обеспечивают достаточной степени очистки водопроводной воды от ДДТ" [38], концентрация этого пестицида в питьевой воде зависит от таковой в источниках водоснабжения.

При поступлении через желудочно-кишечный тракт для человека токсическая доза составляет 10-15 мг/кг, для особо чувствительных лиц - 6, летальная доза - 70-85 мг/кг, ЛД₅₀ для мышей - 200 мг/кг, крыс - 300, кроликов 500 мг/кг. В хронических опытах на животных концентрация 0,05 мг/кг вызывала изменения гистофиза и подпочечников, действующая доза - 0,01 мг/кг [38].

ДДТ, попадая в организм небольшими дозами, практически полностью всасывается в желудочно-кишечном тракте. Уровни накопления в жировой ткани увеличиваются вначале быстро, затем стабилизируются до устойчивого состояния.

Основное влияние ДДТ оказывает на нервную систему, поражая как центральные, так и периферические ее отделы. Другая мишень - печень. В исследованиях на животных (мыши, крысы) при длительном скормливании ДДТ развивались изменения в печени от гипертрофии липосфер до образования узелков из пораженных клеток. Не обнаружены тератогенность и мутагенность ДДТ. В производственных условиях у рабочих, подвергавшихся воздействию ДДТ не менее 25 лет, не подтверждено предположений о канцерогенности нестильца. Несмотря на большое число эпидемиологических исследований, ВОЗ считает все же, что результатов недостаточно для того, чтобы оценить канцерогенность ДДТ для человека. Условная величина ДСП для человека, установленная в 1969 г., составляет 0,005 мг/кг массы тела.

2.1.2. Альтрин и дильдрин [15, 16]

Альтрин и дильдрин по химическому строению - родственные персистентные пестициды (см. табл. 19). Эти инсектициды так же, как ДДТ использовались для обработки почвы, зерна и других сельскохозяйственных культур. В настоящее время эти инсектициды применяются в основном для борьбы с термитами.

Исследования риска использования альтрина и дильдрина проводились многими группами ученых и отражены в материалах ВОЗ. Показано, что в атмосферном воздухе они обнаруживаются в очень низких концентрациях, в дождевых водах - от 5 до 48 нг/л, в поверхностных - от 0 до 0,1 мкг/л, а в питьевой воде от 1 до 2 нг/л (данные США) [15].

Альтрин легко превращается в дильдрин. Последний обладает кумулятивными свойствами, накапливается обычно в жировой ткани, печени, головном мозге и мышечных тканях млекопитающих, птиц, рыб. В жировой ткани населения (США, Великобритания и другие страны, данные 1961 - 1968 гг.) было обнаружено от 0,03 до 0,45 мг/кг дильдрина.

Метаболитами дильдрина в организме являются его оксипроизводные. В первую очередь дильдрин воздействует на центральную нервную систему. Мутагенность, тератогенность и канцерогенность не были подтверждены, хотя в материалах ВОЗ [17] и отмечено, что результатов эпидемиологических исследований для такой оценки недостаточно.

На основании токсикологических данных допустимая величина суточ-

ного потребления альдрина и дильдрина при раздельном или совместном воздействии составляет 0,0001 мг/кг массы тела, а рекомендуемая величина в питьевой воде - 0,03 мкг/л.

2.1.3. Хлордан [15, 16, 40]

Используемый на протяжении последних 30 лет в сельском хозяйстве хлордан - производное индена является инсектицидом широкого спектра действий.

Хотя пестицид достаточно устойчив при различных природных условиях, исследованиями было показано, что нет повсеместного загрязнения им атмосферного воздуха, поверхностных вод и почв. Хлордан обнаруживается лишь в некоторых пробах воздуха (концентрации 84 и 204 нг/м³), поверхностных и дождевых вод - 8 мкг/л.

Появившиеся сведения о потенциальной мутагенности хлордана для клеток человека и бактерий привели к снижению его производства и использования. При изучении токсичности на животных были доказаны его тератогенные, мутагенные и канцерогенные (за исключением мышей) свойства. На основании полученных данных о токсичности допустимое суточное поступление для человека установлено 0,001 мг/кг массы тела. На счет воды относят обычно 1% этого количества. Рассчитанный рекомендуемый уровень содержания хлордана в питьевой воде составляет около 0,3 мкг/л.

2.1.4. Гексахлорбензол [15, 16]

Загрязнение объектов окружающей среды гексахлорбензолом происходит не только потому, что этот персистентный фунгицид производится в промышленных масштабах, но и потому, что является побочным продуктом при промышленном производстве значительных количеств хлорированных растворителей. В связи с этим гексахлорбензол обнаруживают в атмосферном воздухе, особенно в промышленных районах, поверхностных водах и питьевой воде.

Несмотря на установленную низкую токсичность гексахлорбензола для большинства видов животных (> 1000 мг/кг массы тела), при продолжительном воздействии были отмечены биологические эффекты, выражающиеся в виде вялотекущей кожной порфирии - появление волдырей, эпидермолиза (в Турции - при употреблении хлеба, изготовленного из обработанного гексахлорбензолом зерна). Канцерогенность гексахлорбензол выявлена при исследованиях на хомячках, мышах, крысах. Продуктами метаболизма данного препарата являются пентахлорфенол, тетра-хлоргидрохинон и другие замещенные фенолы.

Расчетная рекомендуемая величина гексахлорбензола в питьевой воде составляет 0,01 мкг/л.

2.1.5. Гептахлор и гептахлордиоксид [16, 41]

Гептахлор (см. табл. 19) - инсектицид широкого спектра действий, используемый до настоящего времени для борьбы с термитами и обработки некоторых сельскохозяйственных культур.

Переносимый гептахлор со временем в почве, растениях, организме млекопитающих превращается в более токсичный диоксид, при этом оба соединения накапливаются в объектах окружающей среды и в организме многих видов животных.

Оба соединения обнаруживали в воде рек (США - средняя концентрация 0,0063 мкг/л), воздухе (около 0,5 мг/м³), пищевых продуктах животного происхождения (0,006-0,003 мг/кг).

На основании данных о токсичности (тератогенности, мутагенности, канцерогенности) гептахлора и его метаболита - диоксида, выявленных в эксперименте на мышах и клетках человека, установленная величина максимально допустимого суточного поступления этих соединений в организм человека соответствует 0,5 мкг/кг массы тела. Рекомендуемая величина гептахлора и диоксида, несмотря на недостаточность экспериментальных данных, принята равной 0,1 мкг/л.

2.1.6. Линдан [15,16]

Инсектицид широкого спектра действий - линдан (γ -ГХЦГ) в отличие от многих хлорированных пестицидов довольно хорошо растворим в воде (10 мг/л).

Линдан используется для обработки животных, строений, людей, одежды (против комаров и эктопаразитов), растений, семян, почвы. В связи с этим, а также из-за своей устойчивости линдан обнаруживается в атмосферном воздухе, поверхностных водах (например, в Германии - от 0,005 до 7,1 мкг/л), в очищенной питьевой воде (например, в США - 0,1 мкг/л), пищевых продуктах, чаще всего в молоке, молочных продуктах, яйцах.

Благодаря своей частичной растворимости в воде, линдан хорошо всасывается и проникает через мембраны в различные органы (например, через плаценту в организм плода), где обнаруживается с помощью радиоактивной метки. В то же время он достаточно быстро выводится из организма.

Воздействие линдана на организм проявлялось у человека возбуждением центральной нервной системы и в виде других побочных токсических эффектов при использовании препарата гексацида (1% линдана) для лечения чесотки. При профессиональном воздействии линдана у рабочих развивались симптомы, включавшие головные боли, головокружение, раздражение кожи век, слизистых оболочек дыхательных путей. Выявлены также случаи биохимического проявления гепатита. В процессе метаболизма линдана образуются менее токсичные продукты - хлорированные циклоксенол и фенилы. Линдан не вызывал тератогенных и мута-

генных эффектов в эксперименте на животных. Как отмечено в [15], канцерогенность линдана была доказана лишь на одном виде животных.

На основании этих данных было определено максимально допустимое суточное поступление линдана, равное 10 мкг/кг массы тела, при условии, что с питьевой водой будет поступать менее 1% от ДСП.

2.1.7. Метоксихлор [15,16]

Метоксихлор - 1,1'-(2,2,2-трихлорэтилден)-бис-(4-метоксифенол) - инсектицид, применяемый для обработки сельскохозяйственных культур и животных. Технический продукт - смесь орто- и параизомеров.

Метоксихлор нерастворим в воде, иногда определяется в поверхностных водах, питьевой воде и пищевых продуктах. Будучи мало токсичным, метоксихлор не обладает кумулятивными свойствами, достаточно легко метаболизируется печенью (в эксперименте на животных) и выводится из организма. В соответствии с тем, что не были обнаружены тератогенные, мутагенные и канцерогенные свойства данного инсектицида, установленное допустимое потребление для человека составляет 0,1 мг/кг массы тела. При этом максимальное суточное поступление для человека массой 70 кг будет составлять 7 мг. На счет воды относят 1%, из расчета потребления в сутки 2 л рекомендованная величина составит 30 мкг/д.

2.1.8. 2,4-Д [15, 16, 42]

2,4-Д - 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота - гербицид и регулятор роста растений. Промышленные препараты - соли и эфиры кислоты. Кислота достаточно устойчива, а соли и эфиры легко гидролизуются в воде. В связи с тем, что препарат 2,4-Д легко разрушается микроорганизмами, не происходит накопления его в почве и в воде.

При профессиональном воздействии 2,4-Д (производство и использование) возможны жалобы на утомляемость, головную боль, боли в печени, снижение аппетита. Не обнаружено канцерогенных свойств препарата.

2,4-Д а также и ее метаболиты - хлорфенолы могут быть в неочищенной и очищенной питьевой воде, хотя данные рутинных анализов питьевой воды и пищевых продуктов, проводимые в США Управлением по санитарному надзору, показали, что питьевая вода не является существенным источником воздействия 2,4-Д на человека вне районов применения этих пестицидов.

Следует учесть и то, что 2,4-Д и особенно продукт ее трансформации - дихлорфенол в концентрациях, превышающих 20 мкг/л, могут придавать загрязненной воде неприятный запах и вкус. Этот органолептический эффект снижает вероятность употребления высокозагрязненной воды. Именно из-за неприятного запаха и вкуса запрещалось использование централизованных систем водоснабжения, содержащих следовые количества 2,4-Д, и колодцев, загрязненных 2,4-Д.

Допустимое суточное потребление 2,4-Д установлено ВОЗ на уровне

0,3 мг/кг массы тела. Рекомендуемая величина в питьевой воде, основанная на данных по токсичности, составляет 0,1 мг/л. Отмечена, однако, индивидуальная чувствительность на препарат у некоторых людей, обнаруживающих в питьевой воде его концентрацию, равную 0,05 мг/л.

2.1.9. Полихлорированные бифенилы [31, 43]

Загрязнение окружающей среды ПХБ обусловлено главным образом промышленным производством этих соединений и использованием их в качестве диэлектрика в трансформаторах и крупных конденсаторах, системах теплопередачи и гидравлических устройствах, в рецептуре смазочных и охлаждающих масел, в качестве пластификаторов в красителях и для других целей.

Главным источником загрязнения окружающей среды, в том числе поверхностных и подземных вод, ПХБ являются свалки промышленных отходов.

В окружающей среде персистентные ПХБ распределяются подобно ДДТ. Так, попавшие в поверхностные воды ПХБ сорбируются на взвешенных в воде частицах, оседают на дно, где происходит их накопление. Часть ПХБ поглощаются гидробионтами, причем отмечено, что коэффициенты биоаккумуляции для ДДТ составляют 10^7 , а для ПХБ - 10^6 [44].

ПХБ устойчивы к гидролизу и биотрансформации в воде, но при фотолизе на солнечном свете ПХБ могут в процессе ряда последовательных реакций образовывать диоксины, гораздо более токсичные загрязнители по сравнению с ПХБ [45, 46].

В почву ПХБ могут попадать не только с отходами в индустриальных районах, но и при использовании осадочного ила, в качестве удобрений.

Попавшая в организм, ПХБ хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте, в легких, проникают через кожу и накапливаются в основном в жировой ткани. В большинстве проб жировой ткани содержание ПХБ составляет 1 мг/кг или менее, большие количества - до 700 мг/кг - обнаруживали в образцах жировой ткани людей, подвергавшихся профессиональному воздействию (содержание в крови соответственно - 0,3 и 200 мкг /100 мл).

ПХБ обладают низкой острой токсичностью, но, благодаря своим кумулятивным свойствам, накапливаются в печени, сначала приводя к ее увеличению, а затем и поражению.

Исследование токсикологических характеристик ПХБ продолжается, так как они входят в список соединений, подлежащих регламентированию.

2.2. Полициклические ароматические углеводороды

По данным [47, 48], примерно из 34 000 токсических соединений 2 330 обладает канцерогенным эффектом, причем среди нескольких классов этих органических соединений, наиболее характерным является класс

полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Это - большая группа органических соединений, состоящих из двух и более смежных ароматических и неароматических колец. Научные исследования, посвященные проблеме ПАУ в воде, в основном ограничиваются шестью соединениями, которые относительно легко определяются и могут служить индикаторами группы в целом. Это - флуорантен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, бенз(g,h,i)перилен и индено-(1,2,3,c,d)пирен [16, 49], хотя в воде часто обнаруживаются и другие представители данного класса - аценафтен, фенантрей, антрацен, пирен, бензаптрацен [49].

Современные водоемы и водотоки загрязнены этими органическими канцерогенами, которые, попадая в организм человека с водой и водными организмами (рыбой, ракообразными, водорослями), могут являться причиной онкологических заболеваний.

Источники образования ПАУ имеют антропогенное (техногенное), абногенное (вулканическая деятельность, месторождения полезных ископаемых) и биогенное (в процессе отмирания и разложения органических остатков) происхождение. Самые значительные техногенные источники ПАУ - промышленность и транспорт. Таким образом, ПАУ, являясь одним из глобальных экотоксикантов, обнаруживаются в животных и растительных тканях, осадках, почвах, воздухе, в различных водоемных системах водоснабжения [15, 16, 50-52]. Например, по данным [15], концентрации индикаторных ПАУ, обнаруженных в подземных водах, составили 10-50 нг/л, в относительно незагрязненных водах - 50-250 нг/л и более высокие уровни в речных водах, загрязненных стоками.

Качество питьевой воды (по загрязненности ПАУ) зависит от качества воды в источниках водоснабжения, хотя в некоторых случаях определенный вклад ПАУ в питьевую воду может быть внесен в системах водоснабжения, когда для покрытия трубопроводов используются каменноугольные смолы.

В европейских и международных стандартах питьевой воды [18, 19], предшествовавших "Руководству" [15, 16], был предложен предельный уровень для суммы индикаторных ПАУ в питьевой воде 0,2 мкг/л. Полученные в последующие годы данные о канцерогенности ПАУ привели к необходимости внести существенные коррективы.

Количество ПАУ, поступающих в организм человека вместе с пищевыми продуктами, воздухом и питьевой водой, в развитых странах оценивается в диапазоне 1-10 мг в год (доля бенз(a)пирена составляет 0,1-1,5 мг), доля ПАУ, поступающих с питьевой водой, соответствует 0,1-0,3% от их общего количества.

Канцерогенную активность некоторых ПАУ связывают с электронными характеристиками молекул, имеющих в своей структуре зоны повышенной электронной плотности, которые в организме легко элюцируются тканевыми оксидазами смешанных функций. Таким образом, ПАУ являются проканцерогенами, из которых при совокупности ряда факторов (концентрации фермента, зависящей от пола, возраста, условий обитания и т. д.) образуются истинные канцерогены [48, 53 и ссылки

оттуда]. Дальнейшая детоксикация эпоксидов и других кислородсодержащих производных ПАУ идет через синтез глюкуроновых, сульфатных и глютаминоновых конъюгатов. Выводятся из организма эти водорастворимые метаболиты обычным путем.

В работе [54] обобщены имеющиеся к середине 80-х гг. данные о мутагенности и канцерогенности 41 ПАУ. В табл. 21 представлены выборочные данные из этого ряда.

Следует отметить, что в организм ПАУ часто поступают с сопутствующими веществами-загрязнителями, что усиливает их канцерогенность. ВОЗ однако отмечает, что эти системы изучены недостаточно, также мало сведений об острой, подострой, хронической токсичности ПАУ и их терапевтических эффектах, наблюдаемых только при очень высоких дозах [17].

Т а б л и ц а 21

Данные о биологической активности некоторых ПАУ
[54 и ссылки оттуда]

Соединение	Мол. масса / Т плав., °С	Мутагенность /	Канцерогенность
Антрацен	276/264	+	++ / +
Бенз(в)флуорантен	252/168,3	++	+++ / +++
Бенз(к)флуорантен	252/165,4	++ / +	+++ / +++
Бенз(а)пирен	252/178,1	+++	++++
Дибенз(а,в)антрацен	278/266,6	++ / +	+++ / +++
Дибенз(а,с)пирен	302/244,4	++	+++ / +++
Дибенз(а,и)пирен	302/317	+++	++++

Примечания: + слабая активность; ++ умеренная; +++ сильная; ++++ очень сильная; через (/) обозначены данные, взятые из различных литературных источников.

Несмотря на относительно небольшую долю ПАУ, потребляемую с питьевой водой, эти вещества представляют опасность для организма. По данным ВОЗ, рекомендуемая величина для индикаторного ПАУ - бенз(а)пирена равна 0,01 мкг/л [15].

ВОЗ считает необходимым продолжение мониторинга ПАУ с целью определения для них фоновых уровней, причем выбор индикаторных соединений должен варьироваться для каждой конкретной ситуации. ВОЗ отмечает, что контроль за содержанием ПАУ в питьевой воде следует основывать на представлении о том, что незагрязненные подземные воды представляют фоновый уровень загрязнения, который не должен превышать.

Однако при всей своей целесообразности этот подход не применим ко всем ситуациям, а потому использование в необходимых случаях соответствующих методов очистки должно гарантировать достижение минимальных безопасных уровней ПАУ в питьевой воде.

2.3. Хлорбензолы [15, 16]

Хлорированные бензолы широко производятся и используются в химической промышленности и в сельском хозяйстве. Так, монохлорбензол применяется в производстве инсектицидов и фенолов; дихлорбензолы - в производстве красителей и других продуктов органического синтеза; трихлорбензол - в качестве растворителя и как инсектицид; тетрахлорбензол - в органическом синтезе. В связи с этим некоторые хлорбензолы обнаруживаются не только в поверхностных водах, но и питьевой воде. По данным ВОЗ [17], в подземных, поверхностных и питьевых водах монохлорбензолы встречаются в концентрациях до 10 мкг/л, дихлорбензолы - 10, трихлорбензол - 0,01-1 мкг/л. Отсутствие данных по другим соединениям свидетельствует о низкой их концентрации (ниже определяемого предела).

Для хлорбензола характерно раздражающее действие на системы дыхания и угнетение центральной нервной системы. Данные о мутагенности, канцерогенности, тератогенности отсутствуют. Пороговая концентрация монохлорбензола в воде по запаху составляет 30 мкг/л, что приближается к расчетным пределам влияния на здоровье. Рекомендуемая величина хлорбензола в питьевой воде составляет 10% от величины порога и соответствует 3 мкг/л.

Токсичность дихлорбензолов выявлена главным образом при профессиональном воздействии. Поражению подвергаются печень, кровь (костный мозг и иммунные компоненты), центральная нервная система, дыхательный тракт и наружные покровы. Симптомы общетоксического действия: утомляемость, слабость, потеря аппетита, снижение массы тела, тошнота, головные боли, недомогание. Данные о мутагенности и тератогенности отсутствуют или недостаточны [55], а имеющиеся - о канцерогенности - позволяют рассматривать эти соединения как предполагаемые канцерогены.

Как отмечено в [16], опубликованные величины для дихлорбензолов, не вызывающих отрицательных эффектов, колеблются от 0,001 до 13,4 мг/кг массы тела в сутки. В зависимости от того, какие величины взяты, могут быть получены разные результаты. Так, используя не вызывающую выявляемого отрицательного эффекта дозу 13,4 мг/кг, полученную в кратковременном исследовании на крысах, и коэффициент запаса 1000-10000, было рассчитано ориентировочное ДСП дихлорбензола (как 1,2-дихлорбензола, так и 1,4-дихлорбензола), равное 0,00134-0,0134 мг/кг массы тела. Для взрослого человека эта величина соответствует 0,1-1 мг/сутки. При отнесении 10% этой дозы на счет поступления с водой получают ориентировочную токсикологическую величину для питьевой воды - 5-50 мкг/л.

Следует отметить, что полученные расчетные токсикологические величины дихлорбензолов в питьевой воде превышают пороговые уровни по

запаху для дихлорбензолов. Для 1,2-изомера пороговая величина по запаху составляет приблизительно 3 мкг/л, а для 1,4-изомера - 1 мкг/л; 10% от этих величин рекомендованы как приемлемые для питьевой воды - 0,3 мкг/л (1,2-дихлорбензол) и 0,1 мкг/л (1,4-дихлорбензол).

Гексахлорбензол описан в разд. 2.1.4.

2.4. Хлорфенолы [15, 16, 56]

Хлорфенолы попадают в питьевую воду из-за загрязнения водосточников хлорированными фенольными пестицидами или промышленными выбросами, содержащими эти соединения, а также в процессе водоподготовки при хлорировании воды, содержащей фенолы или другие вещества-предшественники. Например, фенольные соединения всегда содержатся в сточных водах предприятий коксо- и нефтехимической промышленности, органического синтеза и других, где фенолы получают или используются в качестве основных и промежуточных продуктов, а также в качестве различных добавок и технологических жидкостей. Так, 2,4-дихлорфенол - промежуточный продукт в промышленном синтезе гербицида 2,4-Д, родственных ему биоцидов и пентахлорфенола, используемого в качестве консерванта древесины. 2,4,5-трихлорфенол - фунгицид, 2,4,6-трихлорфенол - антисептик, 2,3,4,6-тетрахлорфенол - инсектицид и консервант древесины.

Хлорфенолы имеют достаточно низкий порог привкуса и запаха (для соединений, обладающих запахом, он составляет 1 мкг/л), поэтому по органолептическим требованиям качества питьевой воды отдельные хлорфенолы и фенолы не должны присутствовать в питьевой воде в концентрациях выше 0,1 мкг/л. Как отмечено в [16], при отсутствии хлорирования некоторые фенолы органолептически допустимы в воде в концентрациях до 100 мкг/л. Однако, учитывая распространённость данного метода обеззараживания, следует предохранять водосточники от загрязнения фенолами, а при обнаружении их в воде использовать эффективные способы очистки воды от них до стадии хлорирования.

Данные о влиянии хлорфенолов на здоровье человека показывают, что 2,4,6-трихлорфенол, встречающийся в системах водоснабжения, в высоких дозах может повышать температуру, вызывать судороги, у животных (крыс) индуцировать лейкемию и образование лимфом. Показана мутагенность данного фенола для некоторых микроорганизмов, что предполагает наличие канцерогенных свойств.

Пентахлорфенол - широко используемый фунгицид и консервант древесины, встречающийся в связи с этим в поверхностных водах, также способен оказывать влияние на здоровье человека. Острое токсическое действие этого фенола на человека и животных сопровождается повышением температуры, учащением дыхания и, в конечном итоге, остановкой сердечной деятельности. В условиях производства воздействие пентахлорфенола приводит к поражению печени и почек. Канцерогенность пента-

хлорфенола не подтверждена ни в одном тесте на экспериментальных животных. В соответствии с имеющимися данными рассчитанные рекомендуемые величины для 2,4,6-трихлорфенола составляют 10 мкг/л (хотя по привкусу и запаху он может быть обнаружен при концентрации 0,1 мкг/л, а пентахлорфенол - 10 мкг/л) [16].

На основании результатов исследований токсикологических характеристик хлорфенолов определены гигиенические критерии (табл. 22).

Т а б л и ц а 22

Критерии для установления пределов для хлорированных фенолов, представляющих токсикологический интерес, мкг/л [16]

Соединения	Указания о максимальных уровнях в воде		Пороговая концентрация		Типичные для критериев уровни содержания, основанные на	
	использованная	питьевая	по запаху ^{a)}	по привкусу	токсичности	канцерогенности
Фенол	100	1	1000	100	3000	-
2-хлорфенол	10	1	1	1	-	-
4-хлорфенол	10	1	1	1	-	-
2,4-хлорфенол	10	10	1	1	3000	-
2,6-дихлорфенол	10	1	10	1	-	-
2,4,5-трихлорфенол	1	0,1	100	1	2600 ^{b)}	6)
2,4,6-трихлорфенол	1	1	100	1	-	12
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0,1	0,1	1000	1	-	-
Пентахлорфенол	10	1	1000	100	21	-

Примечания: ^{a)} приводимые в литературе пороговые величины существенно различны. Есть сообщения о величинах выше и ниже указанных;

^{b)} примесь к техническому 2,4,5-трихлорфенолу является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксином, обладающий другими токсикологическими характеристиками.

2.5. Бензол, алкилбензолы

Вырабатываемые из нефти или образующиеся в качестве побочных продуктов в производстве газа и кокса бензол и алкилбензолы широко используются в химической промышленности (производство продуктов для промышленного органического синтеза фенолов, ацетона, мономеров, присадок к автомобильному топливу, растворителей и т.д.). Промышленные выбросы этих летучих соединений обуславливают наличие их не только в атмосферном воздухе (концентрации в городском воздухе в пределах 100 мкг/м³), но и в поверхностных водах - до нескольких миллиграммов в литре. Бензол и алкилбензолы обнаруживаются и в подземных водах, уровни этих соединений в питьевой воде обычно не превышают 1 мкг/л.

Отмечено, что большая часть исследований токсичности этих со-

единений связана с ингаляционным воздействием. При этом выявлено, что острое воздействие бензола и толуола приводит к угнетению центральной нервной системы. Хроническое воздействие бензола ведет к изменению кровотоковых тканей в форме анемии или лейкопении. Прямая связь между воздействием бензола и возникающей лейкемией позволила Международному агентству по изучению рака классифицировать бензол как канцероген.

При исследовании мутагенной активности бензола и некоторых его алкилпроизводных (толуол, ксилол, этилбензол, псевдокумол, а также С1- и NO₂-производных) Е.Г. Фельд [55] показал, что только бензол и в значительно меньшей степени толуол обладают мутагенной активностью, причем минимально действующей для бензола является доза 40 мг/кг, толуола - 200 мг/кг. Алкильные заместители, нитрогруппы и атомы хлора способствуют снятию мутагенных свойств, что, по мнению автора, является результатом нестабильности образующихся из них метаболитов-эпоксидов.

По данным ВОЗ [15, 16], расчетная максимально допустимая концентрация бензола в воде соответствует 10 мкг/л, а малотоксичного толуола - 14,3 мг/л. Таким образом, установленные по мутагенному действию концентрации бензола и толуола (2 мг/л и 20 мг/л соответственно [55]) значительно превышают разрешенные допустимые концентрации этих соединений в воде.

2.6. Тригалометаны

Тригалометаны (ТГМ) - соединения с общей формулой CXH₃, где X - хлор, фтор, бром, йод или их сочетание. Обнаруживаемые наиболее часто в питьевой воде хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромформ являются в основном продуктами реакции органических загрязнителей воды и хлора (или случайно присутствующего иона брома), используемого для обеззараживания воды [57 - 60].

Необходимость обеззараживания воды хлором, наиболее легко контролируемым обеззараживающим агентом, связана с тем, что микробные загрязнители питьевой воды наносят неизмеримый ущерб здоровью населения, особенно в развивающихся странах.

Наличие в воде природных (фульвокислоты, гуминовые кислоты) и синтетических органических загрязнителей приводит в процессе обеззараживания воды хлором к появлению в воде альтернативных загрязнителей - тригалометанов и других хлорированных соединений [61 - 68].

Учитывая широкое распространение хлорирования питьевой воды, наиболее интенсивному изучению влияния на здоровье человека подвергается хлороформ, обнаруживаемый в питьевой воде чаще других ТГМ [69 - 72].

Ранее хлороформ использовался в качестве ингаляционного анестезирующего средства. Показано, что он угнетает центральную нервную

систему, влияет на функцию печени и почек. Поражение печени может наблюдаться через 2 - 5 суток после ингаляционного воздействия, а почек - через 24 - 48 ч [16].

Канцерогенность хлороформа были показана на животных. В эпидемиологических исследованиях (76 округов США) также было подтверждено появление различных форм рака в зависимости от его концентрации. Была выявлена корреляция между смертностью от рака мочевого пузыря, прямой кишки и уровнями содержания в питьевой воде ТГМ, хотя механизм канцерогенеза до сих пор не раскрыт.

Хлороформ оказывает несколько отрицательных эффектов на здоровье людей, но, как отметил Комитет питьевой воды Национальной академии наук США, наиболее серьезными и опасными эффектами воздействия ТГМ в питьевой воде являются канцерогенные, наблюдаемые у животных и предположительно у людей [16, 73 и ссылки оттуда].

Рассчитанная путем использования линейной многоэтапной модели экстраполяции данных, полученных для животных, рекомендуемая величина хлороформа в питьевой воде составляет 30 мкг/л* [16]. В "Руководстве" также отмечено, что, хотя рекомендуемая величина рассчитана только для хлороформа, концентрации других галометанов в воде должны быть ниже. Кроме того, недопустимо с целью уменьшения количества образующихся ТГМ недохлорирование воды при обеззараживании, так как риск, связанный с этим, может быть гораздо выше, чем обусловленный концентрациями ТГМ, превышающими рекомендованный уровень.

2.7. Хлорированные предельные и непредельные углеводороды

Особенностью этих соединений является широкое использование в химической промышленности и некоторых из них в качестве растворителей и в быту. Масштаб производства и применения таких соединений, как четыреххлористый углерод, хлористый метилен, дихлорэтан, винилхлорид, хлористый этилен и других, неизбежно приводит к обнаружению их в поверхностных, подземных и питьевых водах [74]. Так, четыреххлористый углерод был в каждой десятой системе питьевого водоснабжения США в концентрациях 2-3 мкг/л, 1,2-дихлорэтан - в питьевой воде 28 городов США до 6 мкг/л, концентрация винилхлорида в очищенной питьевой воде - 10 мкг/л [17]. По данным [75], в ФРГ максимальные концентрации четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, трихлорэтана составляли 500 мкг/кг (почвы), 7 г/м³ (воздух) и 50 мкг/л (вода), причем отмечено, что в результате достаточно быстро протекающих процессов разложения, имеющих микробиологическую природу, образуются не менее токсичные продукты.

Из-за летучести отдельные соединения данного класса всегда могут

* По данным [23, 73], в нашей стране ОБУВ хлороформа в питьевой воде 60 мкг/л принят в качестве ПДК.

быть обнаружены в атмосферном воздухе, особенно в промышленных районах. Таким образом, в организм человека они поступают ингаляционным путем, через загрязненные продукты и питьевую воду. В настоящее время проводится накопление и анализ данных токсического воздействия хлорированных углеводородов предельного и непредельного ряда на организм. В [15, 16, 76, 77] представлена информация об отдельных соединениях.

2.7.1. Четыреххлористый углерод [16]

Четыреххлористый углерод легко всасывается через легкие, с меньшей скоростью - через желудочно-кишечный тракт и кишечник. Этому процессу могут способствовать потребляемые жиры и алкоголь. Распределяется в жировой ткани семенников, печени, почках, головном и костном мозге (в эксперименте на животных). Некоторая часть четыреххлористого углерода выводится из организма через легкие, оставшаяся - подвергается метаболизму, причем метаболиты часто усиливают токсичность исходного загрязнителя.

В результате параллельного - кожного и ингаляционного воздействия четыреххлористый углерод оказывает влияние на кожу, кровообращение, дыхание, кровь, печень и почки, органы зрения и поджелудочную железу.

При остром отравлении через несколько дней у больных увеличивается и становится болезненной печень, развивается желтуха, иногда наблюдается поражение почек. При этом изменяются гематологические параметры, острота зрения, поджелудочная железа. Хроническое отравление характеризуется поражением печени и почек.

Несмотря на то, что на мышах доказана канцерогенность четыреххлористого углерода, ВОЗ пока подвергает сомнению механизм опухолеобразования в печени мышей под действием данного гепатотоксина.

Ориентировочная рекомендуемая ВОЗ величина четыреххлористого углерода в питьевой воде, рассчитанная на основе многоэтапной экстраполяции, равна 3 мкг/л.

2.7.2. Дихлорэтан [16, 23, 24]

1,2-дихлорэтан чаще всего воздействует на человека в условиях производства, при этом он обладает наркотическим действием и вызывает поражения печени, почек, сердечно-сосудистой системы. Стандарт воздействия, рекомендованный Управлением по профессиональной безопасности и гигиене США, составляет 200 мг/м³, норматив для производственных условий СССР - 10 мг/м³ [23].

Канцерогенность 1,2-дихлорэтана (аденокарциномы) системы кровообращения, молочной железы, рак желудка) определена в исследованиях на животных, подтверждена мутагенность как самого 1,2-дихлорэтана, так и его метаболита - хлорацетальдегида.

Рассчитанная рекомендуемая концентрация 1,2-дихлорэтана в воде составляет 10 мкг/л (9, 4 мкг/л).

2.7.3. Винилхлорид [16,23, 74]

Это соединение создает проблемы загрязнения питьевой воды не только из-за его широкого применения в химической промышленности с неизбежным последующим загрязнением водосточников, но и вследствие использования в системах водоснабжения водопроводных труб из плохо полимеризованного поливинилхлорида.

При пероральном и ингаляционном поступлении в организм винилхлорид легко всасывается и, как показано на животных, распределяется в печени, почках и селезенке - метаболизируется до хлорацетальдегида, хлоруксусной кислоты и других соединений.

При остром воздействии винилхлорида происходит угнетение центральной нервной системы, возможны застой и отек легких, гиперемия печени и почек.

Канцерогенность винилхлорида была доказана не только на животных, но и при эпидемиологических наблюдениях на людях. У людей возникает ангиосаркома печени, опухоль головного мозга, рак легких. Винилхлорид обладает мутагенными и тератогенными свойствами.

Расчетная рекомендуемая величина винилхлорида в питьевой воде составляет 20 мкг/л.

Из других представителей хлорированных этиленов - широко распространенных антропогенных загрязнителей атмосферы, поверхностных и подземных вод, обнаруживаемых порой в питьевой воде, ВОЗ выделяет обладающие канцерогенностью 1,1-дихлорэтилен (расчетная рекомендуемая величина содержания в питьевой воде - 0,3 мкг/л), трихлорэтилен (30 мкг/л) и тетрахлорэтилен (10 мкг/л).⁶

Органы-мишени при токсичном воздействии данных веществ - почки, печень, головной мозг, сердце.

Все эти вещества обладают мутагенными и тератогенными свойствами.

2.8. Акриламид [16, 24, 78]

Акриламид и его производные применяются при производстве полимеров и сополимеров различного назначения, очистке воды, добыче полезных ископаемых и во многих других сферах.

Загрязнение окружающей среды, в основном природных (поверхностных и грунтовых) вод акриламидом и его производными обусловлено их легкой подвижностью в водной среде, легким вымыванием из почвы в подземные воды, где они могут перемещаться в водных горизонтах. Так, количество акриламида в воде колодца на территории, где цементировали почву с его помощью, было равно 400 мг/л, а в водоеме, куда сбрасывали стоки карьера по добыче глины, - 1,2 мкг/л. Концентрация акриламида,

зарегистрированная в США в небольшом водотоке, принимающем промышленные стоки предприятия по производству акриламида, достигала 1,5 мг/л. Следует отметить, что акриламид не является персистентным веществом.

В питьевую воду акриламид может попадать из источников водоснабжения, а также при очистке воды, когда используемый для осветления воды полиакриламид содержит мономер в количествах, больших допустимого уровня (0,05%).

Акриламид легко всасывается в желудочно-кишечном тракте, в дыхательных путях, через кожу и распределяется в организме, в том числе проникает через плацентарный барьер. Акриламид оказывает токсическое и раздражающее действие, поражая центральную, периферическую и вегетативную нервную систему (утомляемость, сонливость, нарушение памяти, головокружение). При тяжелых отравлениях отмечено влияние на сознание, дезориентировка, галлюцинации. Несмотря на то, что после прекращения воздействия у пораженных наступает выздоровление, процесс этот обычно длительный.

Акриламид не обладает мутагенной активностью, не выявлена его тератогенность.

Биотрансформация акриламида происходит в основном конъюгацией с глютаминол ферментативным и неферментативным путем в печени и в головном мозге. Предполагается, что таким образом происходит детоксикация акриламида.

Содержание акриламида в питьевой воде вполне может поддерживаться на рекомендуемом уровне (25 мкг/л), если не будет превышать (0,05%) допустимое содержание мономера в полиакриламиде, используемом в процессе водоподготовки.

2.9. Нефтепродукты

Нефть - это сложная смесь парафиновых, циклопарафиновых, ароматических и полициклических углеводородов, содержащая также небольшое количество серы и азота.

Масштабное загрязнение объектов окружающей среды происходит повсеместно как сырой нефтью, так и продуктами ее переработки (растворителями, смазочными маслами, смолами, битумом) в процессе добычи, транспортировки и использования данных продуктов. По данным [79, 80], в результате деятельности человек. в Мировой океан ежегодно поступает более миллиона тонн нефтепродуктов, причем 90% попадает с пресными водами. Такое загрязнение приводит к нарушению экологического баланса, накоплению нефтяных углеводородов в водных организмах и, естественно, к поступлению в организм человека. Особую опасность представляют тяжелые фракции нефти (в том числе продукты перегонки - смазочные масла, смолы), которые являются источниками таких загрязнителей питьевой воды как ПАУ, ПХБ и диоксины. В настоящее время утилизации

отработанных смазочных масел и отходов нефтепродуктов происходит путем [53, 81]: сброса в системы сточных вод, что в принципе проигнорировано, в почву, на свалки, в сухие колодцы с разрешения местных властей, применения в качестве дорожного битума, а также контролируемого сжигания в специальных установках для получения тепла, хотя расширяется повторная очистка и использование нефтяных масел.

В настоящее время не определены данные относительно распределения между объектами окружающей среды загрязняющих нефтепродуктов и смазочных масел, их трансформации и распада в ней, взаимодействие с физическими, химическими и биологическими факторами, хотя достаточно хорошо известно о микробном разрушении определенных фракций нефти [82, 83].

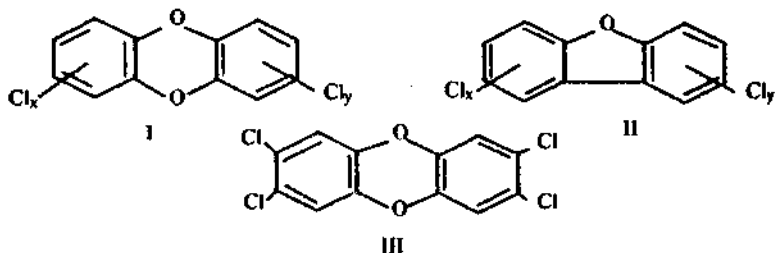
При исследовании влияния нефтяных масел на здоровье обычно особое внимание обращается на токсичность и канцерогенность их компонентов. Известно [84], что токсичность нефтяных масел повышается с ростом их молекулярной массы, кислотного числа, с увеличением в их составе ПАУ, смол, сернистых соединений, причем соединения с разветвленной боковой цепью менее токсичны, чем углеводороды нормального строения, циклические - токсичнее соединений с открытой цепью. Опасность увеличивается с ростом растворимости масляных компонентов в жидкостях (животных жирах), что повышает возможность проникновения в организм. Канцерогенность ПАУ, как было отмечено ранее (см. разд. 2.2), определяется скоростью и условиями образования их метаболитов - истиных канцерогенов - эпоксидов.

Несмотря на отсутствие конкретных данных о загрязнении питьевой воды нефтяными маслами, которые в процессе водоподготовки неизбежно должны удаляться, при обнаружении подобных микροзагрязнений следует, по-видимому, ориентироваться на допустимые рекомендованные уровни отдельных, наиболее токсичных компонентов нефтяных масел, таких как индикаторные ПАУ, ПХБ, диоксины и т.п.

Нефть и нефтепродукты не нормируются в питьевой воде ни в нашей стране, ни за рубежом. По данным [38], ПДК нефти в водоемах хозяйственно-питьевого назначения принята 0,1 мг/л, а нефти и нефтепродуктов в растворенном и эмульгированном состоянии в рыбохозяйственных водоемах - 0,05 мг/л.

2.10. Диоксины

Полихлорированные дибензо-п-диоксины (ДД) (I) и близкие к ним по химическим и токсическим свойствам полихлорированные дибензофураны (ДФ) (II) составляют большую группу чрезвычайно опасных ксенобиотиков, имеющих сходные токсикологические характеристики и объединяемых общим термином "диоксины". Индикаторным соединением данной группы является высокотоксичный 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД) (III).



В работах [80, 85-90] показано, что по опасности для человека и глобальным экологическим последствиям эти ксенобиотики не имеют себе равных среди других загрязнителей, так как "даже в относительно безвредных для организма количествах диоксины сильно повышают активность узкоспецифичных монооксигеназ печени, которые превращают многие вещества синтетического и природного происхождения в опасные для организма яды. Поэтому уже небольшие количества диоксинов создают опасность поражения живых организмов имеющимися в природе обычно безвредными ксенобиотиками" [88]. Вместе с тем диоксины отличаются высокой стабильностью, долго сохраняются в окружающей среде, эффективно перемещаются по цепям питания и таким образом длительное время воздействуют на живые организмы.

Как отмечено в статье [80 и ссылки оттуда], диоксины никогда не были целевыми продуктами, а образовывались в виде примесей при производстве многих галогенированных продуктов, поэтому они долгое время оставались незамеченными, накапливаясь в окружающей среде и являясь источником опасного долговременного заражения биосферы, значительно более серьезного, чем заражение, например, хлорорганическими пестицидами.

Основными поставщиками диоксинов в окружающую среду являются [89]:

- промышленный хлорорганический синтез, переработка и применение его продукции; в среднем считают, что производство и применение миллиона тонн хлорной продукции вносят в природу не менее тонны диоксинов;

- целлюлозно-бумажная промышленность, использующая хлор для отбеливания целлюлозной пульпы; получение 1 т отбеленной целлюлозы хлорированием вносит в природу до 1 г диоксинов и сотни грамм их предшественников; аналогичным путем диоксины образуются при обеззараживании хлором воды, содержащей фенольные вещества и лигнин;

- сжигание твердых бытовых отходов, особенно хлорсодержащих; по имеющимся данным, работа одной печи по сжиганию в течение года составляет в атмосферу от 1 до 100 г диоксинов, основное количество которых выделяется с отходящими газами.

Среди других возможных источников отмечаются электрохимические процессы производства некоторых металлов и их оксидов из хлоридов,

когда количество выбрасываемых диоксинов почти равно такому от целлюлозно-бумажной промышленности; выхлопы автомобилей при использовании присадки хлор- или броморганических соединений в моторном топливе или в смазках.

А.Ф. Коломиец [89] и авторы обзора [80] отмечают, что приведенный перечень свидетельствует о чрезвычайно широких масштабах произошедшего за последние 30-40 лет поражения биосферы диоксидами, тем более, что их высокая стабильность в природе способствует постоянному накоплению, а процесс накопления не знает ни пределов насыщения, ни национальных границ.

Общие объемы диоксинов, поступивших в природу, ориентировочно оцениваются в несколько сотен тонн, и "в настоящее время ситуация такова, что концентрация диоксинов в атмосфере и литосфере может достичь критических значений и поражение живого вещества может принять необратимый характер" [43]. Как отмечали авторы работы [85], диоксин - повсюду, и фактически каждый человек ежедневно подвергается его воздействию. Он обнаружен в воздухе, почве, продуктах питания (мясе, молоке, рыбе, овощах, фруктах) и, наконец, в биологических пробах человека. Концентрация диоксинов в образцах воздуха промышленных районов США, Германии, Швеции, Японии составляла 1,3-9,6 пг/м³, в почве промышленных районов США, Канады - от 51 до 9100 пг/г. Наличие диоксинов в образцах коммерческого молока свидетельствует о глобальном загрязнении ежедневно потребляемых продуктов (в среднем содержание диоксинов в молоке 0,6 пг/г - Швейцария, 0,8 - Германия, 1,0 - Япония, 3,1 - Канада).

Поверхностные и питьевые воды не являются исключением, источники диоксида в них - не только вышеперечисленные, но и протекающие в воде процессы, например, фотолит на солнечном свете или хлорирование в процессе водоподготовки, когда микрзагрязители-предшественники образуют диоксины [45, 80].

Токсичность диоксинов прямо связана со строением и размерами молекул, позволяющими этим соединениям точно вписываться в рецепторы живых организмов и своей физиологической активностью подавлять жизненные функции последних. В малых дозах диоксины не столько отравляют, сколько видоизменяют живое. Подавление регуляторных механизмов приводит к нарушению защитных функций организма от токсичных ксенобиотиков и токсичных продуктов метаболизма, гормонального обмена, подавлению иммунных систем. Симптомами даже слабого поражения диоксином являются дискомфортность организма, высокая утомляемость, пониженная физическая и умственная работоспособность, повышенная чувствительность к инфекциям.

В неметаллических дозах диоксин вызывает тяжелые специфические заболевания - хлоракне (поражение сальных желез, сопровождающееся дерматитами и образованием долго незаживающих язв) и порфирии (повышенная фоточувствительность кожи, становящейся хрупкой и покрывающейся многочисленными микротрещинами). Хроническое отравление диоксином приводит к поражению печени, иммунных систем и

центральной нервной системы [89, 91]. Все эти заболевания проявляются на фоне резкой активации диоксином (в десятки и сотни раз) важного железосодержащего фермента - цитохрома Р-448 [80], который особенно сильно активируется в плаценте и плоде, подавляя жизнеспособность, процессы формирования и развития нового организма. Таким образом, диоксин обладает эмбриотоксическим и тератогенным действием, вызывает генетические изменения в организме, что свидетельствует о его мутагенных и канцерогенных свойствах [88].

Данные эпидемиологического поражения диоксинами получены при обследовании контингентов людей, пострадавших при промышленных авариях и других массовых поражениях, произошедших в ФРГ, США, Италии, Франции, Вьетнаме и других странах [45 и ссылки оттуда]. Они показали, что последствия контактов людей с диоксином носят общепланетарный характер. В связи с этим остро стоит вопрос об ограничении риска поражения человека и природы диоксином и родственными соединениями, так как практически невозможно полностью исключить их появление в продуктах питания, питьевой воде и воздухе. Для этого устанавливают нормы допустимых техногенных выбросов ксенобиотиков промышленностью, а также нормы допустимого их потребления.

Агентством охраны природы США и группой экспертов Скандинавских стран разработана первая методология оценки степени опасности диоксинов для человека по риску канцерогенности. Она основана на предположениях, что характер действия ДД и ДФ на человека и животных одинаков и подобен действию 2,3,7,8-ТХДД, а суммарный эффект смеси диоксинов равен сумме эффектов ее компонентов. Исходя из этих предположений, рассчитана безопасная доза 2,3,7,8-ТХДД при хроническом поступлении, которая оказалась равна 1 мкг/кг массы человека в сутки*, предельно допустимый уровень диоксинов в питьевой воде (по данным Национального токсикологического комитета Италии) - 0,05 мкг/л (данные даны в ДЭ**) - соответствует весовым количествам 2,3,7,8-ТХДД, систематические употребления которых приводит к появлению одного пострадавшего на 1 млн населения), [80, 86, 89 и ссылки оттуда].

Как отмечено в [80], ориентировочно допустимый уровень содержания диоксинов в воде, определенный "Санитарными правилами и нормами охраны поверхностных вод от загрязнения" Минздрава СССР N 4630-88, равен 0,000035 мкг/л, не имеет научной основы и обусловлен, по-видимому, возможностями решения данной проблемы в нашей стране.

* Официально установленная суточная санитарная норма в разных странах колеблется от 0,006 до 10 мкг (10^{-12} г) 2,3,7,8-ТХДД на 1 кг массы человека [91].

** ДЭ - "диоксиновый эквивалент" - система коэффициентов токсичности, в которой токсичность 2,3,7,8-ТХДД принята за единицу, а токсичность всех остальных выражается в соответствующих весовых долях.

2.11. Поверхностно-активные вещества

Синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) настолько широко применяются в промышленности и быту, что при превышении их допустимого содержания в очищенных сточных водах неизбежно загрязнение этими соединениями поверхностных, подземных вод и далее питьевой воды.

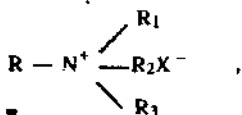
Как известно [92], название этих дифильных соединений обусловлено их способностью адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать поверхностное натяжение. Это свойство обусловлено строением молекул ПАВ, в которых к молекулярной основе (алкил-, алкиларил-, полиэфир) присоединена группа с выраженной полярностью. По характеру полярной группы ПАВ делят на три типа: анионные, катионные и неионогенные (табл. 23). Поверхностную активность их определяет отрицательно заряженный органический ион, образующийся при ионизации веществ в растворе.

Среди анионных ПАВ наиболее широко применяют соли сложных эфиров серной кислоты и соли сульфокислот типа



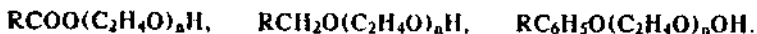
где R - алкильный, алкиларильный, алкилнафтильный радикал, который может содержать различные функциональные группы.

Катионные ПАВ - чаще всего соли четвертичных аммониевых оснований типа

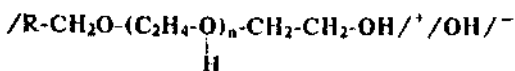


где R - углеводородный радикал, содержащий 12 - 18 атомов углерода. R₁, R₂, R₃ - CH₃, -C₂H₅, -CH₂C₆H₅ и др; X - Cl, Br, J, остаток метил- или этилсульфата.

В группе неионогенных ПАВ наибольшее значение имеют продукты оксигетилирования (полиоксигетилированные эфиры) длинноцепочечных жирных кислот, спиртов, аминов, алкилфенолов, например:

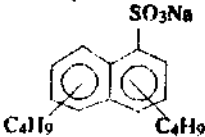


В водном растворе за счет образования водородных связей продукты оксигетилирования ведут себя как катионоактивные полиоксониевые соединения общей формулы



Свойства нормируемых в водах поверхностно-активных веществ
[24, 92 - 94]

Соединение	Химическая структура	Показатель вредности
1	2	3
Анионные ПАВ		
Первичные алкил-сульфаты натрия	$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ $n = 16+18$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен
Диалкилсульфаты	$(RO)_2SO_2$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л. Стабилен (по пенообразованию) 3-5 сут.
Сульфирол-8 (натрий 2-этил-гексил-сульфат)	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ CH_3(CH_2)_3CH \\ \\ CH_2-OSO_3Na \end{array}$	ПДК _(орг.) = 5 мг/л Стабилен (по запаху) 3 сут.
Алкилсульфонаты натрия	$C_nH_{2n+1}SO_3Na$ $n = 12+15$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен 3-5 сут.
Динатриевая соль моноэфиров сульфоянтарной кислоты (ДНС)	$\begin{array}{c} CH_2-C=O \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \\ CH-COONa \quad OC_nH_{2n+1} \\ \\ SO_3Na \\ n = 10+16 \text{ или } 10+18 \end{array}$	ПДК _(с.т.) = 0,1 мг/л
Толуолсульфонаты натрия	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na \\ 20\% \end{array} ; \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na \\ 80\% \end{array}$	ПДК _(общ.) = 0,05 мг/л Стабилен (по запаху) > 10 сут.
Сульфонол (n-алкилбензолсульфонаты натрия)	$n-C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ $n = 11+14$	ПДК _(орг.) = 0,04 мг/л Стабилен (по запаху) < 10 сут.

1	2	3
Сульфонол НП-1 (алкилбензолсульфонат натрия на основе тетрамеров пропилена)	$n - C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен
Сульфонол НП-3 (алкилбензолсульфонаты натрия на основе α -олефинов)	$n - C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен
Сульфонол сландцевый ЭС-1	$n - C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ $n = 10+12$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен
Алкилбензолсульфонаты натрия (АВС)	$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л
Алкилбензолсульфонаты триэтанолamina	$RSO_3HN(C_2H_4OH)_3$ $R = C_{12} \cdot C_{14}$	ПДК _(орг.) = 1,0 мг/л
Алкилбензолсульфонаты аммония	$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3NH_4$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 1,0 мг/л Стабилен (по запаху) 5 сут.
Алкилбензолсульфонаты кальция	$(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_2Ca$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 0,2 мг/л Стабилен (по запаху) 5-20 сут.
Некаль (натриевая соль дибутилнаф- талин сульфог- кислоты)	Смесь изомеров 	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен (по привкусу и запаху)
Олефинсульфонат натрия	Смесь $CH_3(CH_2)_nCHCH_2SO_3Na$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OH$ n $CH_3CH = CH(CH_2)_nSO_3Na$ $n = 12+14$	ПДК _(орг.) = 0,4 мг/л Стабилен (по запаху) 3 сут.

1	2	3
Олефинсульфонат натрия	Смесь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ OH и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ $n = 15+18$	ПДК(общ.) = 0,15 мг/л Стабилен (по запаху) 13 сут.
Хлорбензол сульфонат натрия	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	ПДК(с.т.) = 2 мг/л
Натриевые соли сульфокарбоновых кислот	Смесь $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOH}$ и $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$ $\text{R} = \text{C}_{14} - \text{C}_{16}$	ПДК(орг.) = 3 мг/л Стабильны
Немоногенные ПАВ		
Амины жирного ряда (смесь C ₇ +C ₉)	R-NH_2	ПДК(орг.) = 0,1 мг/л Стабильны (по запаху) до 5 сут.
Амины жирного ряда (смесь C ₁₆ +C ₂₀)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	ПДК = 0,03 мг/л Стабильны (по запаху) до 5 сут.
Изадропилоктадециламид	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	ПДК(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен (по запаху) 5-10 сут.
Алкилпропилендиамины	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ $n = 16+19$	ПДК(орг.) = 0,16 мг/л Стабилен (хим.) > 20 сут.
Оксигетилированные спирты (оксанола П-7, оксанола КШ-9, синганола ВП-7, синганола ВТ-15, синганола ДС-10, синганола ДГ-7, синганола МЦ-1)	$\text{C}_p\text{H}_{2p+10}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ $n = 10+20$ $m = 7+10$	ПДК(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен (хим.) 25 сут.

1	2	3
Неол 2В 13-17-12 (хлоритые оксиглици- рованные спирты C ₁₃ +C ₁₇)	C _n H _{2n+1} O(C ₂ H ₄ O) _m H n = 13+17 m = 12	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен (по запаху) до 10 сут.
ОП-7 (полиэтиленгли- кольалкилфениловые эфиры)	C _n H _{2n+1} C ₆ H ₄ O(C ₂ H ₄ O) _m H n = 6+9 m = 7	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л
ОП-10 (полиэтиленгли- кольалкилфениловые эфиры)	C _n H _{2n+1} C ₆ H ₄ O(C ₂ H ₄ O) _m n = 6+9 m = 10	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен в воде
Альфапол-8	C _n H _{2n+1} C ₆ H ₄ O(C ₂ H ₄ O) _m H n = 6+9 m = 8	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен 2 сут.
Неонол АФ-14	RC ₆ H ₄ O(C ₂ H ₄ O) _m H R = C ₈ -C ₁₀ m = 14	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен (хим.) > 30 сут.
Алкилфенол слинцевый	C _n H _{2n+1} C ₆ H ₄ (C ₂ H ₄ O) _m H n = 6+9 m = 9	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен 2 сут.
Превоцел-12	RC ₆ H ₄ O(C ₂ H ₄ O) _m H m = 12	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен (хим.) > 30 сут.
Превоцел W-OPF (про- дукт конденсации оксида этилена и пропилена с натуральными и син- тетическими жирными спиртами)	—	ПДК _(орг.) = 0,025 мг/л Стабилен (по запаху) < 3 сут.
Препарат ОС-20	C _n H _{2n+1} O(C ₂ H ₄ O) _m H n = 14+18 m = 20	ПДК (орг) = 0,1 мг/л Стабилен (по привкусу) > 3 сут.
Стеарокс-6 (полиглицо- левый эфир стеарино- вой кислоты)	C ₁₇ H ₃₅ COO(C ₂ H ₄ O) _m H m = 6	ПДК (орг) = 1,0 мг/л Стабилен (по привкусу) 3 сут.

1	2	3
Стеарокс 920 (смесь 4 ч. стеарокса-9 и 1 ч. стеарокса-20)	$C_{17}H_{35}COO(C_2H_4)_mH$ $m = 20$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л
Синтавид-5	$C_6H_{2n+1}CONH(C_2H_4O)_mH$ $n = 10+16$ $m = 5+6$	ПДК _(орг.) = 0,1 мг/л Стабилен до пещк. сут.
Катионные ПАВ		
Катамин АБ (алкилбензидиметиламмоний хлорид)	$/RN(CH_3)_2CH_2C_6H_5/^+Cl^-$ $R = C_{10} + C_{18}$	ПДК _(с.т.) = 0,3 мг/л
Алкилбензидиметиламмоний хлорид	$/RN(CH_3)_2CH_2C_6H_5/^+Cl^-$ $R = C_{10} + C_{16}$	ПДК _(орг.) = 0,3 мг/л Стабилен (по запаху и привкусу) 3 сут.
Алкилбензидиметиламмоний хлорид	$/RN(CH_3)_3/^+Cl^-$ $R = C_{17} + C_{20}$	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен (по запаху) > 3 сут.
Алкилтриметиламмоний хлорид	$/R-N(CH_3)_3CH_2C_6H_5/^+Cl^-$ $R = C_{10} - C_{16}$	ПДК _(орг.) = 0,3 мг/л Стабилен (по запаху и привкусу) > 3 сут.
ДМ-2 (диалкилдиметиламмоний хлорид)	$/R_2N(CH_3)_2/^+Cl^-$	ПДК _(с.т.) = 0,1 мг/л Стабилен (хим.) > 4 сут.
Алкамон ДС (диэтиламинометилловый эфир жирных спиртов $C_{10}+C_{18}$)	—	ПДК _(с.т.) = 0,15 мг/л Обладает общетоксическим действием
ДА-52 (соли первичных аминов)	—	ПДК _(с.т.) = 0,6 мг/л Стабилен > 3 сут.
Д-11 (соли вторичных аминов)	—	ПДК _(с.т.) = 0,02 мг/л Стабилен (по запаху) > 3 сут.
АПН-2	$C_{14}H_{29}NH_2 \cdot HCl$	ПДК _(орг.) = 0,4 мг/л Стабилен (хим.) > 10 сут.

1	2	3
Метилсульфат метил- триалкиламмония	$/\text{CH}_3\text{NR}_3/^{+}\text{OSO}_3\text{CH}_3^{-}$ $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	ПДК _(с-т.) = 0,01 мг/л Стабилен (по запаху) > 7 сут.
Алкамон ОС (соль четырёхзамещенного аммония)	—	ПДК _(орг.) = 0,5 мг/л Стабилен (по пенообразо- ванию) > 10 сут
Тетрамон С (смесь четвертичных аммо- нийных солей тетра- (2-оксипропил) эти- лендиамин стеарата и тетра(2-оксипро- пил) этилендиамина)	—	ПДК _(общ.) = 1 мг/л

Примечание. "ПДК вещества в воде установлены с учетом трех признаков вредности: способности изменить органолептические свойства воды - органолептический признак вредности (орг.), влияния на процессы естественного самоочищения водоемов за счет биохимической и химической реакции с участием естественной микрофлоры; общесанитарный признак вредности (общ.) и вредного воздействия на организм человека; санитарно-токсикологический признак вредности (с-т.). Наименьшая из безвредных концентраций по трем признакам вредности принимается за ПДК с указанием лимитирующего признака вредности" [24].

Наряду с описанными соединениями широкое распространение получили фосфорсодержащие анионные ПАВ - алкилфосфаты, полученные на основе высших спиртов, этоксилатов спиртов, эфиров, полиолов и других гидроксилсодержащих соединений. Эти ПАВ используются как составная часть бытовых, технических моющих и очищающих средств, в качестве вспомогательных веществ и модификаторов полимеров, ингибиторов коррозии, присадок к топливам и смазочным маслам и т.п.

По методу получения алкилфосфаты представляют собой смесь моно- и диалкилфосфатов общей формулы:



Наиболее важны алкилфосфаты щелочных металлов с $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m$, $n = 6 - 20$, $m = 4 - 6$, растворимые в воде с образованием мицеллярных растворов; биоразлагаемость таких ПАВ - до 90% [92, 94].

Как отмечено в работе [95], биологическое действие ПАВ заключается в том, что они, не обладая токсичностью (за исключением катионных), могут снижать иммунитет организма к различным заболеваниям, усиливать действие аллергенов. В водоемах ПАВ, уменьшая поверхностное натяжение, изменяют их кислородный и температурный режим, усиливают действие токсичных веществ на живые организмы.

Катионные ПАВ из-за токсичности применяются редко.

Глава 3. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Оценка риска угрозы здоровью населения от потребления питьевой воды, содержащей вредные загрязнители, может быть проведена сопоставлением качественных и количественных характеристик загрязнителей к законодательно утвержденным гигиеническим нормативам.

К настоящему времени в питьевой воде нормировано более 300 органических соединений, идентифицировано более 500, среди них пестициды, ПАУ, ПХБ, диоксины и др. [96]. Анализ их может быть выполнен с помощью таких физико-химических методов, как ИК- и УФ-спектроскопия, ГХ, ВЭЖХ, МС, спектроскопия ЯМР и др. На практике, несмотря на достаточно широкий выбор методов, чаще применяется ограниченное их число. Выбор метода определяется не только и не столько диапазонами рабочих концентраций анализируемых органических соединений (рис. 2), сколько оснащенностью лабораторий современными приборами и квалификацией персонала. Методики определения органических примесей в питьевой воде и поверхностных водах включают этапы: пробоотбор, консервирование, концентрирование и анализ для идентификации компонентов в сложных органических смесях и количественного определения основных или наиболее важных загрязнителей.

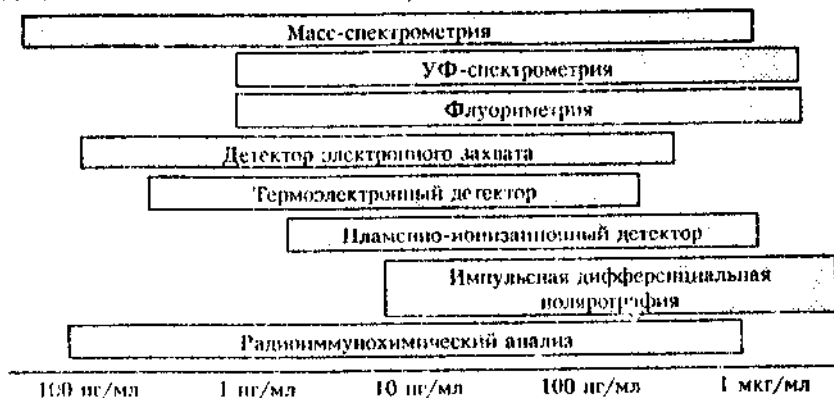


Рис. 2. Схема рабочих концентраций для применения методов определения органических загрязнителей в питьевой воде [97]

3.1. Пробоотбор

Отбор представительной пробы воды (питьевой или из водонесточника), отражающей состояние контролируемой системы, регламентирован государственными стандартами [98 - 107]. Правилами отбора предусмотрены точки и время отбора, количество проб, техника, посуда и оборудование, хранение и консервирование проб.

Стандартами рекомендуются отбор проб воды в небоющиеся сосуды и учитывающая эффективную сорбцию неполярных веществ на стенках сосуда, предпочтение отдается не синтетическим полимерным сосудам, из которых к тому же возможно выщелачивание пластификаторов, а стеклянной и металлической. Для исключения или уменьшения возможности изменения примесей воды во времени пробы обычно консервируют. Для всех органических соединений лучший способ консервирования - охлаждение проб, замедляющее реакции окисления, гидролиза, фотоллиза, ферментативного и бактериального превращений. При ожидании или наличии фенолов в пробе рекомендуют добавлять в 1 л воды 5 мл 35% HCl и 1 г $CuSO_4$ [99]. В анализе следовых количеств органических соединений большую роль играет обогащение пробы, позволяющее уменьшить объем матрицы, в данном случае воды, доставляемой с места отбора в лабораторию. Для этой цели используют концентрирование на сорбентах, которое позволяет объединить отбор проб и выделение органических соединений из воды. В данном процессе успешно применяют адсорбенты типа ХАД, Поранак и др. (табл. 24, 25).

Таблица 24

Примеры комбинированных методов пробоотбора и обогащения для выделения следовых количеств нелетучих органических соединений из воды [97 и ссылки оттуда]

Соединение	Концентрация (количество)	Адсорбент
60 различных ПАУ	20 трлн ⁻¹ (нг/л)	Амберлит ХАД1
Хлорфенолы	100 млрд ⁻¹ (мкг/л)	Амберлит ХАД2
ПХБ	45 млрд ⁻¹ (мкг/л)	Активированный уголь, пенополиуретан, ХАД2
Хлорированные углеводороды (полихлорбифенилы, инсектициды)		ХАД2, ХАД4, Генакс
Хлорированные пестициды	1 трлн ⁻¹ (нг/л)	Амберлит ХАД2
Гексахлорбензол	10 трлн ⁻¹ (нг/л)	" - "
Фенолы, Органические кислоты	0,05 млн ⁻¹ (мг/л)	ХАД4
Галогенсодержащие органические соединения	млрд ⁻¹ (мкг/л)	Поранак N
N-нитрозаминны	0,3 трлн ⁻¹ (нг/л)	Активированный уголь
НФПА	9 млрд ⁻¹ (мкг/л)	Пенополиэфир

Примечание: Амберлит ХАД2, Амберлит ХАД1 - сорбенты стирола и дивинилбензола, уд. повскр. 290-330 и 250 м²/г соответственно, термич. устойч. до 200°C; Поранак - сорбент стирола и дивинилбензола и дивинилбензола, уд. повскр. 630-840 м²/г, термич. устойч. до 250 - 300°C.

Кроме сорбции для обогащения пробы могут быть использованы лиофилизация и криоконцентрирование. При лиофилизации в пробу добавляют NaCl, замораживают ее и удаляют воду сублимацией. Оставшиеся органические вещества (NaCl + следовые количества) извлекают экстракцией. При обогащении пробы криоконцентрированием ее частично замораживают и определяют жидкую фазу, но такой способ обогащения применен только для растворов с концентрациями органических соединений ниже 0,01 М [97].

3.2. Концентрирование при анализе воды

Как отмечает Н.М. Кузьмин [108], концентрирование усложняет анализ, но использование его вызвано той необходимостью, что даже такие высокочувствительные методы, как газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, газовая и жидкостная хроматографии в сочетании с ИК-спектрометрией (включая Фурье-преобразование) не всегда могут решить разнообразные задачи следового органического анализа из-за малой величины определяемых соединений в анализируемой пробе, высоких пределов обнаружения и других причин.

Предварительное концентрирование необходимо перед анализом органических загрязнителей, содержащихся в питьевой и поверхностных водах в микро- и нанogramмах на литр и менее, для того, чтобы приспособить, подстроить пробу к анализатору, выделить и усилить полезный аналитический сигнал, зарегистрировать его правильно и достоверно.

В набор методов, используемых для концентрирования органических соединений, присутствующих в воде, входят газовая и жидкостная экстракция, абсорбционные методы, ионный обмен, мембранные методы и др. Выбор метода определяется свойствами выделяемых органических соединений (летучестью, молекулярной массой и др.), а также ожидаемыми концентрациями в пробе и чувствительностью методов определения [97, 100, 109 - 113]. Как показывает практика и возможности методов, наиболее широко используются газовая экстракция, сорбция и жидкостная экстракция.

Газовая экстракция - удобный способ извлечения летучих органических примесей из воды. Для этого через слой жидкости пропускают инертный газ, улавливая выделяемые таким образом органические соединения в охлажденных ловушках-концентраторах (см. также разд. 3.3.1). Газовую экстракцию проводят в открытых (метод Беллара-Лихтенберга) или закрытых (метод Гроба) системах, и, как отмечено в [11], оба метода широко используются при определении летучих органических веществ в питьевой воде, а также летучих приоритетных загрязняющих веществ в промышленных сточных водах.

Процесс улавливания может быть совмещен с сорбцией летучих органических соединений на подходящем сорбенте, помещенном в ловуш-

Сорбционное концентрирование в анализе вод [111 и ссылки оттуда]

Определяемые соединения	Сорбент.	Условия концентрирования	Условия и способ извлечения соединений	R, %	Метод разделения и детектирования	Предел обнаружения, мкг/л
1	2	3	4	5	6	7
Фенолы	ХАД 4	Колонка 7x1 см V = 500 мл, v = 10	Метанол, 30 мл; испарение до 1 мл	-	ВЭЖХ с УФ-детектором	1
Гуминовые и фульвокислоты	ХАД 8	Колонка 30x0,9 см V = 500 мл, pH 2, v = 4	0,1 М NaOH	-	Спектрофото- метрия	-
99 Хлорбензолы	Хромосорб 102	Колонка 100x3 мм V = 500 мл, v = 5	Пентан, 300 мл; очистка; испарение	83-93	ГХ-ДЭЭ	1-100 нг/л
Хлорированные углеводороды и фосфорорганические соединения (ФОС)	Полисорб 40/100 и 60/100	1 г сорбента, V = 30-200 мл, v = 25	Ацетон, 10 мл; испарение		ГХ-ДЭЭ ТСХ	0,1-0,2 5-12
Пестициды (фосфор- и серо-содержащие)	Пенополиуретановая пена	V = 2 л; 30 г сорбента,* v = 10-15	Ацетон, 120 мл; испарение до 10 мл	-	ГХ	1,0
Дихлорбензол, 2-хлорнафталин	Тенакс GC	Две колонки 10x0,9 см V = 4 л, v = 120	Термодесорбция	100	ГХ-ДЭЭ	
Хлорсодержащие пестициды	Карбопак	Колонка 15x1 см, 1 г сорбента	Петролейный эфир, толуол, 10 мл	90	ГХ-ДЭЭ	1-8

1	2	3	4	5	6	7
Хлор- и нитро- фенолы	Карбопак	Колонка 6x1 см, 210 мг сорбента	CH ₂ Cl ₂ -CH ₃ OH и гидроксид тет- раметиламмония	96-98	ВЭЖХ с УФ- детектором	4-40 мг/л
Анионные ПАВ (алкилбензол- сульфонаты)	Анионообмен- ник слабо- основный	15-50 меш; 0,5 г встряхивают с пробой 90 мин	HCl-метанол, 100 мл, испаре- ние досуха	92-107	"-	20-40
Альдегиды али- фатические и ароматические	Катионооб- менник с 2,4- динитрофе- нилгидразином	V = 500 мл, v = 2-5	Ацетонитрил, 2 мл	98-100	"-	0,3-0,6
Алдикарб и про- дукты его раз- ложения	ХАД 2	20-50 меш; колонка 46x1 см; V = 500 мл, v = 15-20	Ацетон, 100 мл; испарение досуха	95	"-	1
ФОС (16 соединений)	ХАД 2	-	Ацетон-гексан (15:85)	90	ГХ-МС	10

Примечание: V - объем пробы, v - скорость пропускания пробы, мл/мин.

R, % - поправка на степень извлечения, устанавливаемая экспериментально на модельных растворах или методом добавок.

ку (рис. 3, 4). Десорбция осуществляется экстракцией или термическим путем с последующим дегективированием с помощью газовой хроматографии [111, 113 - 118]. В работе [119] при использовании динамической газовой экстракции определена степень извлечения неполярных органических соединений на уровне нанограммовых количеств и воспроизводимость результатов на всех стадиях процесса: выдувание азотом - улавливание в ловушке на сорбенте Тенакс - термодесорбция - концентрирование при охлаждении в верхней части капиллярной колонки. Как отмечено в [110, 118], чувствительность методов анализа, разработанных с применением газовой экстракции, весьма высока.

Концентрирование нелетучих органических соединений наиболее часто проводится с помощью сорбции или жидкостной экстракции, причем, как считают авторы работ [120, 121], сорбция - один из наиболее перспективных методов, позволяющий не только концентрировать и выделять определяемые вещества, но и разделять сложные смеси веществ.

Для количественной сорбции всех определяемых компонентов важен выбор адсорбента и условия его применения. Примеры сорбционного концентрирования приведены в табл. 25.

В качестве сорбентов используют макропористые полимерные сорбенты (амберлиты ХАД, Тенакс GC, хромсорбы серии 100, Порапак Q, полисорбы), активированный уголь и графитированные сажи, синтетические иониты, химически модифицированный силикагель, полнуретановую пену, материалы на основе фторопласта и полипропилена и др. [97, 111, 118, 120 - 128].

Амберлиты ХАД2, ХАД4 (сополимеры стирола и дивинилбензола) и ХАД7, ХАД8 (сополимеры метакрилата и дивинилбензола) наиболее широко применяются для сорбции органических примесей воды. На

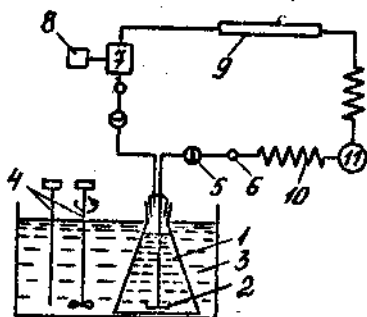


Рис. 3. Схема установки для концентрирования органических соединений методом газовой экстракции [108]:

1 - склянка с пробой воды; 2 - стеклянный фильтр; 3 - термометр в пробирке; 4 - терморегулятор и мешалка; 5 - шаровое шарнирное соединение с уплотнителем из фторопласта; 6 - соединение металл; 7 - нагреватель; 8 - контроль температуры; 9 - сорбционная ловушка; 10 - стальные амальгамки; 11 - насос

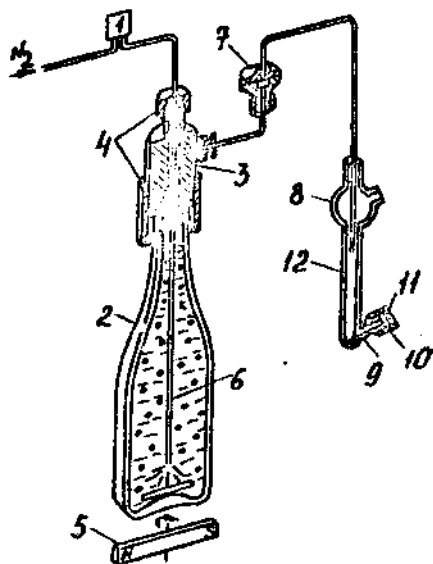


Рис. 4. Схема установки для непрерывной газовой экстракции компонентов из раствора и их концентрирования в летучем растворителе:

1 - цифровой измеритель расхода газа; 2 - экстракционный сосуд; 3 - уплотнение; 4 - прокладка; 5 - магнитная мешалка; 6 - газотводящая трубка; 7 - гидрофобный фильтр; 8 - барботер; 9 - отвод для отбора проб концентрата; 10 - резиновая диафрагма; 11 - колпачок; 12 - сосуд для концентрирования

амберлитах ХАД концентрируют органические соединения различных классов: алканы, ароматические углеводороды, ПАУ, альдегиды, кетоны, спирты, пестициды, алдикарб и его метаболиты, хлорированные пестициды, ПХБ, фенолы, нитрофенолы, серосодержащие и др. [111, 111а и ссылки оттуда]. Высокая прочность удерживания соединений данными сорбентами позволяет анализировать большие объемы воды (100-1000 л). Однако в ряде случаев бывает затруднен процесс десорбции органическими растворителями, что отражается на результатах количественного анализа примесей воды [112, 121]. Применение термической десорбции для летучих органических соединений ограничено из-за низкой термической устойчивости адсорбента, а также взаимодействия адсорбент-адсорбат, происходящего при концентрировании некоторых циклических соединений и соединений, содержащих активный хлор [123].

Аналогами ХАД2 по химической структуре, природе и сорбционным свойствам являются Хромосорб 102, Полисорб 1 и Порapak Q. Эти сорбенты могут быть использованы для концентрирования пестицидов,

фосфорорганических соединений [118, 129]. Удобен в качестве сорбента Тенакс GC, высокая термическая устойчивость которого позволяет применять термодесорбцию для выделения определяемых соединений.

Хорошими сорбентами для органических соединений различных классов являются активированные угли и графитированные сажи [127]. Эти сорбенты имеют достаточно жесткую структуру, химически и термически устойчивы, практически не набухают в воде. Однако трудности в достижении полной десорбции (благодаря чему эти сорбенты применяют в очистке воды) отчасти ограничивают их использование в анализе воды [111]. Термическая устойчивость ряда сорбентов позволяет применять их в системе адсорбционного концентрирования в схеме серийного газового хроматографа. Пример такой отечественной разработки представлен в работах [120, 121]. В данном случае использована схема адсорбционного концентрирования в ГХ, позволяющей в единой газовой линии хроматографа переводить пробу воды в газообразное состояние, отгонять основной компонент - воду и термически десорбировать сконцентрированные соединения на разделительную хроматографическую колонку. Рациональный режим работы концентратора и конкретную температуру десорбции подбирают заранее. В качестве набивки концентратора применяют гидрофобные адсорбенты трех типов: активированные угли, полимерные адсорбенты, модифицированную сажу.

Адсорбционное концентрирование выполняют следующим образом. Основа концентраторной системы - кран-дозатор газовых проб, у которого вместо градуированной петли установлен концентратор, представляющий собой U-образную колонку размером 110 x 2,5 мм (емкостью 0,5 см³). Пробы водных растворов объемом от 0,01 до 1,00 мл вводят в нагретый до 200°C дозатор-испаритель, присоединенный к концентратору, находящемуся при 20°C (рис. 5а). Прошедший через концентратор газ-носитель (азот) удаляется в атмосферу. Длительность продувки зависит от объема проб и типа применяемого адсорбента. Затем кран переводят в положение "десорбция" (рис. 5б), концентратор импульсно нагревается и десорбированные примеси в потоке газа-носителя подаются в хроматографическую колонку (скорость газа-носителя - 40 мл/мин). Во избежание сорбции определяемых компонентов на стенках холодных газовых коммуникаций кран-переключатель нагревают до 200°C.

Анализ результатов предварительного концентрирования и газохроматографического определения органических примесей в воде по такой схеме показал, что сорбент - Карбохром С (сажа ТГ-100, модифицированная пироуглеродом) более эффективен по сравнению с активированными углями и полимерными сорбентами. Высокая термическая устойчивость и небольшой адсорбционный потенциал данного сорбента позволяют при концентрировании по предложенной схеме определять достаточно широкий круг органических соединений на уровне ПДК (10^{-3} - 10^{-4} мг/л). Авторы разработки [121] отмечают, что оценка процесса концентрирования с помощью термодинамических параметров адсорбции позволяет прогнозировать соединения, концентрирование которых целесообразно по предлагаемой схеме.

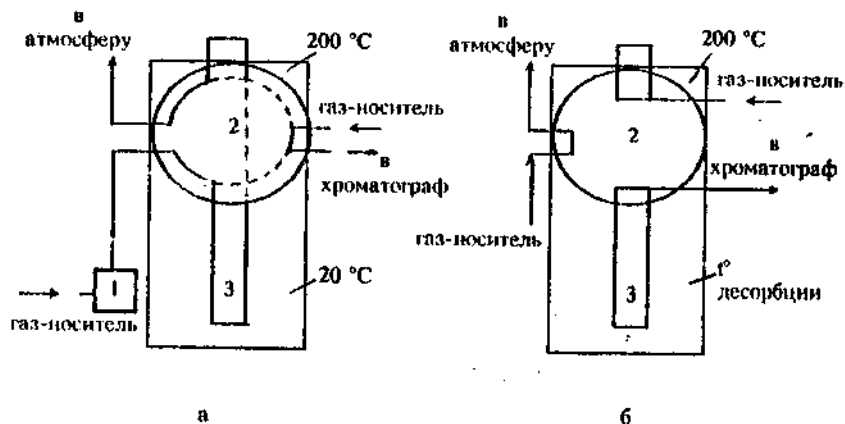


Рис. 5. Схема включения концентратора при концентрации примесей (а) и при десорбции примесей в хроматограф (б) [120] и [121]:

1 - дозатор-испаритель; 2 - кран-переключатель газовых потоков; 3 - концентратор

Все более широкое применение для концентрирования органических соединений из воды находят химически модифицированные кремнеземы (ХМК) [130, 131 и ссылки оттуда]. Этому способствуют такие достоинства данных сорбентов, как емкость за счет развитой поверхности, высокая скорость потока на стадии сорбции, возможность проводить десорбцию малыми объемами растворителя, экспрессность сорбции и гидролитическая устойчивость. Кроме того, в последние годы освоен промышленный выпуск сорбционных патронов с ХМК (например, Si-C₁₈), часто используемых как предколонка перед аналитической хроматографической колонкой [132].

Разработанные методики концентрирования на Si-C₁₈ различаются размером используемых проб (20 мл - 2 л), скоростью их прокачивания через сорбент (2 - 200 мл/мин), размером патрона (100-2000 мг) и объемом элюата (0,1 - 5 мл) [133]. Например, концентрирование пестицидов и ПАУ на уровне 1-10 мкг/л было проведено на маленьких патронах (40-100 мг; 40 мкл) при объеме пробы 1-100 мл и скорости потока 15 мл/мин, элюент - этилацетат или бензол (60-100 мкл), степень извлечения 85% [125].

Предколонки с различными фазами Si-C₁₈ RP-18 (10 мкм) и полимером стирола с дивинилбензолом PRP-1 (сферические зерна, 10 мкм) использованы для концентрирования следов неполярных и малополярных органических соединений (2,4,6-тринитрофенол, 1-нитрофенол, цуоо, 2,4,5-триметилфенол, диметилфталат, 1,2,4-трихлорфенол, вазин, атразин, 2,4-динитрофенол и др.) из больших объемов воды (до

0,5 л) [134]. Концентрационные колонки были последовательно соединены с аналитической колонкой ВЭЖХ [135]. В работе [126] идентификация сорбированных из воды с помощью промышленных патронов с C_{18} -кремнеземом органических соединений (алканы, алкены, пластификаторы, антиоксиданты) выполнена методом ГХ-МС. Предварительное концентрирование на ХМК можно сочетать с УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектрометрий и другими методами [130, 131].

Жидкостная экстракция наряду с сорбцией - наиболее широко распространенный метод выделения и концентрирования следовых количеств органических загрязнителей воды. В зависимости от поставленной задачи экстракцию можно применять для группового и избирательного концентрирования. Экстракцией наиболее просто достигается групповое разделение полярных веществ и неполярных, а также полярных за кислоты, основные и нейтральные [97, 108, 111, 136, 137].

У жидкостной экстракции очень важен выбор подходящих растворителей, которые, обеспечивая необходимые коэффициенты концентрирования, в то же время не должны мешать при анализе концентратов. Как отмечает К. Байрман [97], "несмотря на важность жидкостной экстракции, до сих пор не существует теоретической основы выбора системы растворителей, пригодной для выделения данного соединения, а наиболее плодотворным остается чисто эмпирический подход".

Для многих органических веществ систематизированы коэффициенты распределения [138, 139]. Немногие из основных загрязняющих веществ имеют большие коэффициенты распределения, в силу чего достигается их количественное выделение из воды. Обычно, сопоставляя экстракционные параметры родственных органических соединений (изомеров, гомологов и т.д.) друг с другом, можно прогнозировать их способность извлекаться из водных сред выбранным экстрагентом и обосновывать рациональный выбор органического растворителя. Это - один из приемов повышения эффективности экстракционного процесса. Из других приемов, представленных в обзоре [136], отметим такие, как рекстракция, высаливание, использование синергетически действующих бинарных растворителей, изменение температуры экстракции и сольватропного эффекта.

Каждый из приемов имеет свои преимущества и недостатки, а также границы применения. Поэтому наиболее перспективно сочетание разных способов воздействия на экстракционную систему. Например, одновременное использование высаливателей и сольватропных реагентов повышает коэффициенты распределения ароматических оксисоединений в среднем в 50 раз. Такой прием позволяет эффективно извлекать указанные вещества из анализируемых вод при условии, что величины коэффициентов распределения их находятся в пределах 30-40. Практически полное извлечение при однократной экстракции происходит лишь при величинах коэффициентов распределения порядка $(1,5-1,8) \cdot 10^3$. Повышение степени извлечения последовательными многократными экстракциями из большого объема сравнительно малыми объемами растворителя - процесс длительный, сопряженный при увеличении количества операций с заметным возрастанием погрешностей. Поэтому чаще всего при экстракции достига-

ется лишь относительное концентрирование определяемых микрокомпонентов. Абсолютное концентрирование обеспечивают путем отгонки органического растворителя [108].

Анализируют полученные концентраты разными методами, чаще всего хроматографическими. Возможно сочетание экстракционного концентрирования с каким-либо методом детектирования - фотометрическим, хроматографическим, масс-спектрометрическим и другими [97, 108, 136, 140 и ссылки оттуда].

Жидкостная экстракция не требует сложного оборудования. Для извлечения следовых количеств органических загрязнителей питьевой воды могут быть использованы обычные приборы за исключением делительных воронок со стеклянным запорным краном. Так, прибор, показанный на рис. 6, пригоден для экстракции из очень большого объема воды ограниченным объемом растворителя. В конкретном случае [97 и ссылки оттуда] с помощью данного прибора экстракцией органические примеси извлекали из ~ 1 л воды 0,2 мл гексана, смесь встряхивали вручную в течение 2 мин. Наклоняя колбу, осторожно добавляли воду в боковое горло, вытесняя органическую фазу в капиллярную трубку. Таким путем удалось отделить 50 мкл гексана, пригодного для изучения методом ГЖХ. Отмечено, что при концентрации, равной 10 трлн^{-1} , таких пестицидов, как альдрин, дильдрин, гептахлорэпоксид, извлечение их из воды трехкратной экстракцией было доведено до 89-93%.

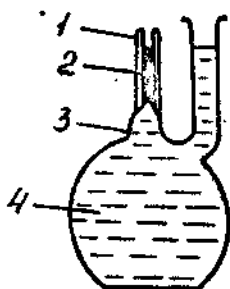


Рис. 6. Прибор для экстракции небольшим количеством растворителя из большого объема водной фазы [49, 61]:

1 - капиллярная трубка; 2 - слой органического растворителя; 3 - модифицированная мерная колба емкостью 1 л; 4 - проба воды

Экстракционное концентрирование из больших объемов воды проводят в экстракторах непрерывного действия различной конструкции (пример на рис. 7) [97]. В таком устройстве в течение 4 ч из пробы объемом 10 л экстрагируют органические примеси 10 мл гексана, которые далее можно отделить любым подходящим способом, в том числе в делительной воронке.

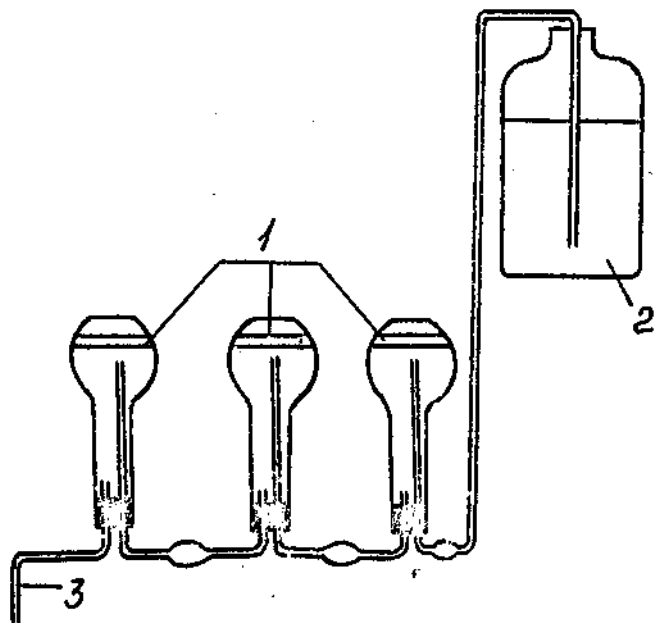


Рис. 7. Прибор для непрерывной жидкостной экстракции [97]:

1 - слой растворителя; 2 - сосуд с изучаемой пробой; 3 - слив водной фазы после экстракции

Высокая степень извлечения определяемых компонентов достигается в перегонно-экстракционных аппаратах при одновременной конденсации потока пара и не смешивающегося с водой растворителя [141].

Концентрирование экстрактов может быть выполнено с помощью ротационного испарения и такого прибора, как концентратор Кудерна-Даниша (рис. 8). Так, в большинстве случаев после экстракции из 1-2 л воды тремя аликвотами хлористого метилена упаривание растворителя проводилось в концентрате Кудерна-Даниша [142].

В табл. 26, приведенной из [111], даны примеры экстракционного выделения и концентрирования органических примесей воды. Наряду с

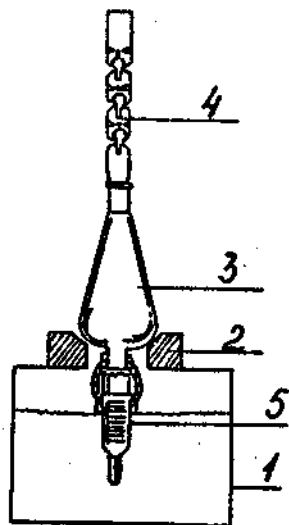


Рис. 8. Концентратор Кудерна-Даниша [142]:

1 - баня с горячей водой; 2 - поддерживающее корковое кольцо; 3 - колба 500 мл; 4 - колонка Шнайдера; 5 - концентратор

ним интересен комбинированный метод микроконцентрирования углеводородов C_9-C_{24} , включающий микроэкстракцию гексаном, отдувку алканом на сорбционный фильтр из активированного угля и элюирование 20 мкл бензола. При объеме пробы воды 1 л коэффициент концентрирования составил $4 \cdot 10^4$ [143].

Как видно из табл. 26, экстракция - универсальный метод выделения и концентрирования органических примесей воды. Он хорошо сочетается с различными способами детектирования, такими как ГЖХ, ГХ-МС, ВЭЖХ, с УФ-, ИК- и флуоресцентным детектированием.

Далее при описании методов определения некоторых классов органических загрязнителей воды будут отмечены способы их выделения и концентрирования.

Не рассматривая другие методы концентрирования, сведения о которых можно получить из работ [97, 108, 111, 118], приведем табл. 27 из [118], данные которой могут быть полезны при выборе подходящего метода пробоподготовки.

Экстракционное концентрирование в анализе вод [111 и ссылки оттуда]

Определяемые соединения	Условия экстракционного выделения	Обработка экстракта, степень извлечения (R)	Метод разделения и детектирования	Предел обнаружения, мкг/л
1	2	3	4	5
Тригалометаны	V = 100 мл; гексан + диизопропиловый эфир; 2 мин	R = 92-97%	ГХ-ДЭЗ	0,2
	V = 60 мл; пентан 5 мл	—	ГХ-детектор Холла	5
	V = 150 мл; н-пентан 2 мл	—	ГХ-ДЭЗ	0,5
Фенол	V = 100 мл; гексан 10 мл; дистилляция 3 мин	Бромирование, затем экстракция	ГХ-ДЭЗ	0,1
Фенолы	V = 500 мл; CH ₂ Cl ₂ 50 млх4 рН 14; тетрабутиламмонийхлорид	Испарение досуха; R = 90% (для фенола 75%)	ВЭЖХ-УФ	1
Нитрофенол	V = 500 мл; CH ₂ Cl ₂ 25 млх4	Испарение досуха;	ВЭЖХ-УФ	1
Фенол, хлорфенолы	V = 1,5 л; рН 2; 3М Na ₂ CO ₃ ; бутилацетат, трибутилфосфат, 10 млх10	Испарение до 15 мл, реэкстракция	Фотометрия с диа- зотированной сульфаниловой кислотой	1 мг/л
Аминофенолы	V = 200 мл; CHCl ₃ - изоамино- фенолы, 12 мл, NaCl, рН 7-8	—	ТСХ	500
	V = 100 мл; дериватизация уксус- ным ангидридом CH ₂ Cl ₂	Дериватизация R = 100%	ГХ-ДЭЗ	0,1-1
Фенолы (фенол, крезол, л-крезол, о-нитрофенол)	Непрерывная дистилляция и миграция в микродистиллятор V = 150 мл, диэтиловый эфир 3 мл; NaCl; 1,5 ч	R = 81-96%	ГХ-ПИД	10
ПАУ	V = 2 л; циклогексан, 100 мл	Испарение досуха, растворение в ацетоне	ВЭЖХ-Ф _д Д	0,5 нг/л

1	2	3	4	5
ПАУ	V = 2 л; непрерывная дистилляция-экстракция, циклогексан 150 мл, 50 ч	Испарение досуха, растворение в тетрагидрофуране, фракционирование ТСХ	ВЭЖХ-ФЛД	0,1 мг/л
Хлорорганические пестициды, ПХБ	V = 1 л; CH ₂ Cl ₂ 60 млх3	Испарение до 1 мл R = 90-100%	ГХ-МС	1
Хлорорганические пестициды	V = 6 л; пентан 100 млх3 V = 100 мл; эфир 250 мл, рН 1; рекстракция	Испарение до 5 мл; гексан	ГХ-ДЭЗ	1
	V = 8 л; гексан 350 млх3	Испарение до 0,5 мл Испарение до 1 мл	ТСХ ГХ-ДЭЗ	1 1-2 мг/л
Полхлордифенилы	V = 500 мл; гексан 25 млх2	Испарение до 1 мл	ГХ-МС	10,1
Нефтепродукты	V = 4 л; CCl ₄ 10млх4; 1 мин	Испарение при 20°C в вакууме до 10-20 мкл R = 90%	ГХ-ПИД	0,05
Анионные ПАВ	V = 100 мл; этилвиолет; бензол 5 мл	—	Фотометрия (λ = 615 нм Σ = 10 ⁵)	2
Пестициды - п-о-изводные триазина (прометрин, пропазин, атразин)	V = 1000 мл; CH ₂ Cl ₂ 75 мл; рН 7-9; NaCl	Испарение до 0,5 мл, очистка на Al ₂ O ₃	ГХ с N- и P-детектором	0,1

Применимость методов концентрирования органических компонентов при анализе воды [118]

Органические соединения	Прямое определение	Экстракция жидкостно-жидкостная	Сорбция	Газовая экстракция	Другие методы
Легучие галогенуглеводороды	0	+	+++	±	+++++
Другие галогенуглеводороды	+	+++	++	++	-
Полиароматические углеводороды	-	+++	+++++	-	-
Полихлорированные дифенилы	-	++++	+++++	-	-
Фенолы	++	++++	++	+	+
Алифатические углеводороды	±	++++	+	++	++*
Ароматические углеводороды	±	++	++	++++	++
Ароматические амины	+	±	+++++	-	++
N-нитроамины	±	±	+++++	-	±
Другие азотистые вещества	++	±	+++++	++	+
Органические кислоты	±	++++	+++++	-	+
Фталаты	-	++++	+++++	±	-

Примечания: - почти не применяются; ± применяются мало, меньше 5% анализов; + в 10% анализов; ++ в 15-25%; +++ в 25-35%; ++++ в 35-45%; +++++ в 45% анализов; * - преимущественно отгонка с паром.

3.3. Определение органических загрязнителей питьевой воды

Трудности анализа органических загрязнителей питьевой воды, а также поверхностных вод обусловлены тем, что отдельные высокотоксичные соединения зачастую довольно сложной смеси находятся в очень малых количествах (достаточных, однако, для отрицательного воздействия на организм). Поэтому инструментальные методы анализа должны обладать высокой чувствительностью, специфичностью и информативностью.

К. Байерман считает [97], что оценить достоинства и недостатки того

или иного метода анализа можно, руководствуясь следующими критериями:

- 1) способностью метода измерять молекулярные свойства определяемого соединения непосредственно и специфично;
- 2) степенью влияния других веществ и различных факторов;
- 3) чувствительностью, рабочим диапазоном концентраций, пределом обнаружения;
- 4) разрушающим (например, пламенно-ионизационный детектор) или неразрушающим (например, фотометрия) способом определения;
- 5) возможностью автоматизации метода.

Оценка методов, используемых для качественного и количественного анализа органических соединений, в соответствии с данными критериями, а также анализ литературы за последние годы по данному вопросу свидетельствуют о том, что наибольшее значение, применение и развитие в анализе микроколичеств органических загрязнителей в питьевой и природных водах имеют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с подходящим детектором и хромато-масс-спектрометрией (ХМС). Основные принципы и аппаратное оформление этих методов представлены в монографиях [97, 117, 144 - 154] и в других работах.

При этом следует отметить, что применение указанных методов для анализа выделенных из питьевой воды и природных вод органических загрязнителей сопряжено со значительными трудностями. Это прежде всего требование высокой квалификации специалистов в связи с достаточно сложной аппаратурой. В числе других требований - высокая чистота растворов и реагентов, используемых в данных аналитических работах.

Несомненно наиболее широко используются на практике в анализе органических загрязнителей воды все виды хроматографии (КХ - колончатая, ТСХ - тонкослойная, БХ - бумажная, ГХ - газовая, ЖХ - жидкостная), спектроскопические (ИК, УФ) и электрохимические методы (в частности, полярография). Это наглядно показано на примере анализа пестицидов в воде в обзоре [155]. В этом ряду особое место занимает метод ГЖХ, позволяющий подбором специфических хроматографических колонок, неподвижных фаз и детекторов добиваться высокой селективности и пределов обнаружения органических загрязнителей в воде [97, 156, 157] (см. также примеры в последующих разделах данной главы). Следует отметить, что КХ, ТСХ и БХ используются в настоящее время в анализе в основном как способы предварительного разделения сложных смесей анализируемых соединений.

Не рассматривая в данном обзоре особенности применения в зависимости от поставленной задачи отмеченных методов, представим краткую информацию о перспективных гибридных методах инструментального исследования органических загрязнителей питьевой и природных вод - ВЭЖХ и ГХ-МС - в силу их высокой чувствительности, специфичности и информативности.

ВЭЖХ - один из эффективных методов анализа и разделения сложных смесей органических соединений и в связи с этим находит все более

широкое применение в анализе объектов окружающей среды, в том числе воды. Учитывая, что имеются монографии и обзоры, описывающие принцип метода ВЭЖХ [111а, 97, 117, 146 - 148, 158, 159], в данном обзоре отметим некоторые особенности его применения для анализа органических загрязнителей воды.

Напомним, что по механизму разделения анализируемых или разделяемых веществ ВЭЖХ делится на следующие виды [147]:

а) адсорбционная хроматография на классических адсорбентах (силикагель, окись алюминия); разделение веществ анализируемой смеси происходит за счет их различной способности адсорбироваться и десорбироваться на поверхности адсорбента с развитой поверхностью;

б) распределительная обращенно-фазовая хроматография; разделение происходит за счет разной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе, как правило, на химически связанных неполярных фазах (примитивная фаза - неполярный алкильный остаток от C_8 до C_{18} , подвижная фаза более полярна);

в) ионообменная хроматография: диссоциированные в растворе молекулы веществ анализируемой смеси при движении на поверхности сорбента, имеющего привитые катионные и анионные центры, способны к обмену с ионами анализируемых веществ за счет разной скорости их обмена;

г) эксклюзионная (гель-проникающая, гель-филтрационная) хроматография: молекулы веществ разделяются по размеру за счет разной способности проникать в поры носителя.

ВЭЖХ применяется для анализа как низко-, так и высокомолекулярных органических соединений. С помощью ВЭЖХ могут быть проанализированы низкомолекулярные полярные органические загрязнители, содержащиеся в воде в следовых количествах и выделяемые из воды с огромным трудом (например, хлоруксусная кислота). Особенность эксклюзионной хроматографии - разделять молекулы в растворе по их размеру делает метод незаменимым при исследовании природных и синтетических высокомолекулярных органических загрязнителей воды [1'8].

На рис. 9 (с. 81) представлена схема выбора варианта ВЭЖХ для анализа органических соединений.

Для эффективного хроматографического разделения в ВЭЖХ используются кварцевые полукапиллярные (внутренний диаметр от 1 до нескольких мм) и капиллярные (от 1 до нескольких мкм) колонки с подходящей фазой, нанесенной на внутреннюю стенку колонки. Обычно колонки достаточно дороги, поэтому работать в них нужно особенно тщательно. Метод ВЭЖХ также требует предварительной подготовки растворителей, реагентов высокой чистоты и анализируемых проб. Растворители подвергают дегазации и перед вводом в колонку пропускают через специальные фильтрующие патроны. Растворы анализируемых органических соединений также подлежат фильтрации. При наличии в анализируемых растворах сложных смесей органических соединений желательно провести предварительное их разделение.

Обнаружение (детектирование) анализируемых веществ может осуще-

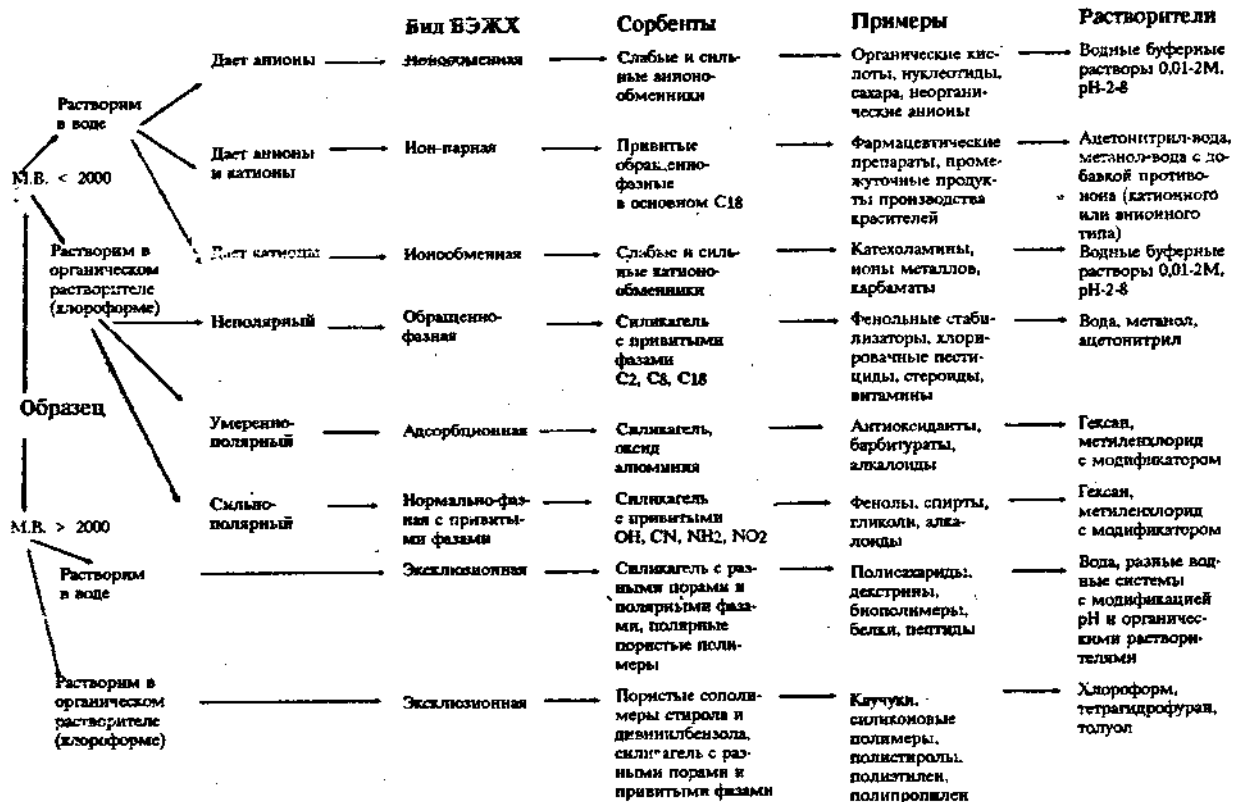


Рис. 9. Схем. выбора варианта ВЭЖХ для анализа [147]

ствляются как одновременно с элюированием, так и независимо от процесса хроматографирования. При детектировании одновременно с хроматографированием чаще других используются системы, основанные на измерении оптических (поглощение в УФ-области, флуоресценция, показатель преломления) или электрохимических (электропроводность, вольтамперометрическое поведение соединений и т.д.) характеристик элюата.

Практические наставления по использованию метода ВЭЖХ в анализе смесей органических соединений хорошо изложены в монографии [147], а некоторые примеры приведены в табл. 28.

Таблица 28

Примеры использования высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения следовых количеств органических веществ в воде [97 и ссылки оттуда]

Определяемые соединения	Концентрация или количество	Подготовка образца, предшествующая ВЭЖХ	Метод обнаружения*
ПАУ	> 7 нг/л	Жидкостная экстракция	УФ
Фенолы	1-50 нг	То же	УФ
Галогенуглеводороды	> 1 мг/л 1 млн ⁻¹	Превращение в производные	УФ
2,4 - Д	0,5-50 мг/л млн ⁻¹	Без подготовки	УФ
Карбофуран и продукты его метаболизма	> 1 мкг/л 1млрд ⁻¹	Без подготовки	УФ
Карбарил, нафтол-1	0,1-0,5 мкг/л млрд ⁻¹	Хроматографическое обогащение	УФ
Карбаматные пестициды	> 40 нг		ЭХ
Ароматические амины	25нг-5нг/мл	Экстракция	ЭХ
Анионные ПАВ	1-5 нг	Хроматографическое обогащение	ФМ
Алкилбензолсульфонаты	5-200 нг	Жидкостная экстракция	УФ
Пиразол	2 мкг/л - 1 мг/л млрд ⁻¹ - 1 млн ⁻¹	Хроматографическое Обогащение	УФ

* УФ - ультрафиолетовая спектроскопия, ЭХ - электрохимические методы, ФМ - флуориметрия.

Возможно также сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрией, но в таком случае перед введением образца в ионный источник масс-спектрометра обычно упаривают растворитель. Это практически раздельное применение обоих методов, и жидкостной хроматограф с масс-спектрометром работают независимо друг от друга в своих оптимальных режимах. Можно использовать любые системы жидкостного хроматографа с любыми элюентами и

специальные методы масс-спектрометрии, разработанные для анализа малолетучих и термически нестабильных веществ, причем отбор фракций и испарение могут быть автоматизированы.

Непосредственное сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометром - проблема очень сложная и в то же время привлекательная [97, 151 и ссылки оттуда]. Наибольшие трудности возникают из-за сильного разбаланса потоков между элюатом, выходящим из колонки ВЭЖХ (до 2 мл/мин, что соответствует 2000 мл/мин газа), и газовым потоком в масс-спектрометр, который редко превышает 20 мл/мин. Кроме того, достаточно сложным является сочетание хроматографической колонки с источником ионов с "мягкой" ионизацией. Как отмечено в [151], исследования в этой области ведутся чрезвычайно интенсивно, так как для анализа сложных примесей органических соединений в объектах окружающей среды метод представляет особый интерес. Ряд интерфейсов для сочетания ВЭЖХ и МС уже выпускаются промышленностью. Это транспортный интерфейс, интерфейс с вводом жидкости в источник ионов и термоструйный интерфейс. Принципы работы, достоинства и недостатки каждого из них, а также ряд примеров использования в конкретных анализах представлены в работах [149, 151, 160].

Следует отметить, что использование баз данных масс-спектров с поисковыми системами на ЭВМ значительно облегчает задачу идентификации соединений, составляющих сложные смеси органических загрязнителей питьевой и природных вод [146, 151].

ГХ-МС или хромато-масс-спектрометрия (ХМС) играет очень важную роль в анализе органических загрязнителей питьевой и природных вод [111а, 142, 149 - 152, 156]. Как отмечено в работе [156], ранее существовала неоправданная тенденция рассматривать одного участника этого тандема простым довеском другого. Считалось, что или масс-спектрометр - это хорошо разработанный детектор для ГХ, или ГХ - лучший esquema обработки пробы для МС. Объединенный прибор - это гораздо больше, чем простая сумма двух его частей, так как МС сложно использовать для анализа смесей, близких по свойствам веществ, а ГХ по своей природе не позволяет идентифицировать компоненты смеси. Объединенный метод ХМС не имеет равных в анализе сложных образцов, если они характеризуются достаточным давлением паров и термически устойчивы. ГХ-детектор дает количественную информацию о каждом компоненте, а МС идентифицирует их, причем масс-спектрометр является все-таки наиболее селективным и чувствительным детектором для хроматографа (см. примеры в табл. 29).

Качественный анализ смесей органических загрязнителей воды проводится по их масс-спектрам, являющихся как бы "отпечатками пальцев" молекулярной структуры неизвестного строения. По масс-спектрам устанавливаются молекулярная масса и основные структурные фрагменты молекулы. Идентификация производится сравнением масс-спектра неизвестного соединения с масс-спектрами эталонных соединений, имеющихся в атласах или каталогах масс-спектров (полученных, как правило, при ионизации электронным ударом).

Примеры применения масс-спектрометрии в определении следовых количеств органических веществ (после их выделения из проб воды) [97 и ссылки оттуда]

Определяемый компонент	Концентрация или количество	Методы выделения, предшествующие масс-спектрометрии*
Углеводороды		ЖЭ/ГЖХ; АПР/ГЖХ
Терфенылы	0,1 мкг/л	ЖЭ/ГХ/ГЖХ
ПАУ	50 нг	ЖЭ/ЖХ
" "	0,5 нг	ЖЭ/ЖХ/ГЖХ
" "	1 нг/л	Смола ХАД 2/ГЖХ
Алканы (60 различных соединений)	20 нг/л	Смола ХАД 2/ГЖХ
Галогенсодержащие органические соединения	1 мкг/л	ГЖХ
Хлорированные соединения	0,1-10 мкг/л	ЖЭ/ГЖХ
Хлорированные пестициды	0,05 нг/л	Смола ХАД 2/ГЖХ
ПХБ	20 нг	Полиуретан/ГЖХ
Пентахлорфенол	200 нг	ЖЭ/ГЖХ
Галогенированные соединения неизвестного строения		ГЖХ
Винилхлорид	1 мкг/л	Очистка/ГЖХ
" "	0,01-10 мкг/л	Очистка
" "	1 нг/л	ГЖХ
Акриламид	0,1 нг/мл	ГЖХ
Алкилбензолсульфонаты	1 мкг/л	ЖЭ/ГЖХ

* ЖЭ - жидкостная экстракция; ГЖХ - газо-жидкостная хроматография; АПР - анализ пара над раствором; ГХ - гель-хроматография; ЖХ - жидкостная хроматография

Дополнительно к масс-спектрам получают хроматографическую информацию - индексы удерживания на разных неподвижных фазах, а детектирование масс-спектрометром в целом значительно повышает разрешение хроматографических пиков на ионных масс-хроматографах, по сравнению с другими хроматографическими детекторами.

В современных хромато-масс-спектрометрах все управление приборами, настройка и слежение за рабочими параметрами, накопление и обработка данных находятся под управлением ЭВМ. Обработка данных включает прежде всего первичную обработку: выдачу на дисплей или печать масс-хроматограмм по полному ионному току или по выбранным ионам; выдачу масс-спектров, зарегистрированных в любой точке хроматограммы; вычитание фона; нормализацию спектра и т.д. В зависимости от решаемой задачи могут быть использованы программы идентификации и количественного анализа. Поиск аналогов по базам данных масс-спектров осуществляется автоматически.

В настоящее время существует несколько информационно-поисковых систем. За рубежом широкое распространение получили три поисковые системы [151]:

1) PEAK - диалоговая система, в которой каждый пик вводится с обозначением границ его максимальной и минимальной интенсивности;

2) KB - система, в которой выбираются по два пика из каждого интервала по 14 а.е.м. (атомная единица массы);

3) PBM - вероятностная поисковая система, в которой сравнение анализируемого и эталонного спектров основано на статистической распространенности масс ионов и интенсивности их токов.

Наиболее эффективна система PBM, использующая метод обратного поиска и принцип статистического отбора признаков в масс-спектрах. Этот же принцип реализован в информационно-поисковой системе, разработанной в Новосибирском институте органической химии СО РАН [162, 163]. Он основан на вычитании библиотечного спектра идентифицированного соединения из анализируемого спектра смеси. По остатку анализируемого соединения легче идентифицировать оставшиеся компоненты.

Недостаток информации в библиотеке масс-спектров восполняется при выполнении качественного анализа применением интерпретирующих систем (например, Stirs-Self-Trained Interpretative and Retrieval System), которые по выработанным корреляционным статистическим зависимостям между структурой соединений и масс-спектрам позволяют воссоздать отдельные фрагменты структур анализируемого соединения и даже всю молекулу целиком. Информационно-поисковая система для определения структуры органических соединений по их масс-спектрам, разработанная в НИОХ СО РАН, включает интерпретирующую систему многофункционального назначения. Система производит поиск по справочным данным спектра соединения заданной структуры, поиск спектров соединений, близких по структуре анализируемому, выявление статистически обоснованных спектро-структурных корреляций, установление молекулярной массы и элементного состава соединений, качественный анализ малых компонентных смесей, генерацию структур по заданному набору фрагментов,

проверку соответствия выдвинутой гипотезы о строении молекулы экспериментальному спектру [164].

Развитием интерпретирующих систем являются экспертные системы - вычислительные системы, включающие формализованные в определенном виде знания в некоторой конкретной области и способные принимать решения на основе этих знаний. Например [165], для совместной интерпретации спектральных данных, получаемых разными способами (ИК, ^{13}C -ЯМР и МС), была построена малая экспертная система, база данных которой включает карты спектро-структурных корреляций. Метод позволяет анализировать молекулы, спектры которых отсутствуют в базе данных [149, 151].

При количественном анализе после предварительной идентификации компонентов анализируемой смеси выбирают аналитические характеристики для каждого из определяемых компонентов. В случае ХМС - это хроматографический пик на масс-хроматограммах по полному ионному току или по отдельным характеристическим ионам. Необходимым условием количественного анализа является исключение различных погрешностей путем стандартизации аналитических и расчетных параметров.

Количество каждого компонента смеси определяется по относительной величине площади пика данного компонента на соответствующей масс-хроматограмме с учетом коэффициента чувствительности (величины аналитического сигнала на единицу количества анализируемого компонента). Коэффициенты чувствительности определяют заранее по стандартным соединениям или рассчитывают их теоретические значения, используя модели. Площадь хроматографического пика связывают с соответствующим ему количеством вещества с помощью градуировочной зависимости, полученной с использованием внешних или внутренних стандартов. При этом наиболее подходящими являются изотопно-меченые стандарты, подбираемые по массе, структуре и химическим свойствам наиболее близко к измеряемым компонентам смеси. Благодаря этому меченые стандарты идеально подходят для контроля всей процедуры анализа, начиная с экстракции пробы, очистки и получения производных [151].

Очевидно, что при отсутствии информации в базах данных или обоснованного стандарта для определенных анализируемых смесей, компоненты ее могут быть определены. Как отмечено в [150], в настоящее время доступность изотопно-меченых соединений очень ограничена, но USEPA, например, предпринимает необходимые меры для обеспечения аналитических лабораторий такими соединениями, особенно для анализа приоритетных загрязнителей питьевой и природных вод.

Таким образом, ВЭЖХ и ХМС являются наиболее гибкими и чувствительными инструментальными методами в анализе следовых количеств органических загрязнителей в питьевой и природных водах. Естественно, в связи с этим стремление исследователей использовать эти методы в изучении органических загрязнителей в объектах окружающей среды, несмотря на сложности, обусловленные аппаратным оформлением методов, обслуживание и интерпретацию получаемой информации. Использование других методов (УФ, ИК, ГЖХ) давно реализовано в

рутинных методиках, применяемых органами государственного и ведомственного контроля для определения нормируемых в водах органических загрязнителей (см. [98, 99, 105]).

Информация по анализу отдельных групп органических загрязнителей питьевой и природных вод показывает существующие и новые разработки в данной области.

3.3.1. Летучие органические вещества

Основную часть летучих органических загрязнителей питьевой воды составляют галогенированные углеводороды, образующиеся наряду с другими галогенированными соединениями в процессе водоподготовки при обеззараживании хлором природных вод, загрязненных как природными, так и антропогенными органическими соединениями. Как было отмечено ранее, в питьевых водах водопроводных станций разных стран обнаружены хлороформ, четыреххлористый углерод, бромдихлорметан, трихлорэтилен, хлордибромметан и другие соединения, обладающие токсическими и канцерогенными свойствами (см. также [11а, 166, 167]).

В связи с тем, что обеззараживание воды хлором - распространенный прием, для контроля с целью соблюдения гигиенических нормативов галогенуглеводородов в питьевой воде необходимо использование надежных высокочувствительных методов с высокой воспроизводимостью.

Выделение и концентрирование низших галогенуглеводородов (как и других летучих органических соединений) проводят одним из методов - газовой экстракцией, сорбцией, жидкостной экстракцией или совмещением их, например, газовой экстракции и сорбции. Анализируют летучие органические соединения в основном ГХ с ДЭЗ или ПИД, а также ГХ-МС [168 - 171].

Наиболее часто при анализе галогенированных углеводородов в воде для выделения используется газовая экстракция ("Stripping"), отбор пробы равновесного пара ("Headspace") [159, 172 - 174], а также метод отдувки и улавливания ("Purge and trap") на подходящем сорбенте [175 - 179]. Так, методика рутинного анализа хлористого метилена, хлороформа, трихлорэтана, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена и других соединений на уровне мкг/л основана на анализе равновесного пара методом ГХ-ДЭЗ. Методика предусматривает использование автоматического пробоотборника, продолжительность анализа 6 мин [180].

Метод динамического парофазного анализа (газовой экстракции) в сочетании с ГХ-МС для идентификации летучих органических соединений в деионизированной питьевой и природных водах описан в [176]. Определяемые соединения извлекают потоком гелия, улавливают на Tenax GC и затем вводят в капиллярную колонку с помощью флеш-десорбции. Предел обнаружения 1 - 2 мкг/л при объеме, равном 300 мл.

Определены оптимальные условия улавливания летучих органических соединений (в том числе галогенированных углеводородов) после извлечения их из воды отдувкой гелием. Сорбенты Carbosieve S-111 и Carborakb

(система Tekmar LCC-2), температура колонки с сорбентом 10°C, скорость газа 10 мл/мин. Анализ летучих соединений выполнен на хроматографе Varian-3700 с ПИД и ДЭЗ [191]. В данной работе рассмотрены факторы, влияющие на ГХ-определение летучих органических соединений в воде с использованием капиллярных колонок (см. также [111а]).

Описано [181] три варианта статического парофазного дозирования равновесного пара на капиллярную колонку: 1) непосредственно на колонку; 2) парофазное криогенное дозирование на начальный участок капиллярной колонки, охлаждаемый азотом; 3) парофазное дозирование с концентрированием на гидрофобном сорбенте (Тенакс GC) с дальнейшей термической десорбцией в охлаждаемый жидким азотом начальный участок капиллярной колонки. При прямом дозировании пробы пределы обнаружения составляли (в мкг/л): 8 (CH_2Cl_2), 9,5 (CHCl_3), 15 (CCl_4); при применении промежуточного криогенного накопления летучих органических соединений - 0,6 (CH_2Cl_2), 0,5 (CHCl_3), 1,2 (CCl_4). Ограничением криогенного накопления примесей из воды являются влажность газа и вероятность вымораживания воды в низкотемпературной ловушке.

На методе отдувки и улавливания с последующей сорбцией, термической десорбции и ГХ-анализе с использованием капиллярных колонок основаны также стандартные методики определения летучих органических соединений USEPA [98]. Модификация данных методов рассмотрена в работе [182].

Аналогичный прием концентрирования использован в простом и точном способе определения галогенорганических соединений в воде. Отдувка производится с помощью азота, сорбция на микроколонке со смолой ХАД 4. Десорбция однако проводится экстракцией смесью метанола с диэтиловым эфиром. Полученный элюат анализируют с помощью ГЖХ. Все соединения определены по этой методике на уровне их ПДК в питьевой воде. Продолжительность анализа около 30 мин [178].

Как показано в [168] (см. также [183]), в последние годы большой интерес вновь вызывает жидкостная экстракция - самый простой и быстрый способ извлечения примесей. Применение специальных автоматических экстракторов с последующим автоматическим вводом проб в газовый хроматограф позволяет снизить трудоемкость и увеличить производительность пробоподготовки. При экстракции тригалометанов пентаном с последующим анализом экстракта методом ГХ-ДЭЗ предел обнаружения составляет 10 нг/л.

Наряду с описанными методами всегда интересна возможность прямого ввода проб в хроматографическую колонку. Проблемы связаны с тем, что низкие концентрации определяемых веществ требуют ввода значительного количества воды, разрушающего почти все неподвижные фазы. В [168] описано применение специальных форколонок с CaC_2 , где вода превращается в ацетилен и выходит до галометанов. Показана также возможность использования для прямого ввода воды капиллярных колонок с толстым слоем иммобилизованной неподвижной жидкой фазы.

3.3.2. Фенолы

Совершенствование методик анализа фенола и его производных в питьевой воде обусловлено как их токсичностью, так и тем, что эти часто присутствующие в воде соединения даже при незначительном содержании заметно ухудшают вкусовые качества и запах воды. Так, фенол по вкусу и запаху обнаруживается в питьевой воде на уровне от 0,01 до 0,1 мг/л. При обеззараживании воды хлорированием этот эффект повышается на 1-2 порядка и, например, хлорфенол обнаруживается на вкус уже при концентрации 0,000004 мг/л, что примерно соответствует одной его молекуле на 10^{12} не имеющих запаха и вкуса молекул [99, 105]. Именно экологические факторы фенола и его производных обусловили то, что США и европейские страны включили 9 соединений этого ряда в список N 1 приоритетных загрязнений воды [184].

Стандартные методы определения фенолов в воде основаны на летучести с паром некоторых соединений этого ряда и образовании окрашенных соединений с 4-аминоантипирином или пирамидоном. Определение фенолов проводят фотометрированием растворов полученных соединений. Метод позволяет определять фенолы в воде на уровне ПДК (0,001 мг/л). Общее содержание нелетучих фенолов определяют, экстрагируя их эфиром из остатка после отгона летучих фенолов [98 - 100, 105].

В работе [185] приведены данные о степени извлечения 42 фенольных соединений при отгонке с водяным паром. Найдено, например, что для фенола, 2-нитрофенола, 2-метоксифенола, 2-бромфенола, 2-хлорфенола, дихлорфенолов, трихлорфенолов, диметилфенола степень извлечения составляет более 95%, а для 3-нитрофенола - 3,7%, 4-нитрофенола - 1,8%, резорцина - 0,4%, аминофенолов - 0,1-0,2% (отгонку проводили из модельных растворов с концентрацией 0,2 мг/л в полумикродистилляционном аппарате, конденсат анализировали по УФ-поглощению).

Для определения фенолов, содержащихся в питьевой воде в следовых количествах, необходимо их концентрирование, экстракцией или сорбцией (см. примеры в табл. 25, 26). Авторы работы [111] считают, что основным методом концентрирования фенолов является экстракция. Следует напомнить, что соединения этой группы значительно различаются по полярности и экстракционным свойствам. Соединения с высокой полярностью и образующие с водой сильные водородные связи как, например, *p*-нитрофенол, очень плохо экстрагируются. По данным [186], для фенола и пентахлорфенола, содержащихся в воде на уровне нескольких мкг/л, степень извлечения равна 30 и 75-95% соответственно. Исследования показали, что количественное выделение фенолов (при содержании на уровне 1-10 мкг/л) возможно при одновременном использовании высаливателей (NaCl , Na_2SO_4) и сольватропных реагентов (камфора, трибутилфосфат, диалкилфосфат).

По данным, приведенным в обзоре [111] (ссылка оттуда), фенолы количественно экстрагируют из водных растворов в виде хлор-, бром-,

ацетилпроизводных, ионных ассоциатов с тетрабутиламмонием, хинони-мишных соединений, производных пентафторбензола и азокрасителей. При определении аминифенолов методом ГХ-МС их дериватизацию проводят в два этапа. Сначала определяемые соединения переводят в ацилпроизводные и концентрируют экстракцией хлористым метилом, а затем полученный концентрат обрабатывают трифторуксусным ангидридом.

Эффективным является концентрирование фенолов при сочетании испарения с экстракцией - при испарении в течение 1,5 ч из подкисленных растворов, содержащих NaCl, степень извлечения фенола, крезола, 2,4-диметилфенола, о-нитрофенола дистилловым эфиром достигала 86-96% [111].

Анализ выделенных фенолов может быть выполнен фотометрированием или с помощью ТСХ, ГХ-ДЭЭ, ВЭЖХ-УФ детектором [98, 99, 105], причем данные методы позволяют определять индивидуальные фенолы и их производные. Это важно в связи с тем, что ПДК этих соединений значительно различаются между собой [96]. Ниже приведены некоторые примеры концентрирования и анализа фенолов в питьевой и природных водах.

На уровне ПДК (0,001 мг/л) предложено определять фенол в воде, используя реакцию хлорирования с целью увеличения степени извлечения его с 38 до 97% при однократной экстракции [187].

Экстракционно-хроматографическое концентрирование фенолов из воды описано в работе [188]. Экстракция проводится в динамических условиях (10 мл/мин) амилацетатом, нанесенным на Полисорб-1, рекстракция - 2,5-5%-м раствором NaCl при pH 12,5-13; степень извлечения фенолов 95-97%. Предел обнаружения при фотометрическом определении составил 1 мкг/л. Время анализа 1-1,5 ч. Модификация способа - концентрирование фенолов смесью октана и трибутилфосфата, нанесенных на Полисорб-1 [189].

В работе [190] методика определения фенолов включает экстракцию хлороформом, упаривание растворителя до 0,2-0,3 мл, выделение фракции фенолов методом ТСХ элюированием ацетоном и последующее фотометрирование. Интервал определяемых концентраций фенола 0,5-10 мкг/л при объеме, равном 1 л.

Описана [191] автоматическая система выделения и концентрирования фенолов в сочетании с ВЭЖХ и флуоресцентным детектированием. Концентрирование выполняется последовательно на двух сорбционных колонках, на первой - отделяют определяемые вещества от ионных соединений, затем их элюируют и концентрируют на короткой предколонке, заполненной сильноосновным аниономитом Аминекс А-28. При анализе водопроводной и речной воды степень выделения фенолов составляет ~86%, предел обнаружения 10 нг/л.

Способ повышения чувствительности флуоресцентного детектирования фенолов в виде дансилпроизводных при определении методом ВЭЖХ представлен в работе [192]. На выходе аналитической колонки дансилпроизводные облучают УФ-светом, что приводит к образованию дансил-окси- и дансилметокси-производных, флуоресценция которых в $\sim 8 \cdot 10^3$ раз

выше, чем исходных соединений. Предложенный способ детектирования использован для определения монозамещенных фенолов, три-, тетра- и пентахлорфенолов в речной воде. Фенолы концентрируют на микроколонке (2x4,6 мм) с сорбентом PRP - 1 при скорости потока 10 мл/мин ($V = 0,75$ л), десорбируют метанолом, упаривают концентрат досуха, дериватизируют дансилхлоридом в ацетоне. Полученные производные экстрагируют толуолом, удаляют растворитель и анализируют методом ВЭЖХ. Предел обнаружения составляет 200 нг для монозамещенных фенолов и 1 нг для пентахлорфенола.

Анализ фенола и его производных в воде на уровне мкг/л с помощью ВЭЖХ представлен в работах [193 - 196].

ГХ-определение (с ДЭЗ, ПИД, в сочетании с МС) следовых количеств фенолов в воде с каким-либо способом пробоподготовки отражено во многих публикациях (см., например, [197 - 201]).

В работе [199] для определения фенолов на уровне нг/л проводят последовательно следующие операции: сорбционное извлечение на пагронах SP-207 SDBE (1,6x12 см) при скорости подачи пробы 100 мл/мин, элюирование метанолом, очистку концентрата на анионите, ацетилирование в водно-щелочной среде, экстракционное извлечение деривата и его анализ методом ГХ-ПИД или ГХ-МС. Степень извлечения фенолов составляет 65-101%, предел обнаружения - 0,2 нг/л при объеме, равном 20 л.

При ГХ-определении хлорфенолов предварительное превращение их в анизолы, ацетаты, производные пентафторбензола значительно улучшает условия их хроматографического разделения на капиллярных колонках большого диаметра или с нанесенной фазой SE-54 [200]. Лучшие результаты получены при определении хлорфенолов в виде пентафторбензильных эфиров методом ГХ-ДЭЗ на набивных колонках. Аминофенолы предварительно метилируют в водной фазе, затем в смесь вводят пентафторбензилхлорид, дериват экстрагируют этилацетатом (2 x 100 мл). Степень извлечения фенолов 63-73%, предел обнаружения 0,2-0,4 мкг/л.

Для широкого применения рекомендован метод определения фенольных загрязнений в воде с использованием проницаемых для фенола силиконовых поликарбонатных мембран [198]. Метод заключается в том, что фенол проникает через мембрану, собирается на полимерном адсорбенте, десорбируется и определяется с помощью ГХ-ПИД. Установлено, что между скоростью проникновения фенола через мембрану и его концентрацией существует прямо пропорциональная зависимость. Отмечено, что при выборе оптимальных условий процесса (температуры, pH, площади поверхности мембраны, сорбента и др.) возможно широкое применение метода для определения низких концентраций фенольных загрязнителей воды.

3.3.3. ПАУ

К приоритетным загрязняющим веществам отнесено 16 ПАУ, суммарное содержание шести из них (флуорантен, бензофлуорантен, бензофлу-

орен, бензопирен, бензоперилен и инденопирен) нормируется в питьевой воде на уровне 200 нг/л [16]. Для определения ПАУ на уровне нг/л необходимы высокочувствительные методы, способные определять отдельные соединения, составляющие смесь ПАУ, ибо не все соединения обладают одинаковой кашперогенностью.

Наиболее перспективными для анализа следовых количеств ПАУ в воде являются капиллярная газожидкостная хроматография и ВЭЖХ с УФ-и/или флуоресцентным детектированием предварительно обогащенных проб сорбцией или экстракцией [54, 97, 99, 111, 142, 151, 202 - 204].

По данным, представленным в обзоре [111], для сорбции ПАУ из воды использовали иониты ХАД2, ХАД4 (степень извлечения ПАУ при концентрации их в воде 200 мкг/л 90-100%), активированные угли и графитированные сажи, а также стандартные колонки, содержащие октадецилсиликагель (Sep-Pak C₁₈) (см. примеры в табл. 24).

При экстракционном концентрировании в качестве экстрагентов используют гексан, циклогексан, смеси хлороформа и четыреххлористого углерода и др. Например, метод определения ПАУ, представленный в работе [205], включает: непрерывную экстракцию гексаном в течение 50 ч при скорости дистилляции 5 мл/мин (объем пробы 2 л, объем экстрагента 150 мл), упаривание экстракта досуха, растворение в тетрагидрофуране (100 мкл), выделение фракции ПАУ методом ТСХ на силикагеле, растворение ПАУ в тетрагидрофуране и анализ концентрата методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Степень выделения ПАУ при концентрации на уровне 5 нг/л - $85 \pm 10\%$.

В другой работе при определении ПАУ в питьевой воде на уровне 8-45 нг/л с помощью ВЭЖХ с флуоресцентным детектором обогащение пробы было проведено на концентрационной колонке [206].

Для концентрирования ПАУ и N-аналогов ПАУ - азааренов (хинолина, изохинолина, азофлуорена, акридина, бензохинолинкарбазола) из питьевой, поверхностных и подземных вод использовали стандартные патроны с октадецилсиликагелем (Sep-Pak C₁₈). Элюирование проводили 100 мкл растворителя (коэффициент концентрирования 10^3). ПАУ анализировали ГХ-методом на капиллярных колонках [125], азаарены - методом ВЭЖХ с УФ-детектированием [207].

Как отмечено в [208], степень концентрирования ПАУ зависит от состава водной фазы и может быть значительно повышена (примерно на 3 порядка) путем введения добавок метанола. Это было продемонстрировано на примере пирена при концентрировании его на силикагеле с последующим определением разработанным методом лазерной флуоресценции непосредственно на сорбенте. Показано, что сочетание концентрирования с последующим измерением флуоресценции твердой фазы позволяет снизить предел обнаружения до 1,7 нг/л ПАУ.

Из других методов определения ПАУ в воде, а также идентификации соединений, отметим метод низкотемпературной люминесценции с предварительным экстракционным концентрированием (см., например, [209, 210]). В работе [211] описано устройство для определения ПАУ методом низкотемпературной люминесценции, в котором на движущейся медной

ленте происходит быстрое замораживание анализируемой пробы (экстракт ПАУ в гексане, 50 мкл) до 15°K, а после измерения спектров люминесценции - нагревание и удаление ПАУ. Анализ одной пробы длится 5 мин, градуировочный график линеен в интервале концентраций 1-5 мкг/л ПАУ (пирен, перилен, 1,2-бензпирен, фенантрен и др.).

Определение ПАУ в воде может быть также выполнено с помощью вольтамперометрического метода после предварительного концентрирования экстракцией [212, 213], а также других методов [133].

Анализируя использование различных методов определения ПАУ в воде вместе с авторами [203], отметим, что метод ВЭЖХ - наиболее привлекательный для контроля подобных загрязнителей питьевой воды. Используемым для разделения сложных смесей ПАУ фаз нормальной полярности или химически модифицированных сорбентов, капиллярных колонок, градиентного элюирования и высокочувствительных систем детектирования удастся успешно решать достаточно сложные проблемы определения, в том числе идентификации следовых количеств сложных смесей ПАУ, загрязняющих природные и питьевые воды.

Авторы [203] отмечают, что главные преимущества анализа ПАУ методом ВЭЖХ обусловлены возможностью применения высокочувствительных и селективных детекторов, используя свойства ароматических соединений сильно поглощать ультрафиолетовый свет, а некоторых - проявлять интенсивную флуоресценцию, с помощью ультрафиолетовых и флуориметрических детекторов можно эффективно анализировать сложные смеси ПАУ. Однако полностью разделить изомерные ПАУ в сложных смесях при анализе ВЭЖХ не удастся даже применением наиболее селективных и эффективных колонок. Для большей достоверности получаемых сведений целесообразно сочетание ВЭЖХ с ГХ-МС, а также другими спектральными методами. Как уже было отмечено ранее, использование компьютерной техники позволяет свести к минимуму время, затрачиваемое на сопоставление полученных сведений, и повысить точность аналитических определений.

Следует отметить, что широкое признание в нашей стране и за рубежом получили микроколоночные жидкостные хроматографы, при помощи которых можно решать разнообразные исследовательские и технические задачи. В частности, для анализа ПАУ советские исследователи успешно используют хроматографы серии "Миличром" [214].

3.3.4. Пестициды

Пестициды - это органические соединения, функциональные группы которых содержат атомы галогенов, фосфора, азота, серы. К группе галогенорганических пестицидов относятся хлорпроизводные углеводородов алифатического и ароматического рядов (гексахлорбутадиеи, гексахлорциклогексан, ДДТ, метоксиклор и др.); хлорпроизводные алифатических, алкиларилкарбонных, арилоксиалкилкарбонных кислот, мочевины (монурон, линурон, диурон); хлорорганические триазины (сима-

зин, атразин) и др. К группе фосфорорганических пестицидов относятся производные фосфористой, фосфорной, тиофосфорной (метафос, метилнитрофос, байтекс), дитиофосфорной (карбофос, рогор, антио) и фосфорной (хлорофос) кислот. В отдельную группу можно выделить производные карбамидовой, тио- и дитиокарбамидовой кислот (севин, эптам, цинеб) [215, 216].

Как правило, все эти соединения являются неэлектролитами или слабыми электролитами, и растворимость их в воде в значительной степени определяется химической структурой. Фосфорорганические пестициды лучше растворимы в воде и менее стабильны в окружающей среде, чем хлорорганические пестициды, хотя в пределах одной подгруппы соединений, имеющих подобную химическую структуру, наблюдаются значительные различия в растворимости. Пестициды могут при утловывать в воде в растворенном и суспендированном виде, что особенно характерно для хлорорганических пестицидов. Например, ДДТ образует в воде истинный раствор и может находиться в виде суспендированных частиц диаметром более 41 А. Концентрация истинного насыщенного раствора ДДТ равна 1,2 мкг/л, (25°С), в то время, как концентрация раствора, насыщенного суспендированными частицами - 15 мкг/л. Показано также, что ДДТ и другие хлорорганические пестициды летучи с парами воды, причем менее полярные пестициды обладают большей способностью к испарению [217, 218 и ссылки оттуда]. Эти и другие свойства данных органических соединений учитываются при анализе их остаточных количеств в воде и других объектах окружающей среды. Процесс анализа воды на содержание остаточных количеств пестицидов, как и в других случаях, включает стадии пробоотбора, извлечения и концентрирования пестицидов, очистку концентрата, идентификацию и количественное определение соединений данной группы. Как отмечено в [217], выбор метода концентрирования в анализе пестицидов имеет решающее значение. В настоящее время для концентрирования используют в основном экстракционные и сорбционные методы [155, 217 - 221].

При концентрировании пестицидов экстракцией обычно учитываются их константы ионизации и коэффициенты распределения в системе вода - органический растворитель, которые позволяют сделать выбор эффективного экстрагента. Для извлечения неполярных и малополярных пестицидов (например, хлорорганических и др.) применяют пентан, гексан, четыреххлористый углерод, петролейный эфир, бензол, хлороформ. Для более полярных (фосфорорганические соединения, хлорфеноксиалкилкарбоновые кислоты, карбаматы и др.) используют хлористый метилен и диэтиловый эфир. Смеси растворителей (хлористый метилен - петролейный эфир, диэтиловый эфир - петролейный эфир) позволяют извлекать и концентрировать пестициды различной полярности [155, 217 - 221].

На примере фосфорорганических пестицидов авторы работы [219] показали, как природа растворителей влияет на эффективность их концентрирования экстракцией. Так, алифатические углеводороды извлекают амиды фосфорной кислоты не более, чем на 35%. Растворители, способ-

ныс образовывать π -комплексы (диэтиловый эфир), увеличивают извлечение до 50%; экстракция хлороформом, хлористым метиленом обеспечивает извлечение 80-95% пестицидов. Влияние природы растворителя на экстракцию фосфорорганических пестицидов, не содержащих групп, способных образовывать водородные связи, крайне незначительно. Таким образом, наиболее подходящими растворителями для концентрирования фосфорорганических пестицидов из воды экстракцией являются хлороформ и хлористый метилен [222]. Для большинства фосфорорганических пестицидов величина коэффициента распределения увеличивается с уменьшением pH независимо от природы растворителя. Оптимальное значение pH анализируемых растворов 4÷5.

При более высоких значениях pH (7,0÷8,0) проводят выделение из воды и концентрирование сим-триазинов. Повышение pH приводит к разложению некоторых соединений этой группы. Так, метилтиопроизводные быстро разлагаются в щелочной среде, а хлорсодержащие амино-сим-триазины устойчивы к воздействию щелочей и кислот в широком интервале pH [223]. Концентрирование производных феноксиалкилкарбонновых кислот проводят из водных растворов при pH 1 диэтиловым эфиром [218]. В ряде случаев для повышения эффективности экстракции вводят высаливатели. Например, увеличение концентрации хлорида натрия с 0,5 до 2,5 М повышает коэффициент распределения пестицида лигурона в системе вода-бензол с 9 до 33. При изучении распределения ряда пестицидов между двумя и тремя равновесными и неравновесными фазами: электролит - полярный органический растворитель - неполярный органический растворитель показано преимущество трехфазных систем для концентрирования пестицидов вследствие дополнительного введения растворителя, способного образовывать прочные водородные связи [224].

По данным [218], экстракцию пестицидов проводили в делительных воронках (емкостью 1-2 л) или в стеклянных сосудах различного объема с мешалками, которые для дополнительного перемешивания фаз помещают в аппараты для встряхивания. По мнению авторов данной работы, жидкостные экстракторы, позволяющие обрабатывать большой объем водной пробы, и центрифужные экстракторы большой производительности редко используются в лабораторной практике. Для этой цели нам представляется заслуживающим внимания пример (рис. 10, с. 96) использования ротационного перфоратора для эффективного извлечения экстракцией пентаном из вод остаточных количеств пестицидов (44 соединения - хлорсодержащие пестициды, триазины, производные мочевины, эфиры фосфорной кислоты и др.) [220].

Экстракцию проводят 125 мл n-пентана 1 л воды в ротационном перфораторе. Растворитель в сосуде 3 нагревают. Испаряясь, n-пентан попадает в конденсатор, откуда он стекает в ротационный распределитель, из которого диспергирует в воду мельчайшими каплями. Происходит перколяция растворителя в водную фазу. Экстракция продолжается 30 мин; таким образом органическая фаза постоянно обновляется. Далее органическую фазу высушивают безводным сульфатом натрия и концентрируют до 0,5 мл осторожной отгонкой через колонку Вигрэ. Кон-

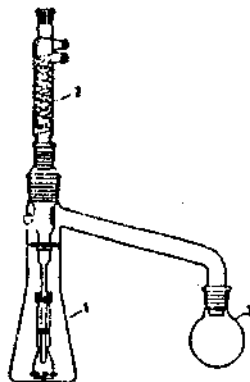


Рис. 10. Ротационный перфоратор (по Людвигу) [220]:

1 - колба для экстракции; 2 - конденсатор; 3 - колба для экстрагента-растворителя

центрированный экстракт может быть сохранен при -20°C до проведения анализа с помощью ГХ.

При определении пестицидов в пробах большого объема (анализ вод подземных и сельскохозяйственных водоисточников) было использовано динамическое экстракционное концентрирование - экстракционная хроматография, в которой неподвижной фазой является органический растворитель в фазе набухшего в нем сополимера стирола с дивинилбензолом сетчатой структуры [219]. Пробу воды (10-20 л) пропускают через колонку (40 x 2,5 см), заполненную набухшим в бензоле сополимером стирола с 2% дивинилбензола (высота слоя в колонке 21 см, количество бензола, связанного сополимером, 44-46 мл). Элюирование поглощенных пестицидов производят бензином. Метод позволяет избежать эмульсий, часто сопровождающих экстракцию, достигать высоких коэффициентов концентрирования, повышать степень извлечения пестицидов из воды, снижать трудоемкость при концентрировании. М.А. Клисенко и соавторы [217 - 219] отмечают, что при динамическом экстракционном извлечении пестицидов аналитические возможности методов определения их значительно расширяются за счет возможности сконцентрировать пестициды из вод в 100-200 раз; сокращения количества органического растворителя, используемого для концентрирования; увеличения эффективности использования органического растворителя; возможности осуществления группового концентрирования пестицидов; возможности определения пестицидов в воде на 3-5 порядков ниже значений ПДК.

При концентрировании пестицидов сорбцией в качестве эффективных адсорбентов используют активированные угли, ионообменные смолы и макропористые синтетические полимеры [218, 219]. Активированный

уголь - неспецифический адсорбент, увеличение степени адсорбции пестицидов достигается использованием нейтральных или слабощелочных растворов, уменьшением скорости протекания через угольный фильтр и снижением температуры раствора. Десорбцию пестицидов обычно проводят в аппаратах Сокелета. Универсальных растворителей для десорбции пестицидов с сорбентов нет, поэтому целесообразно использование различных растворителей и их смесей для последовательной десорбции. Например, для десорбции хлорированных углеводородов обычно используют смесь хлороформа и метанола (1:1) или хлористого метилена с петролевым эфиром (2:8); для большинства фосфорорганических пестицидов - гексан или изооктан; для ароматических хлорорганических и тиофосфорорганических пестицидов - бензол или его смесь с изопропиловым спиртом.

По данным [97, 218, 219, 225, 226 и др.], для извлечения следовых количеств пестицидов из воды в качестве адсорбентов использовали полиуретаны (хлорорганические инсектициды - ДДТ, линдан, алдрин и др.), ХАД2, ХАД4, ХАД7 (хлор- и фосфорсодержащие пестициды, пингрофенолы, производные пиразина и др.), полисорб и силикагель. В последние годы широко используются для данных целей промышленного изготовления патроны с модифицированным силикагелем Ser-Pak C₁₈ (см. например, [227 - 229]). Десорбция, как отмечено выше, производится подбором соответствующих растворителей.

Качественный и количественный анализ элюатов может быть выполнен с помощью методов ТСХ, ГЖХ, ГХ-МС, ВЭЖХ, ионнообменной хроматографии, спектроскопическими, электрохимическими, а также другими методами (см. [97, 144, 217, 218, 223] и ссылки оттуда). Особенности, преимущества и недостатки этих методов при анализе пестицидов, а также унифицированные методы определения хлор-, фосфорорганических пестицидов, производных сим-триазина, производных феноксиалкилкарбон-вых кислот, диквата, параквата, синтетических пиретроидов и других соединений достаточно подробно описаны в [218]. Приведем лишь некоторые примеры анализа пестицидов в воде.

В связи с широким применением гербицидов - производных сим-триазинов (хлор-, метилметоксиминиосимтриазинов) в обзоре [223] рассмотрено использование методов ТСХ, ГХ с различными детекторами для анализа этих соединений в объектах окружающей среды. Выделение триазинов может быть проведено экстракцией хлористым метилом с заменой растворителя на гексан и очисткой концентрата на Флорисиле (анализ ГХ с N/P-детектором, предел обнаружения 0,025 мкг/л при объеме, равном 1 л) [230], или более простым и быстрым способом - сорбцией на модифицированном силикагеле с последующим элюированием 2-пропанолом (200 мл пробы и 2 мл элюента); концентрат анализировали методом капиллярной ГХ с N/P-детектором, предел обнаружения 0,1-10 мкг/л [227]. В другой работе [231] для обнаружения меламмина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазина) в речной воде на уровне 0,05-0,7 мкг/л был использован метод ГХ/МС. Подготовка пробы к анализу заключалась в очистке на промышленном патроне Ser-Pak C₁₈, кон-

центрировании на активированном угле с последующей десорбцией в аппарате Сокслета в течение 4 ч, упаривании экстракта и дериватизации меламинна смесью трифторуксусной кислоты с N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамидом. Степень извлечения, установленная на модельных растворах с концентрацией 1 мкг/л, составила 97%.

Методика мониторинга ряда хлорсодержащих гербицидов (оксадизон, п-нитрофенил-2,4,6-трихлорфениловый эфир, бутахлор, хлорметоксинил, бифенокс) в речной и водопроводной водах описана в работе [232]. Определяемые соединения выделяли из образцов воды сорбцией на ХАД2, затем элюировали растворителями различной полярности. Анализ проведен методом ГХ-ДЭЗ на кварцевых капиллярных колонках с химически привитыми фазами OV-17, OV-17d, сорбцией на ХАД7 в присутствии высаливателя выделяли из образцов подземных вод гербицид 3-фенил-4-гидрокси-6-хлорпиридазин [226]. Десорбция проведена эфиром; перед анализом методом ГХ на капиллярных колонках (30x0,32 мм) с термоионным N/P-селективным детектором анализируемое соединение дериватизировали пентафторбензоилхлоридом (90°C, 3 ч). Предел обнаружения - 0,07 мкг/л.

Использование метода ВЭЖХ с электрохимическим детектированием в проточной ячейке для определения карбаматов (алдикарб, карбарил, хлорпрофам, диметоат, метиокарб и др.) описано в [233]. Предел обнаружения карбаматов зависит от природы соединения и потенциала детектирования. Для алдикарба, например, предел обнаружения составляет 0,1 нг в пробе, что в 10 раз ниже, чем при определении с УФ- или флуоресцентным детектором. Метод ВЭЖХ с электрохимическим детектированием применен и для прямого определения в воде некоторых пестицидов - производных карбамата и мочевины [234].

На основе биохимического детектирования разработана методика систематического количественного анализа и идентификации широко распространенных фосфорорганических пестицидов [235] (см. также [218]). Смесью пестицидов разделяют на пластинках Силуфола и соединения детектируют по ингибированию фермента - холинэстеразы; ингибиторы обнаруживаются в виде белых пятен на голубом фоне. Различные способы активизации фосфорорганических соединений на хроматографических пластинках позволяют разделить их на 3 группы: 1) определяющиеся с высокой чувствительностью без активации - эфиры фосфорной кислоты и др.; 2) определяющиеся после активации бромом - тионовые производные, дитиофосфаты; 3) определяющиеся после активации аммиаком - производные фосфоновой кислоты (хлорофос, бутонат и др.). Идентификация в каждой группе производится по значениям R_f по отношению к метафосу.

Представляют интерес экспрессные методы определения пестицидов в воде. Основой экспресс-определения пестицидов в воде (и в воздухе), представленного в [225], является динамическая сорбция пестицидов на макросетчатом карбоцепном сорбенте - полисорбе С 60/100, помещенном в полиэтиленовый патрон - концентратор. Применение патронов - концентраторов имеет ряд преимуществ по сравнению с экстракционными методами концентрирования: возможность концентрирования в 20-40 раз,

сокращение подготовительных стадий и времени проведения анализа, сокращение объемов растворителей, возможность определения пестицидов в воде на 1-2 порядка ниже ПДК, а также проведения концентрирования в полевых условиях. К тому же сообщается, что выпущена опытная партия концентраторов и проведены их натурные испытания.

Предложен экспрессный метод определения фунгицида афоса, основанный на ГХ-а анализе равновесного пара, образующегося над раствором в герметизированной системе в присутствии высаливателя; предел обнаружения 0,3 мкг/л [236]. Для экспрессного обнаружения в питьевой воде гербицидов - производных фенокснуксусной кислоты рекомендован [237] метод ВЭЖХ в сочетании с концентрированием на сорбенте Baker C₁₈HC; при концентрациях - 15 мкг/л степень извлечения пестицидов составляет 63-70%. Рассмотрены также возможности применения иммунохимических методов для экспрессного детектирования пестицидов при обследовании большого количества образцов воды [238].

3.3.5. Нефтепродукты

Сумма неполярных и малополярных, т.е. алифатических, ароматических и алициклических углеводородов, составляющих нефтепродукты, попадая из-за недостаточно очищенных сточных вод в природные водоемы и далее в питьевую воду, ухудшает не только ее органолептические характеристики, но и обуславливает при потреблении загрязненной нефтепродуктами питьевой воды отдаленные эффекты. Они связаны с токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами таких соединений, составляющих нефтепродукты, как бензол, ПАУ и др.

Появление специфического вкуса и запаха определяется растворимостью углеводородов в воде и интенсивностью запаха и вкуса. В связи с этим интересны данные о растворимости в воде некоторых углеводородов и нефтепродуктов [239] (мкг/л):

Бензол	1160
Толуол	511
Нормальный бензин	31
Автобензин I	361
- " - II	146
- " - III	93
- " - IV	505
Дизельное топливо	17,2

Растворимость углеводородов снижается в ряду: ароматические соединения > нафтены > парафины, а также при увеличении молекулярной массы соединения. Углеводороды, отгоняемые в потоке воздуха при комнатной температуре, относят к летучим нефтепродуктам. В связи с этим следует отметить, что при определении загрязнения питьевой воды нефтепродуктами на стадиях их выделения и концентрирования из проб воды возможны потери летучих углеводородов. По данным [240], они могут достигать 6-40%, а наиболее легкие фракции (также, как бензин, керосин

и т.д.) теряются почти полностью. В зависимости от поставленной задачи может быть проведен групповой анализ и анализ фракций летучих и нелетучих углеводородов.

Для определения фракции летучих углеводородов в питьевой воде пригодны приемы выделения, концентрирования и анализа, описанные в разд. 3.3.1 - летучие органические вещества. Авторы работы [239] подчеркивают, что для концентрирования отогнанных с воздухом из пробы воды летучих углеводородов более всего пригодна сорбция активированным углем. При этом для обогащения фракции на одну колонку с углем возможна отгонка летучих соединений из нескольких проб воды. Десорбция рекомендована ацетоном, который затем смешивают с водным раствором желатинны для турбидиметрического детектирования. При этом сопутствующие вещества, растворяясь в воде, не образуют эмульсий с желатиной.

Более распространен в настоящее время анализ летучей фракции методом газовой хроматографии. Пробоподготовка при этом проводится как газовой экстракцией (по схеме [119, 174]: извлечение летучих углеводородов инертным газом → сорбция в ловушке на сорбенте Тенакс GC → термическая десорбция → криогенное концентрирование в верхней части капиллярной колонки хроматографа → газохроматографическое определение), так и жидкостной экстракцией [99, 239 - 241].

Концентрирование летучей фракции нефтезагрязнений может быть выполнено хроматодистилляционным методом (ХД), являющимся модификацией газовой экстракции [242]. Метод заключается в выделении летучих примесей из раствора путем многократного испарения. Этот процесс осуществляется в специальной колонке с металлическими или стеклянными шариками, которую устанавливают перед хроматографической колонкой. Метод ХД позволяет проводить определения органических веществ в воде непосредственно без выделения и после экстракции без дополнительного испарения [243]. Метод обеспечивает концентрирование определяемых соединений на 4-5 порядков и этим методом проведено определение летучих углеводородов C₆-C₁₀ [243]. Сочетание газовой экстракции с ГХ-ПИД позволяет достигать при массовых определениях нефтепродуктов предела обнаружения 1-5 нг/л [244].

Не меньшую, а возможно большую опасность для потребителя представляют нелетучие нефтепродукты в питьевой воде (в том числе сырая нефть, моторные топлива, смазочные масла и другие загрязнители). Они мало растворимы в воде, хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, что используется при их выделении и концентрировании методом жидкостной экстракции. По данным [239 и ссылки оттуда], в качестве экстрагентов для выделения нефтепродуктов из воды широко используют гексан и четыреххлористый углерод (применяют также пентан, фреон-113). Но наиболее оптимальным из них является четыреххлористый углерод, который более селективен, негорюч, недорог, мало растворим в воде (0,8 г/л), обладает наибольшей плотностью (1,595 мг/мл) и позволяет извлекать при однократной экстракции до 90% нефтезагрязнений. Кроме того, использование четыреххлористого углерода в качестве

экстрагента не требует его отгонки при последующем детектировании определяемых соединений методом ИК-спектроскопии.

Как отмечено в [239], применение двух растворителей при извлечении нефтепродуктов позволяет провести их предварительное фракционирование; так, пиробензол извлекает из подземных вод растворимые формы нефтепродуктов и бензиновые загрязнения, а гексан - нефть, керосин и дизельное топливо.

Для концентрирования следовых количеств нелетучих нефтепродуктов сорбцией используются активированный уголь, пенополиэфир, Тенакс GC, октадецилсиликагель и др. [97, 99, 241, 245]. Так, в работе [246] качественное и количественное определение нефтепродуктов в воде (керосин, бензин, дизельное масло и др.) проведено с помощью ГХ в сочетании с выделением их на октадецилфункциональном сорбенте Лихосорб SI-60 (55x5,5 мм, 30 мкм) с последующим элюированием 350 мкл сероуглерода, коэффициент концентрирования $3 \cdot 10^3$, предел обнаружения 0,05 мг/л при объеме, равном 1 л, степень извлечения 80-100%. Для качественного определения использован принцип "отпечатков пальцев".

Особенности концентрирования отдельных компонентов нефтепродуктов таких, как: летучие и нелетучие углеводороды, полициклические углеводороды, смолы и асфальтены рассмотрены в работе [247], а для детектирования этих соединений [248] предложены методы, представленные в табл. 30 [248].

Т а б л и ц а 30

Методы определения летучих и нелетучих углеводородов, полициклических углеводородов, смол, асфальтенов [248]

Компонент	Метод	Диапазон концентраций, мг/л
Нелетучие углеводороды	Люминесцентный	0,05-1,00
	УФ-спектрофотометрический	0,10-0,80
	ИК-спектрофотометрический	0,08-0,30
	Комбинированный	0,10-0,80
	Бесстандартный по органическому углеводороду	0,02-0,10
Летучие углеводороды Полициклические углеводороды	ИК-спектрофотометрический	0,10-0,20
	Люминесцентный	$6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$
3,4 - бензпирен	УФ-спектрофотометрический	$6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$
	Низкотемпературная люминесцентная	$6 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$
Смолы, асфальтены	Люминесцентный	0,01-0,10

* Комбинированный метод основан на измерении абсорбции в ИК- и УФ-диапазонах и расчете общего содержания углеводородных соединений.

** Бесстандартный метод предложен вместо гравиметрического в качестве прямого арбитражного и основан на пиролизном сжигании предварительно отделенных углеводородов и их определении по содержанию органического углерода на оптико-акустическом газанализаторе.

Важное место в арсенале аналитических методов определения следовых количеств нефтезагрязнений в воде занимают хроматографические методы - ТСХ, ГЖХ, ГХ-МС, ВЭЖХ, позволяющие надежно и эффективно проводить качественный и количественный анализ определяемых соединений.

Таким образом, схема определения нефтезагрязнений питьевой воды может включать следующие стадии после пробоотбора:

1) выделение и концентрирование летучих углеводородов (динамическая газовая экстракция, жидкостная экстракция, сорбция);

2) выделение и концентрирование нелетучих нефтезагрязнений (жидкостная экстракция, сорбция);

3) отделение определяемых соединений от сопутствующих примесей и других классов соединений (колоночная хроматография, ТСХ);

4) качественный и количественный анализ определяемых соединений с помощью ИК-, УФ-, люминесцентной спектроскопии, ГХ, ГХ-МС, ВЭЖХ.

Возможны варианты данной схемы. Например, групповой анализ нефтезагрязнений сочетанием жидкостной экстракции и ГХ-определения или вообще прямой ввод пробы в хроматограф [241], (см. также разд. 3.3.1 и 3.3.3).

3.3.6. ПАВ

Анализ методов, используемых при определении ПАВ в водах, показывает (см. табл. 25 - 28), что наиболее широкое применение находят экстракционно-фотометрические методы, позволяющие обнаружить данные загрязнители на уровне ПДК.

В качестве реагентов для образования детектируемых фотометрически ассоциатов при анализе анионных ПАВ используют катионные красители или катионные комплексы металлов. Как отмечено в [94], методы с использованием катионных комплексов металлов более селективны, но и более трудоемки.

При определении катионных ПАВ фотометрируют экстрагированные ассоциаты ПАВ с анионами кислых реагентов красителей, а при определении неионогенных ПАВ - ассоциаты с различными органическими и комплексными анионами.

Наряду с этими методами, как показано выше, для определения следовых количеств (нг) ПАВ в воде применяют масс-спектрометрический метод и ВЭЖХ - с фотометрическим детектированием [249, 250].

Методы ТСХ и ИК-спектроскопия применяются чаще для идентификации ПАВ в воде.

Что же касается ГЖХ, то для данных загрязнителей использование этого метода определения является достаточно сложным и трудоемким (см., например, [251]). В табл. 31 представлены основные методы определения ПАВ в воде, включенные в национальные и международные стандарты.

Используемые ранее в СССР, а теперь в России, рекомендации по

Методы определения содержания ПАВ в питьевых, природных
и сточных водах, включенные в национальные и международные стандарты [94]

Вид ПАВ	Страна или международная организация	Анализируемый объект	Метод	Реагент	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Погрешность определения, %
1	2	3	4	5	6	7
АПАВ	ИСО (Международная организация по стандартизации), США, Австрия, ФРГ, ВНР, Дания, Испания, Колумбия, Нидерланды, Норвегия, НРБ, ПНР, Франция, Чехословакия, Великобритания	Питьевые воды, поверхностные воды, промышленные и коммунальные сточные воды	Экстракционно-фотометрический	Метилсеновый голубой	0,025-100	7-20
	НРБ	Поверхностные, подземные, дождевые воды	"-	Ремакриловый голубой, азур А	0,05-1,0	7
	ПНР	Поверхностные, сточные воды	Титриметрический двухфазный	Гиамин 1622 (хлорид петиленбензиламмония)	0,8-1000	10-25
НПАВ	ИСО, Австрия, Франция, ФРГ	Поверхностные, сточные воды	Атомно-адсорбционный	Модифицированный реактив Драгендорфа	0,05-0,25	10
			Потенциометрический	"-	0,25-0,8	

1	2	3	4	5	6	7
		Потенциометрический	УФ-спектрометрический	Модифицированный реактив Драгендорфа	0,5-1,0	
	НРБ	Природные (поверхностные и подземные) воды	ТСХ	То же	0,2-2,0	20
	НРБ, ПНР	То же	фотометрический	Фосфорновольфрамовая гетерополиокислота, гидрохинон	2,0-25,0	15
	Чехословакия	"	Экстракционно-фотометрический	Фосфорновольфрамовая гетерополиокислота	0,5-40	—
НПАВ	Великобритания, ПНР	Промышленные сточные воды	То же	Роданокобальтат аммония	0,5-20,0	10
КПАВ	Великобритания	То же	"	Метиленовый голубой	до 100	—
	ПНР	Поверхностные и сточные воды	Титриметрический	Лаурилсульфонат натрия	4-200	10

применению конкретных методов определения ПАВ в природных и сточных водах изложены в документе [252] (см. также [253, 254]). Авторы работы [94] считают, что основной недостаток отечественных методик - отсутствие установленных показателей погрешности. Они отмечают, что зарубежные методики измерения концентраций отличаются от отечественных минимизацией мешающего влияния основной массы неорганических анионов и органических веществ, не обладающих явно выраженными поверхностно-активными свойствами.

Другое отличие заключается в детальном учете особенностей пробоподготовки, обусловленных спецификой ПАВ, а также в подробной регламентации операций, направленных на уменьшение фоновых помех, устранение других возможных составляющих случайной погрешности определения.

Определение анионных ПАВ. Для количественного определения анионных ПАВ наиболее широко используют экстракционно-фотометрический метод, основанный на их способности образовывать ионные ассоциаты с катионными красителями. Ассоциаты извлекают растворителем в органическую фазу и фотометрируют (табл. 32).

Т а б л и ц а 32

Экстракционно-фотометрическое определение анионных ПАВ
[94 и ссылки оттуда]

Реагент	Экстрагент	Предел обнаружения, мкг/мл	Примечание
Метиленовый синий	Хлороформ	0,01-0,8	Фотометрируют при $\lambda = 652$ нм, мешают определению S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, гуминовые кислоты, НПAB
Азур А	Хлороформ	0,02	$\lambda = 623$ нм
Ремакрил красный 2В	Хлороформ	50,0	$\lambda = 623$ нм
Ремакрил синий В			$\lambda = 538$ нм
Бриллиантовый зеленый	Бензол	1,0	$\lambda = 645$ нм
Розанилин	Хлороформ,	1,5	$\lambda = 540$ нм
	этилацетат		Необходимо центрифугирование орг. слоя
Этиловiolet	Бензол, толуол	1,0	$\lambda = 615$ нм
Акридиновый желтый	Хлороформ	0,01	Флуоресценция $\lambda = 436$ нм
Сафранин Т	Дихлорэтан	0,01	Флуоресценция $\lambda = 546$ нм
Феносафранин	Дихлорэтан	0,01	Флуоресценция $\lambda = 546$ нм

В качестве реагентов используют метиленовый синий, азур, бриллиантовый зеленый и другие красители. Обилие экстракционно-фотометрических методов побудило авторов работы [94] сравнить ряд реагентов по

чувствительности и селективности. Проведенное исследование показало, что методы с использованием наиболее широко применяемых реагентов равноценны как по чувствительности, так и по селективности. Различна степень извлечения растворителями ионных ассоциатов. Для ее увеличения необходима оптимизация данной стадии. Так, вследствие невысокой степени извлечения ионного ассоциата с метиленовым синим хлороформом (84%) экстракцию проводят несколько раз или интенсифицируют процесс добавками метанола [255]. В этой связи следует отметить, что этилвиолет имеет значительное преимущество перед другими катионными красителями, так как его ассоциат с анионными ПАВ извлекается количественно (97-100%) при однократной экстракции [111]. Кроме того, при использовании экстракционно-фотометрического метода существует (по-видимому, только в нашей стране) проблема стандартных образцов с определенными метрологическими характеристиками для установления градуировочных характеристик [94]. В работе [256] в качестве стандарта рекомендован додецилсульфат натрия. Выбор додецилсульфата натрия в качестве стандартного вещества при экстракционно-фотометрическом определении анионных ПАВ (реагент метиленовый синий) обусловлен тем, что это индивидуальное соединение легко может быть получено в лаборатории и в производственных условиях. Оно достаточно просто определяется в растворах. Кроме того, планируется промышленный выпуск стандартных образцов этого соединения в виде сухого вещества, запаянного в ампулы. Интервал определяемых ассоциатов анионных ПАВ с метиленовым синим с использованием стандарта додецилсульфата натрия - 0,1-40 мг/л.

Один из наиболее чувствительных методов определения анионных ПАВ, по данным [111], основан на экстракции ассоциатов ПАВ с катионным комплексом медь (II) - этилендиамин, при анализе экстракта методом электротермической атомно-адсорбционной спектрометрии. Предел обнаружения - 0,3 мкг/л.

В качестве реагентов могут быть использованы другие катионные комплексы металлов (табл. 33). Определение анионных ПАВ проводится также фотометрически.

Для определения анионных ПАВ в речной и питьевой воде разработан проточно-инжекционный фотометрический метод; ассоциаты ПАВ с метиленовым синим экстрагируют дихлорэтаном и отделяют с помощью пористой мембраны (0,8 мкм), предел обнаружения 5 мкг/л при $V = 300$ мкл и частоте инъекций 20 ч^{-1} [257]. Следовые количества анионных ПАВ в воде (нг) были определены с помощью ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием [258]. Отмечено [259], что выделение анионных ПАВ из воды в концентрациях 20 млрд^{-1} (нг) может быть эффективно выполнено с помощью ионообменных смол.

Для определения менее распространенных катионных ПАВ также используют экстракционно-фотометрические методики (табл. 34, с. 108).

В работе [260] описана проточно-инжекционная система для экстракционного извлечения катионных ПАВ из речной, питьевой и сточной воды и их косвенного определения методом атомно-абсорбционной спект-

Экстракционно-фотометрическое определение аннионных ПАВ
с помощью катионных комплексов металлов [94 и ссылки оттуда]

Реагент-комплекс	Экстрагент	Предел обнаружения, мг/л	Примечание
Бис-2-(2-Пиридилазо)- 5-Диэтиламминофенолят Co (II)	Бензол	$2 \cdot 10^{-4}$	$\lambda = 550$ нм, $E = 5 \cdot 10^4$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ , мешают Fe ³⁺ , SiO ₄ ⁻
Фенантролин Cu(II)	Хлороформ	До 0,05	Атомно-абсорбцион- ным методом или фо- тометрически в виде комплекса с 3-про- пил-5-гидрокси-5-Д- арабинотетрагидрокси- бутил-3-3 тиазоли- дин-2-тионом в воде
Этилендиамина Cu(II)	Хлороформ	0,1	Вытеснение катионно- го комплекса меди из ассоциата метиле- новым синим или азуром
	"	$5 \cdot 10^{-3}$	Добавляют к экстрак- ту 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтол и диэтил- амин
Ффантролин Fe(III)	Хлороформ	0,5	$\lambda = 512$ нм, $E = 1,12 \cdot 10^4$ л· моль ⁻¹ ·см ⁻¹
Дипиридил Fe(II)	Хлороформ	-	$\lambda = 522$ нм, $E = 8,6 \cdot 10^3$ л· моль ⁻¹ ·см ⁻¹
Комплекс Cu(II) с ПАВ	Смесь хлороформ- бутан	-	Интервал определе- мых концентраций 3-30 мг/л

Экстракционно-фотометрические методики определения катионных ПАВ [94 и ссылки оттуда]

Реагент	Экстракт	Предел обнаружения, мг/л	Примечание
Бромфеноловый синий	Хлороформ	5	Мешающее влияние SO_4^{2-} , NO_3^- , CNS^- устраняется пропусканием через смолу Дауэкс (1x8) в СГ форме
Эозин	Хлороформ	0,4	$\lambda = 530-535$ нм
Бромкрезоловый зеленый + хинин	Дихлорэтан	0,35	Четвертичные аммониевые соединения и амины не мешают
Оранжевый П Кобальт тиоцианат	Метанол Бензол	5	Определяют Co либо колориметрически, либо непламенной атомной абсорбцией
Галогенпроизводные флуоресцеина	Хлороформ	0,01	Флуоресценция
Дисульфидный голубой	Хлороформ	0,001	$\lambda = 628$ нм
Реактив Драгендорфа	Хлороформ	0,1	Спектрофотометрия, ИК-определение
Бромкрезоловый пурпурный	Хлороформ	0,005	$\lambda = 410$ нм
Пикриновая кислота	Дихлорэтан	$5 \cdot 10^{-3}$	Мешают неионные ПАВ

рометрии; катионные ПАВ извлекают в виде ассоциатов с $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ метилбутилкетонном с последующим отделением органического слоя и определением Co методом ААС. Степень извлечения катионных ПАВ 97-100%, предел обнаружения 0,13 (додецилтриметиламмоний) и 0,21 мг/л (тетрагентиламмоний бромид), частота инъекций 35 ч^{-1} .

Разработан [261] метод определения катионных ПАВ в воде на основе масс-спектрометрии с бомбардировкой быстрыми атомами.

Определение неионогенных ПАВ, считают авторы [95], сопряжено с большими трудностями, чем определение ионных ПАВ, поскольку образцы, как правило, очень неоднородны по молекулярному весу и число типов неионогенных ПАВ достаточно велико.

Для определения неионогенных ПАВ разного типа преимущественно используют их способность образовывать в водных растворах полиоксоионные катионы, дающие малодиссоциированные труднорастворимые или экстрагирующиеся ассоциаты с различными органическими или комплексными анионами (табл. 35). Например, комплексный висмутидид бария (реактив Драгендорфа) используют в нескольких вариантах, в одном из них осадок, образовавшийся при взаимодействии реактива с неионогенными ПАВ, выделяют; растворяют в растворе тартрата аммония и определяют висмут фотометрически или потенциометрически с пиirroлидиндиэтиокарбаматом.

Широко распространены методы определения неионогенных ПАВ, основанные на осаждении их хлоридом бария и различными комплексными анионами. Чаще всего используют фосфорно-вольфрамовую кислоту. Выпадающий осадок отделяют, прокачивают и определяют барий гравиметрически. Анализ может быть закончен фотометрически, определением количества осажденного вольфрама, например, с помощью гидрохинона в серной кислоте [95].

На уровне нескольких мкг/л можно извлекать неионогенные ПАВ дихлорэтаном из воды в виде ассоциатов с пикратом калия в присутствии 0,2 М NaCl. Степень извлечения более 93%, значительное мешающее влияние оказывают углеводороды, анионные и катионные ПАВ. Применение тетрабромфенолфталеина вместо пикрата калия повышает степень извлечения и чувствительность определения; при экстракции о-дихлорбензолом коэффициент концентрирования составляет 40 и предел обнаружения 4 мкг/л. Экстракцию гексаном используют для отделения неионогенных ПАВ и отделения от анионных ПАВ, степень извлечения при концентрациях 5-10 мкг/л составляет 88% [111 и ссылки оттуда].

В работе [262] показано, что метод "висмутактивных веществ" можно с небольшими изменениями использовать для анализа природных вод; определяемые компоненты экстрагируют из водных растворов, удаляют растворитель, остаток очищают на ионитах, ПАВ осаждают из раствора смесью $\text{BaCl}_2\text{-KBiI}_4$ и в осадке определяют Bi потенциометрическим, УФ-спектрофотометрическим или ААС-методами.

В интервале концентраций $(0,1-10) \cdot 10^{-4}$ М неионогенные ПАВ (полиоксигетилированные спирты и алкилфенолы) могут быть определены в воде спектрофотометрическим методом [263], основанном на образовании ассоциатов с хромуразол S-Cu (II) ($\Sigma_{640} = 7 \cdot 10^3$). На величину молярного коэффициента поглощения мало влияют длина углеводородной цепочки и степень оксигетилирования молекулы, хотя в другой системе (хромуразол S-Al (III)-ПАВ) присутствие электролитов может значительно изменить оптические свойства системы при концентрациях ПАВ $10^{-5} + 10^{-4}$ М [264].

Наиболее удобным и простым методом определения неионогенных ПАВ в воде (и других объектах окружающей среды), по мнению авторов [265], является метод ВЭЖХ. Сочетание ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием ($\lambda_{\text{возб.}} = 230$ нм, $\lambda_{\text{изл.}} = 302$ нм) позволяет снизить предел обнаружения до 0,2 нг в пробе.

Экстракционно-фотометрические методики определения
неионогенных ПАВ [94 и ссылки оттуда]

Реагент	Экстракт	Предел обнаружения, мг/л	Примечание
Реактив Драгендорфа	Этилацетат, этилацетат: хлороформ	0,1	Определение потенциометрическим титрованием пириролидин-1-дитиокарбоксилатом натрия; ААС, УФ-спектрометрия, Вt-ЭДТА комплекса при 263,5 нм, либо в виде комплекса с ксиленоловым оранжевым. Многостадийен и длителен
Гидринокобальт	Хлороформ, бензол	100	
Фосфорновольфрамовая кислота в присутствии Ва ²⁺	Метилэтилкетон	0,6-1,0	Определение с дитиолом
Фосфорномолибденовая кислота в присутствии Ва ²⁺ или Са ²⁺	Хлороформ, этилацетат	0,03-2	Предварительное концентрирование хлороформом или этилацетатом, Мо определяется в осадке методом ААС, либо фотометрически путем растворения в конц. Н ₂ SO ₄
Никрат калия (Na, Ba)	Дихлорэтан (3-5) · 10 ⁻³		Мешают катионные ПАВ
Тетрацианоцинкат калия	o-дихлорбензол	1,5 · 10 ⁻²	Определяют Zn в экстракте пиридилизо-нафтолом с добавлением триэтанолamina
Фосфорномолибденовая кислота	Хлороформ	0,1	Предварительное концентрирование хлороформом, восстановление комплекса Мо(VI) до Мо(V) и фотометрирование при λ = 470 нм
Роданидный комплекс Fe(III)	Дихлорэтан	2-16	Фотометрирование при λ = 510 нм

3.3.7. Диоксины

Определению диоксинов в объектах окружающей среды посвящено значительное количество публикаций, достаточно полно этот вопрос обсуждается в обзорах В.И. Высочина [86] и Л.А. Федорова и Б.Ф. Мясоедова [80], поэтому мы рассмотрим основные положения из отмеченных и других работ, касающиеся анализа диоксинов в воде.

Уникальные токсикологические свойства диоксинов по риску поражения иммунных систем в пико- и фемтограммовых концентрациях ($n \cdot 10^{-15}$ г), позволили отнести их к чрезвычайно опасным ксенобиотикам, что обусловило необходимость разработки уникально чувствительных методов (на уровне ppb и ppt - мг/л и нг/л соответственно)*.

По данным [267], при определении ксенобиотиков в объектах окружающей среды сформировалось два подхода: 1) одновременное определение всех изомеров и изомеров в обогащенной фракции, отделенной от матрицы; 2) определение отдельных изомеров, часто наиболее токсичных. Оба подхода находят применение для общего ориентирования в экологической обстановке, хотя первый более пригоден для программ мониторинга.

Методики, используемые для анализа высокотоксичных ксенобиотиков; должны обеспечивать:

- высокую чувствительность, что обусловлено исключительной токсичностью диоксина (2,3,7,8-ТХДД) и родственных соединений;
- высокую селективность, что связано с необходимостью отделения определяемых ксенобиотиков от сопутствующих соединений;
- высокую избирательность, позволяющую определять отдельные изомеры (например, 2,3,7,8-ТХДД в присутствии остальных 21 C_{12} -изомеров диоксина);
- высокую воспроизводимость результатов при количественном определении.

Данным требованиям удовлетворяет инструментальная база ряда аналитических лабораторий Швеции, Швейцарии, США, Италии, Германии, Канады, Японии, Франции, Норвегии и других промышленно развитых стран, где и была создана целостная методология определения 2,3,7,8-ТХДД и других диоксинов в любых объектах окружающей среды [80 и ссылки оттуда]. При этом следует отметить, что проблемы анализа диоксинов в объектах окружающей среды постоянно обсуждаются на международных симпозиумах с неизменным названием "Диоксин". Это вызвано тем, что при анализе ксенобиотиков на фоновом уровне и в присутствии соединений с очень близкими физическими и химическими свойствами (хлор- и бромзамещенных диоксинов насчитывается около 5000), возможны значительные расхождения.

* Федеральное правительство США на исследования, связанные с проблемой диоксинов, израсходовало 500 млн долл. [266] и ежегодно выделяет на эту тематику 5 млн долл. [88].

Общая схема определения микроколичеств органических соединений (в т.ч. диоксинов) в воде включает стадии отбора проб, выделения анализируемых соединений из объема пробы, их очистку, концентрирование, качественный и количественный анализ.

Отбор проб обычно стандартизован, но учитывая, что растворимость диоксинов в воде очень низкая (примерно 200 пг/г), приходится иметь дело с большими объемами проб - 10 л и более.

Выделение анализируемых образцов из проб производится экстракцией подходящими органическими растворителями - гексаном, бензолом, толуолом, хлороформом, хлористым метиленом, диметилсульфоксидом, оказавшимся очень эффективным, или их смесями - гексан/ацетон, хлористый метилен/гексан и др. [80, 87, 97, 145, 268]. Для того, чтобы определяемые вещества не были потеряны в этом процессе и не образовывались вновь, т.е. для контроля процесса, в пробу вводят один или несколько внутренних стандартов из семейства диоксинов - ДД или ДФ, меченных изотопом ^{13}C , ^{14}C , ^3H или ^{37}Cl [97, 269 - 271]. Степень извлечения стандарта составляет обычно 70-80 %. Для повышения полноты извлечения ксенобиотиков из матрицы используют воздействие на образец ультразвуковых колебаний [272, 273], сорбцию с помощью полимерных смол ХАД2, ХАД4 с последующей экстракцией [86, 97]. Для экстракции больших проб воды (200 л и более) растворителями, плотность которых больше плотности воды, разработан специальный экстрактор [274].

Очистка экстрактов, концентрирование и предварительное разделение ксенобиотиков могут быть произведены перераспределением из одной системы растворителей в другую [97, 275], а также с помощью ТСХ, КХ, гель-хроматографии, ВЭЖХ. Процедура очистки предусматривает многократное хроматографирование (на окиси кремния, окиси алюминия и на окиси кремния, модифицированной концентрированной серной кислотой), что позволяет извлекать все дибензодиоксины и дибензофураны при содержании индикаторного 2,3,7,8-ТХДД на уровне 1-10 ppt [276, 277]. Эффективной является очистка экстрактов активированным углем, избирательно сорбирующим плоские полиароматические углеводороды [270, 271]. Наиболее часто стандартные методики для очистки экстрактов используют хроматографическую фильтрацию через колонки с окисью алюминия, колонки с многослойным заполнением или колонки с флорисилом [80, 97, 274, 278].

Качественный и количественный анализ включает определение в очищенном экстракте отдельных групп ДД и ДФ (например, всех 2,3,7,8 Cl_4 - содержащих гомологов и изомеров, всех Cl_4 изомеров ДД и ДФ, всех групп изомеров Cl_5 - и Cl_6 - ДД и т.д.) или раздельное определение каждого компонента смеси. Для этой цели последовательно или прямым комбинированием используют газовые хроматографы и масс-спектрометры, обладающие высокой точностью, чувствительностью и устойчивостью в работе.

Так, разделение отдельных изомеров ксенобиотиков производится с помощью хроматографии высокого разрешения при программировании

температуры на капиллярных стеклянных или кварцевых колонках длиной до 60 м (внутренний диаметр около 0,25 мм). В качестве неподвижной фазы применяют Силар 10с, OV-17, OV-101, DB-5, DB-225, SP-2330, SP-2331, SE-54, CP Sil 88, SILOV и др. [80].

Суммируя в своем обзоре данные по типу колонок и условиям хроматографирования ДД и ДФ, В.И. Высочин отмечает [86], что "пока нет возможности заранее предсказать, какой образец, на каких колонках и в каких условиях следует анализировать, однако более полярные колонки мало подходят для скрининговых исследований".

При хромато-масс-спектрометрическом анализе ксенобиотиков используют методы химической и электронной ионизации, позволившие создать селективную высокочувствительную систему детекции.

Ионизация электронным ударом (EI; условия ионизации: до 70 эВ, 250 °С). Предел обнаружения 1-10 пкг для Cl_4 - ксенобиотиков ДД и ДФ и наиболее подходит для Cl_4 -производных ДД и ДФ. 10-50 пкг для Cl_8 -соединений достигается использованием одно- и многоионных детекторов (SID и MID). Для получения полного масс-спектра требуется 0,1-1 нг вещества. Химическая ионизация отрицательных ионов (NCI) с использованием в качестве реагента метана (0,35 торр, 180 °С) обеспечивает высокую чувствительность определения всех высокохлорированных ДД и ДФ (без 2,3,7,8-ТХДД). Чувствительность этого метода при использовании SID составляет 10-100 фг, т.е. на 1-2 порядка выше, чем при ионизации электронным ударом EI [80 и ссылки отсюда].

Описано применение тандем-масс-спектрометрии (MS-MS) для детекции 2,3,7,8-ТХДД на уровне 10-50 пкг [97, 279 - 281]. Преимущество комбинирования двух масс-спектрометров, один из которых служит только для генерирования и разделения ионов, а второй - для их обнаружения и идентификации, заключается в возможности определения низких концентраций сравнительно нелетучих соединений в сложных смесях [97].

Как отмечено в [86], сравнение результатов анализа, полученных с помощью ГХ-МС низкого разрешения, ГХ-МС высокого разрешения и ГХ-МС-МС, показывает, что легче идет работа на ГХ-МС высокого разрешения, причем использование малых и средних ЭВМ в качестве систем сбора и обработки данных ГХ-МС значительно повышает эффективность этого метода, позволяя почти автоматически идентифицировать все компоненты анализируемых смесей.

Подчеркивая необходимость детектирования высокотоксичных ксенобиотиков [80, 86, 97, 271, 274, 278, 282, 283], исследователи всегда отмечают высокую стоимость и сложность аппаратуры, а также трудоемкость и продолжительность анализов (как правило, они занимают много дней). Каждый анализ на диоксины (а их нужно делать тысячи) стоит от 600 до 3000 долл. [91]. Кроме того, проведение таких анализов из-за высокой токсичности требует целенаправленного использования приборов, специальных чистых растворителей, реактивов, материалов, стандартов, а также специальных помещений, оборудованных с учетом очень жестких требований техники безопасности.

Несмотря на отмеченные и многие другие трудности, продолжается

развитие и совершенствование техники определения высокотоксичных ксенобиотиков. Для этого с целью улучшения известных методик разрабатывается специальное оборудование для выделения, разделения и определения соединений. Наряду с повышением эффективности компьютеризованных систем количественной оценки результатов хромато-масс-спектрометрического определения ксенобиотиков ведутся работы по созданию аналитической техники, приспособленной к измерениям в субнанограммовых количествах непосредственно в полевых условиях. По данным [284], в ФРГ уже создан такой передвижной масс-спектрометр. Кроме того, развиваются новые подходы к анализу ксенобиотиков, вызванные не только трудоемкостью анализа в рамках использования традиционных методов, но и необходимостью получения экспресс-информации для оценки конкретной эпидемиологической ситуации. По данным, приведенным в [80 и ссылки оттуда], уже сделаны попытки разработать биологические методы определения образцов, когда для биотестирования было использовано свойство избирательного поглощения ксенобиотиков некоторыми представителями флоры и фауны. Особенно перспективно в этом направлении - использование для иммуноопределения моноклональных антител с их специфической реакцией на конкретные диоксины (метод обеспечивает детектирование 0,5 нг 2,3,7,8-ТХДД).

Развитие данного направления, по мнению авторов [80], "может обеспечить резкое снижение денежных и временных затрат на определение образцов различных типов и заложить основу для эффективного мониторинга в реальном масштабе времени".

ГЛАВА 4. ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Поверхностные воды, используемые в водоснабжении в большей степени, чем грунтовые, содержат органические загрязнители. Количество их, определяемое как растворенный органический углерод (или общий органический углерод), по данным [285], может достигать 10 мг/л. При этом около 90% составляют практически нетоксичные, высокомолекулярные природные гуминовые соединения и фульвокислоты, а 10% - более низкомолекулярные органические соединения, к которым относятся как промышленные синтетические органические соединения (алифатические, ароматические соединения, пестициды и др.), так и продукты хлорирования вышеупомянутых соединений, образующиеся в процессе обеззараживания воды хлором.

В грунтовых водах также определяются синтетические органические соединения. Как показано в работе [286], в грунтовых водах США часто определяются несколько летучих органических соединений (трихлорэтилен, дибромхлорпропан, дибромэтилен), пестициды и другие органические соединения. USEPA планирует в ближайшее время мониторинг и нормирование 26 наиболее часто встречающихся в подземных водонесущих органических загрязнителей.

Как было отмечено в гл. 1, по гигиеническим показателям ряд соединений уже нормирован, но это лишь часть идентифицированных и неидентифицированных органических загрязнителей питьевой воды. В связи с этим целесообразны методы обработки воды в процессе водоподготовки, позволяющие свести до возможного минимума присутствующие в ней органические загрязнители.

Для этого в разных странах в типичных схемах водоподготовки предлагаются и обосновываются стадии окисления органических соединений (хлором, озоном, другими окислителями) и фильтрации (через активированный уголь или другие сорбенты) [287], так как известно, что обычно применяемая технология - коагуляция, флокуляция, осветление, отстаивание и обычная фильтрация через песчаные фильтры (см. [288-294]) - не позволяет максимально удалить из воды органические загрязнители. Возможные схемы очистки природных вод с помощью активированного угля и окислителей представлены на рис. 11.

При обсуждении данной схемы в работе [295] отмечено, что озон применяет либо самостоятельно (введением его перед очистными соору-

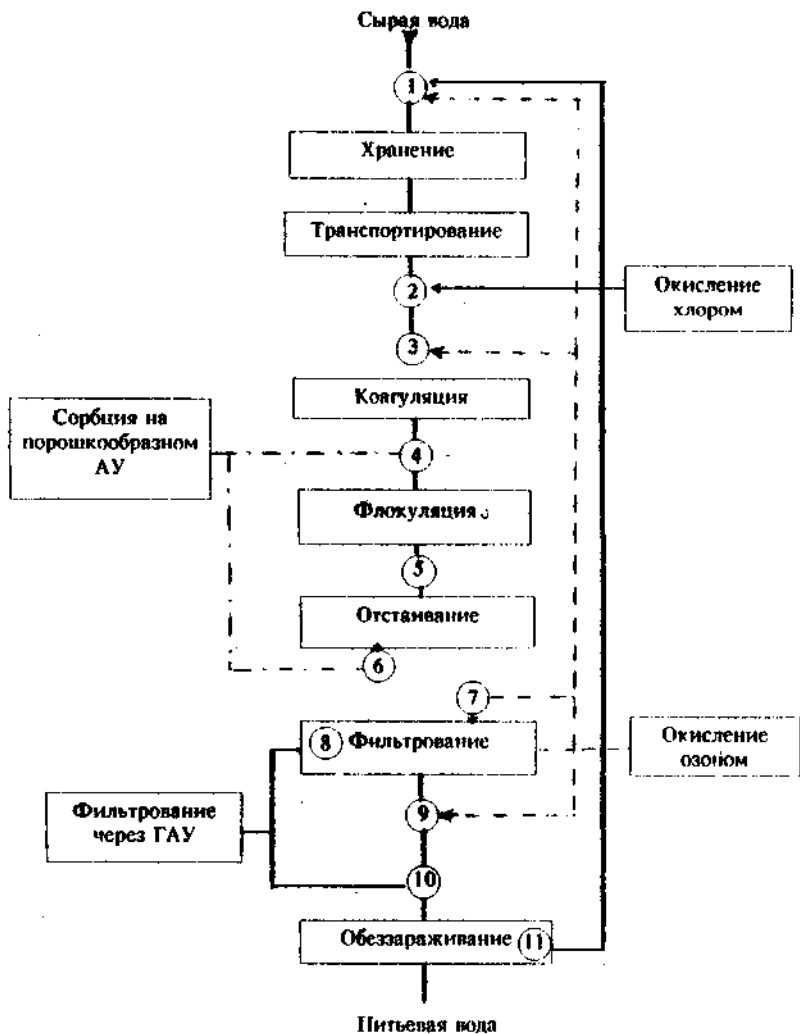


Рис. 11. Возможные случаи применения активированного угля, хлора, озона в технологии очистки воды [295]:

1, 2, 6, 11 - хлорирование; 1, 3, 7, 9, 11 - озонирование; 4, 5, 6 - сорбция на порошкообразном активированном угле; 8, 10 - фильтрация через гранулированный активированный уголь (ГАУ)

жениями и в очищенную воду), либо с хлором. Порошкообразный активированный уголь (АУ) используют лишь в некоторых случаях. Такие схемы очистки воды из водосточников, отличающихся различной степенью загрязненности от промстоков, сельскохозяйственных и городских стоков, испытаны во Франции (различные районы Парижа), Германии (Штутгарт), Швейцарии (Цюрих), Италии (Турин) и Нидерландах (Амстердам). Выбор способа очистки осуществляется в зависимости от различных факторов, основные из которых - качество воды и технико-экономические показатели. Недостатки и преимущества возможных вариантов применения порошкообразного и гранулированного активированного угля, хлора и озона в зависимости от места ввода (см. рис. 11) реагентов и способа использования углей показаны в табл. 36 (см. с. 118).

На основе анализа информации по использованию дополнительных возможных путей очистки воды был сделан вывод, что наиболее эффективный метод - озонирование и фильтрование через гранулированный АУ. Не обсуждая в данном обзоре конкретные технологические схемы очистки природных вод (см. [288 - 294, 296, 297]), рассмотрим применение некоторых современных методов, направленных на уменьшение, разрушение и удаление органических примесей, а также такие традиционные технологические приемы, как коагуляция, флокуляция и фильтрация.

Так, в работе [285] отражены результаты исследований и обзора соответствующей литературы по извлечению различными методами 15 тестируемых низкомолекулярных органических соединений, влияющих на органолептические качества воды и входящих в перечень опасных загрязнителей. Контролируемые стадии используются в технологиях на большинстве водочистных станций США. Это - обычная фильтрация, коагуляция, хлорирование и окисление разными реагентами, а также сорбция на активированном угле.

Реагенты для обработки воды были взяты в таких количествах (мг/л):

Сульфат алюминия	20
Хлор	12
Хлорамин	12
Хлорокись	3
Перманганат калия	2
Порошкообразный АУ	50

Концентрации тестируемых соединений были на уровне ррб (мкг/л). В табл. 37 (см. с. 120) показано уменьшение содержания органических соединений при обработке воды методами, используемыми в практике водоподготовки. Следует отметить, что исследования проводились в закрытой системе, исключаящей унос с воздухом летучих соединений.

Вообще аэрация широко используется для удаления "летучей органики" при водоподготовке. Этот процесс для индивидуальных соединений характеризуется константами Генри, и на практике было подтверждено [285 и ссылки отсюда], что соединения, имеющие константу больше

Сравнение некоторых методов очистки воды [295]

Метод очистки	Способ использования в технологической схеме (см. рис. 11)	Преимущества		Недостатки
1	2	3	3	4
Сорбция порошкообразным АУ	4	Способствует осаждению взвеси Ограниченное время контакта с хлором, препятствующее образованию тригалометанов		Недостаточное время контакта для полной сорбции. Поглощение хлора и ухудшение санитарного состояния сооружений
	5	Лучшие условия для сорбции. Повышение эффективности удаления органических загрязнений		Худшее осветление воды
	6	Лучшие условия для сорбции Более продолжительное время контакта		Опасность проскока угля в очищенную воду
Фильтрация через гранулированный АУ	8	Требуется меньшее количество угля. Уголь загружается взамен песка в существующих фильтрах		Частые промывки приводят к повышенному истиранию и измельчению угля и его выносу из фильтра
	10	Регенерация гранулированного АУ осуществляется реже чем поронкообразного Эксплуатационные расходы уменьшаются. Возможность использования гранулированного АУ для биологической очистки		Использование более крупного активированного угля снижает эффективность сорбции загрязнений Повышенная нагрузка на уголь органическими загрязненными. Отрицательное влияние бактерий Возрастают капитальные затраты

1	2	3	4
Хлорирование	1	Наиболее продолжительное время контакта воды с хлором Поддержание санитарного состояния очистных сооружений	Возможность образования хлорорганических соединений. Необходимость вторичного хлорирования. Высокие дозы хлора
	2	Меньшая возможность образования хлорорганических соединений. Способствует обеспечению воды	
	6	Незначительное образование хлорорганических соединений	Не обеспечивает должного санитарного состояния очистных сооружений
	11	Отсутствие или незначительное образование хлорорганических соединений Наличие остаточного бактерицидного действия в водопроводных сетях	Не обеспечивает должного санитарного состояния очистных сооружений
Озонирование	1	Сохраняет природное качество воды	
	3	Улучшается удаление органических и минеральных веществ	Большие дозы озона, отсутствие бактерицидного действия. Незначительное влияние на процесс биологического разложения
	7	Улучшает удаление органических веществ при последующем фильтровании	Незначительное бактерицидное действие
	9	Способствует улучшению биологических процессов очистки воды на гранулированном АУ Оказывает бактерицидное действие на обрабатываемую воду	
	11	Обеспечивает эффективное обеззараживание воды и улучшает ее высокие потребительские качества	Отсутствие бактерицидного действия в водопроводных сетях

Таблица 37

Уменьшение содержания некоторых соединений в воде (в %) при обработке ее одним из указанных методов [285]

Соединение	Обычная фильтрация	Коагуляции	Обработка				
			хлором	хлораммиак	двуокисью хлора	перманганатом М	порошкооб- разным АУ
Толуол	10,0±8,5	13,7 (n = 2)	16,7±5,8	13,9 (n = 1)	19,5± 14,9	10,3±26,7	95,2 8
Этилбензол	9,1±2,4	8,6±1,7	13,9±11,5	3,6±5,7	3,8±6,0	7,4±6,0	95,1±4,4
1,4 - дихлорбензол	7,9±2,0	7,1±6,0	11,8±13,3	1,4±9,0	-0,4±4,5	6,9±4,6	100,0
2 - этил - 1 - гексамол	-2,0±9,1	-1,0±9,1	4,3±19,2	0,9±7,0	-3,2±10,7	1,5±18,1	73,9±26,8
1 - изопропил - 3 - метоксипиразин	1,0±1,5	1,8±3,7	3,5±2,9	2,2±8,4	3,5±2,0	9,1±2,7	86,1±12,8
Нонаналь	—	—	—	—	—	—	—
2 - метилизоборнеол	4,0±0,6	4,5±1,2	3,7±2,0	4,2±4,2	3,6±1,6	1,8±5,1	53,7±1,8
Транс - 2 - нонен - 1 - аль	—	—	—	—	—	—	—
1,2,4 - трихлор- бензол	10,3±3,6	-6,9±10,0	15,6±17,2	-2,7±11,1	-3,0±11,0	10,3±8,6	100,0
Нафталин	7,3±2,2	4,7±7,0	6,8±10,0	-0,6±6,6	1,3±8,2	4,3±8,6	100,0
2 - изобутил - 3 - метоксипиразин	5,0±3,5	2,3±6,5	8,5±7,0	2,2±3,3	8,9±10,2	3,1±3,4	93,1±6,7
2,3,6 - трихлоранизол	-3,7±1,1	1,2±9,9	7,8±8,8	-5,2±7,1	-3,4±8,6	3,7±6,5	100,0
Геосмин	5,5±3,8	0,6±10,9	10,0±13,2	-4,7±11,3	-3,2±10,3	1,1±5,5	79,2±5,2
Диэтилфталат	-3,7±1,1	-2,5 (n = 2)	-7,6±5,9	-2,0±3,2	1,3±1,1	-14,7±21,3	100,0
Дифениламин	-5,2 (n = 2)	1,6±25,6	49,0±10,5	-4,7±37,1	36,3±27,1	49,6±28,3	37,5±23,7

Нонаналь и нонаналь были неустойчивы в воде, поэтому нет подводящих результатов для них

10^{-3} атм·м³/моль (табл. 38, с. 122), могут быть удалены из воды аэрацией. Это отчасти решает проблему токсических соединений в питьевой воде, хотя, с другой стороны, увеличивается стоимость обработки воды, так как необходим контроль загрязнений воздуха, используемого для аэрации.

Из пятнадцати тестируемых соединений (см. табл. 37) четыре (этилбензол, 1,4-дихлорбензол, толуол и нафталин) имеют константы более 10^{-3} атм·м³/моль, значит они могут быть удалены из воды аэрацией. В связи с тем, что испытания проводились в закрытой системе, потери для всех соединений не превышали 10%.

По данным табл. 37, удаление органических соединений только фильтрацией незначительно, причем быстрая фильтрация через песок, как показано в данном эксперименте, совсем неэффективна. Предпочтительнее медленная фильтрация, механизм очистки воды во время которой, по мнению авторов, связан с биологическими процессами, происходящими на фильтрах.

Реакциям окисления органических примесей воды с помощью хлора, двуокиси хлора, перманганата, озона отводится важная роль в процессе очистки воды. Окисление органических соединений - очень сложный процесс; скорости реакций зависят от многих факторов, таких, как относительные потенциалы ионизации загрязнителей и окислителей (табл. 39, с. 123), тип функциональных групп в молекулах соединений и таких параметров, как pH, температура, концентрация окислителей, присутствие соединений, катализирующих процесс окисления.

Взаимодействие окислителей с органическими соединениями, имеющими двойные связи, различные функциональные группы, приводит к образованию более низкомолекулярных спиртов, альдегидов, кислот и других соединений. Примеры приведены в табл. 40 (с. 123).

Как показывают данные табл. 37, окислители также не обеспечивают высокого уровня очистки. Известно, однако, что самым эффективным окислителем для всех органических соединений является озон (табл. 41).

Активированный уголь (АУ) используется достаточно интенсивно для удаления токсичных органических загрязнителей питьевой воды, а также для нормализации ее вкуса и запаха. Обычно порошкообразный АУ добавляют к воде в процессе обработки перед отстаиванием.

В лабораторных исследованиях (см. табл. 37) все тестовые соединения были удалены из пробы воды, восемь из пятнадцати соединений более, чем на 90% и только одно менее, чем на 50%. Таким образом, обработка воды порошкообразным АУ по сравнению с фильтрацией, коагуляцией, окислением является самым эффективным способом очистки, позволяющим, кроме того, решать проблемы вкуса и запаха воды. Гранулированный АУ, как показано в работах [286, 288, 295], часто более эффективен, чем порошкообразный.

Тем не менее, автор обзора [25] справедливо считает, что современные технологические схемы очистки воды должны интегрировать различные методы, включая фильтрацию, коагуляцию, флотацию, окисление и сорбцию на АУ. Например, необходимость коагуляции для удаления определенных органических загрязнителей таких, как растворимые при-

Константы Генри соединений, определяемых в воде * [285]

Соединение	Константа Генри, атм. м ³ /моль	Соединение	Константа Генри, атм. м ³ /моль
Винилхлорид	6,4	1,2-дихлорпропилен	$2,0 \times 10^{-3}$
Дихлорфторметан	2,1		
Дихлорэтилен (а)	$1,7 \times 10^{-1}$	1,2-дихлорбензол	$1,7 \times 10^{-3}$
Трихлорфторметан	$1,1 \times 10^{-1}$	1,2-дихлорэтан	$1,1 \times 10^{-3}$
Метилбромид	$9,3 \times 10^{-2}$	Гексахлорэтан	$1,1 \times 10^{-3}$
Токсафен	$6,3 \times 10^{-2}$	1,1,2-трихлорэтан	$7,8 \times 10^{-4}$
Четыреххлористый углерод	$2,5 \times 10^{-2}$	Бромформ (в)	$6,3 \times 10^{-4}$
Тетрахлорэтилен	$2,3 \times 10^{-2}$	РСВ (Арохлор 242)	$4,9 \times 10^{-4}$
Хлорэтан	$1,5 \times 10^{-2}$	1,1,2,2-тетрахлорэтан	$4,2 \times 10^{-4}$
		Нафталин	$3,6 \times 10^{-4}$
Трихлорэтилен	$1,0 \times 10^{-2}$	Фтор	$2,1 \times 10^{-4}$
Метилхлорид	$8,0 \times 10^{-3}$	Аценафтен	$1,9 \times 10^{-4}$
РСВ (Арохлор 1260)	$6,1 \times 10^{-3}$	Фенаптрек	$1,3 \times 10^{-4}$
1,2-трансдихлорэтилен	$5,7 \times 10^{-3}$	Бис(2-хлоризо-пропил) эфир	$1,1 \times 10^{-4}$
Этилбензол	$5,7 \times 10^{-3}$	Акролеин	$9,7 \times 10^{-5}$
Толуол	$5,7 \times 10^{-3}$	2-нитрофенол	$7,6 \times 10^{-5}$
1,1-дихлорэтан (а)	$5,1 \times 10^{-3}$	Акрилонитрил	$6,3 \times 10^{-5}$
Бензол (а)	$4,6 \times 10^{-3}$	Ди-п-бутилфталат	$6,3 \times 10^{-5}$
Хлорбензол	$4,0 \times 10^{-3}$	2,4-дихлорфенол	$4,2 \times 10^{-5}$
1,1,1-трихлорэтан (а)	$3,6 \times 10^{-3}$	4,4'-ДДТ	$3,4 \times 10^{-5}$
Хлороформ (а)	$3,4 \times 10^{-3}$	2-хлорфенол	$2,1 \times 10^{-5}$
РСВ (Арохлор 1248)	$3,0 \times 10^{-3}$	Нитробензол	$1,1 \times 10^{-5}$
1,3-дихлорбензол	$2,7 \times 10^{-3}$	Изофорон	$4,2 \times 10^{-6}$
Гептахлор	$2,3 \times 10^{-3}$	Диметилфталат	$4,2 \times 10^{-7}$
РСВ (Арохлор 1254)	$2,3 \times 10^{-3}$	Липидан	$3,2 \times 10^{-7}$
1,4-дихлорбензол	$2,1 \times 10^{-3}$	Фенол	$2,7 \times 10^{-7}$
Альдрин	$2,1 \times 10^{-3}$	Дильдрин	$1,7 \times 10^{-7}$
1,2-дихлорпропан	$2,0 \times 10^{-3}$	4,6-динитро-о-крезол	$1,7 \times 10^{-7}$

Примечание: (а) - соединения, для которых установлен максимально допустимый уровень

* Исследования проведены на 21 предприятии водоподготовки США

Потенциалы ионизации наиболее важных оксидантов
([285] и ссылки оттуда)

Оксиданты		E°, вольт
$\text{Cl}_2(\text{Aq}) + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	2Cl^- +1,39
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ +0,89
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	HClO_2 +1,27
$\text{ClO}_2 + \text{e}^-$	\longrightarrow	ClO_2^- +1,15
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ +2,07
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ +1,24
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$ +1,77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ +1,70
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ +1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ +0,59
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^-$	\longrightarrow	MnO_4^{2-} +0,56

Таблица 40

Окисление перманганатом функциональных групп органических соединений ([285] и ссылки оттуда)

Функциональная группа	Окисленная функциональная группа
>CH=CH-	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH-} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
R-CHO	R-COOH
HCHO, HCOOH	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
RCH_2OH	RCOOH
R_2CHOH	$\text{R}_2\text{C=O}$
$\text{R-NH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$	$\text{R-CH}_2\text{-COOH} + \text{NH}_3 + \text{др. соед.}$
RSH	RSO_3H
R-S-R	RSO_2R
R-S-S-R	$2\text{R-SO}_3\text{H}$
RSOR	RSO_2R
$\text{Ph-NH}_2, \text{Ph-NHR}, \text{Ph-OH}$	$\text{RCOOH, CO}_2, \text{NH}_3 \text{ и др. соед.}$
$\text{Ph-CH}_3, \text{Ph-CH}_2\text{OH}, \text{Ph-CHO}$	Ph-COOH
Фураны	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

Окисление органических соединений хлором, перманганатом и озоном [285]

Соединение	Полупериод реакции хлор	реакции перманганат	окисления озон
Ацетофенон (а)*	2,6 дн	43 дн	25 мин
Бензальдегид	> 3,2 дн	0,60 ч	28 мин
Бензотриазол	8,2 мин	> 5,8 дн	22 мин
1,2-бис(хлорэтокси)этан	> 20 дн	67 дн	50 мин
Бис(2-хлорэтил)эфир (а)	> 20 дн	15 дн	21 мин
Горисол	1,4 дн	7 дн	53 мин
Камфора	> 3,2 дн	> 5,8 дн	> 12 мин
п-дихлорбензол (а)	> 4,2 дн	> 22 дн	—**
п-нитрофенол	2,1 дн	1,1 дн	2,0 мин
м-метилгалоуол	> 20 дн	22 дн	5,5 мин
п-толунитрил	> 20 дн	28 дн	6,4 мин
Диацетон-ксилоза	> 15 дн	> 14 дн	2,3 ч
Диацетон-сорбоза	100 дн	> 14 дн	2,8 ч
Толуол (а)	—**	—**	2,8 мин
Этилбензол (а)	—**	—**	2,8 мин
1,2,3-триметилбензол (а)	—**	—**	1,9 мин

Примечания: условия проведения реакции:

рН 7

концентрации тестируемых соединений 1-10 мг/л

доза хлора 45-140 мг/л

доза перманганата 95 мг/л

озон 14,2-14,6 мг/мин пропускаемого через трубки 48x25 дюйма в реактор, содержащий 2 л тестируемого раствора.

* - приоритетные загрязнители.

** - эксперимент не проводился

родные (гуминовые соединения) и синтетические соединения, обоснована тем, что это снижает нагрузку на следующие стадии водоподготовки (окисление, сорбцию на АУ и др.).

До 60-х гг. исследования по удалению коагуляцией органических загрязнителей касались лишь природных соединений, придающих воде окраску, т.е. проводились с целью улучшения эстетических характеристик питьевой воды. В 70-х гг., когда с развитием аналитических методов, позволяющих детектировать следовые количества органических соединений, было доказано, что взаимодействие природных органических загрязнителей с хлором приводит к образованию наряду с другими токсическими соединениями тригалометанов, исследования по использованию коагуляции для очистки воды от органических загрязнителей были значительно интенсифицированы.

Все природные воды содержат специфические природные (естествен-

ные) органические загрязнители, даже если концентрации их почти неопределяемы (например, в чистых потоках, подземных водах). По данным [298], средняя концентрация природных органических соединений в 99% рек мира определена в среднем на уровне 2,5 мг/л (в ряду 1-30 мг/л).

Большинство этих соединений не определены индивидуально, но они имеют общие характеристики молекул, которые влияют на их удаление коагуляцией или сорбцией - это молекулярный вес, растворимость, гидрофобность и функциональность. Данные многих исследований, часть которых представлена в табл. 42 (с. 126 - 127), показывают, что коагуляцией удаляются преимущественно высокомолекулярные соединения, обладающие гидрофобными и кислотными свойствами, что согласуется с теоретическими предположениями.

Для удаления из воды синтетических органических соединений необходимым условием является их способность абсорбировать на твердых частицах, присутствующих или введенных в процессе коагуляции. Наиболее эффективными реагентами для этого оказались соединения алюминия и железа. Органические соединения с большим числом карбоксильных групп в значительной степени способны координироваться с алюминием и железом, образуя относительно гидрофобные комплексы, удаляемые коагуляцией, причем способность к коагуляции возрастает с числом алкильных групп в соединении.

В [25] отмечено, что механизм процесса удаления коагуляцией природных и синтетических органических загрязнителей, специфически абсорбирующихся на частицах реагентов, одинаков и заключается в коллоидной дестабилизации, осаждении и соосаждении. На степень удаления органических загрязнителей коагуляцией (включая флокуляцию и седиментацию) влияют качество воды (мутность, щелочность), тип и доза коагулянта, pH, перемешивание, порядок внесения реагентов, неорганические катионы и анионы, присутствующие в воде.

Автор [25] считает, что, хотя коагуляция позволяет удалить из воды не более 50% естественных органических загрязнителей, использовать эту стадию в технологии водоподготовки необходимо, так как 1) одновременно удаляются ассоциаты синтетических органических загрязнителей и токсичных металлов, присутствующих в воде; 2) удаляется биообразуемый материал, который может быть в дальнейшем субстратом для роста бактериальной массы в распределительных системах; 3) обеспечивается нормализация органолептических свойств воды; 4) уменьшается нагрузка на другие стадии водоподготовки (хлорирование, сорбция на АУ, ионный обмен), ибо в процессе коагуляции удаляются предшественники тригалометанов - основные потребители окислителя. Кроме того, уменьшение нагрузки на колонны с АУ удешевляет стоимость этого способа очистки.

В работе [286] также представлены данные сравнения методов обработки воды для удаления органических загрязнителей. Сравниваются методы, прошедшие полевые испытания. Оценка методов проведена отделом USEPA Drinking Water Research Division (DWRD) (табл. 43, с. 128). Прежде всего отмечено, что при разработке максимально допустимых

Результаты исследований по удалению природных органических загрязнителей воды в различных условиях [25 и ссылки оттуда]

Соединения, удаляемые из воды	Метод обработки воды	Результаты
1	2	3
Природные органические соединения (ПОС)	Адсорбция на активном алюминии, с озоном и без озона	Адсорбируются преимущественно высокомолекулярные фракции (ВМФ); озон повышает адсорбцию
"-	Традиционная (обычная) обработка, прямая фильтрация, умягчение	Лучше удаляются ВМФ, фракции с большим содержанием карбоксигрупп более трудно удаляются; гидрофобные соединения лучше удаляются, чем гидрофильные
"-	"-	Менее эффективно удаление соединений с МВ < 500, предпочтительно удаляются предшественники тригалометанов
"-	Адсорбция на окиси алюминия	Наибольшая адсорбция соединений с большим МВ
Гуминовые соединения	Адсорбция на гранулированном АУ	Весьма малая сорбция соединений с высоким МВ
Гуминовые кислоты	"-	Наименьшая сорбируемость соединений с самым высоким МВ
"-	"-	Лучшая сорбируемость соединений с малым МВ
ПОС	Адсорбция на ХАД 2	Адсорбция хуже после хлорирования (меньше МВ)
Гуминовые кислоты	Коагуляция солями алюминия с применением озона и без озона	Лучше удаляются ВМФ, Оз увеличивает число кислотных групп, но уменьшает удаление растворимых органических соединений (РОС)
"-	Адсорбция на силикагеле и глинах	Отчетливо адсорбируются ВМФ

1	2	3
Гуминовые соединения	Коагуляция солями алюминия и адсорбция на гранулированном АУ	На ГАУ лучше адсорбируются низкомолекулярные фракции (НМФ) и улучшается последующая коагуляция
"-	Адсорбция на гранулированном АУ	Лучше адсорбируются НМФ, степень адсорбции обратно пропорциональна содержанию карбоксигрупп
ПОС	Коагуляция солями алюминия	В основном удаляются ВМФ и предшественники триглицеридов (ТГМ)
"-	Подземная фильтрация	Адсорбируются гидрофобные ПОС, гидрофильные сохраняются
"-	Коагуляция сульфатами алюминия и железа	Лучше удаляются ВМФ
"-	Коагуляция (соли алюминия, железа, известь, полимеры)	Предпочтительно удаляются ВМФ, гидрофобные и нейтральные фракции, хуже удаляются НМФ и предшественники ТГМ
"-	Коагуляция (сульфат железа)	Лучше удаляются ВМФ, ионные соединения по сравнению с неионными; гидрофильные и гидрофобные - лучше, чем нейтральные, в обработанной воде доминируют НМФ
Гуминовые соединения	Коагуляция солями алюминия	НМФ сильно влияют на коагулянт и процесс: они удаляются в наименьшей степени.

уровней загрязнителей питьевой воды одновременным требованием USEPA является представление возможной лучшей существующей и приемлемой технологии для удаления этих загрязнений. DWRD ответствен за соблюдение этих технологий. Обычно составляемый DWRD стандартный протокол содержит оценки всех стадий технологии. В том случае, если технология признана перспективной, строится прототип для полевых испытаний, при этом тоже производится оценка технологии. После полевых испытаний проект оценивается полностью, включая полную стоимость. В табл. 43 приведены технологии, предназначенные для удаления органических загрязнителей питьевой воды по данным DWRD.

Таблица 43

Методы удаления летучих органических соединений (ЛОС)
и синтетических органических соединений (СОС) из воды [286]

Статус методов	Методы	Загрязнители, для которых предназначен метод
Методы, прошедшие полевые испытания	Адсорбция на АУ, барботажная и диффузионная аэрация	СОС и ЛОС ЛОС
Перспективные технологии	Обычные методы, окисление озоном, обратный осмос, УФ-облучение, ультрафильтрация	СОС ЛОС и СОС ЛОС и СОС ЛОС и СОС Тригалометаны

Адсорбция на АУ прошла широкие испытания и не только полевые. Как уже было ранее отмечено, АУ применяют в виде порошка (водная пульпа) или гранул. В том и другом случае есть свои преимущества и недостатки [291, 299 - 301]. Определены в каждой стране эффективные марки АУ и оборудование для этого метода [296, 302 - 305]. Следует, однако, отметить, что во всех странах существует проблема регенерации или удаления отработанного АУ [306 - 310].

Барботажная аэрация. Технология аэрации особенно эффективна для удаления летучих органических загрязнителей. Как было уже отмечено, можно прогнозировать возможность удаления органических загрязнителей из воды на основании констант Генри. По стоимости этот метод согласно [311] более приемлем и эффективен для удаления летучих соединений по сравнению с использованием ГАУ. DWRD продолжает исследования и испытания данного метода и считает необходимым развивать его технологическое оформление.

В работе [286] наряду с озонированием, обратным осмосом, УФ-облучением и ультрафильтрацией использование порошкообразного АУ также отнесено к перспективным технологиям. Особенно эффективен метод при очистке грунтовых вод от пестицидов и других синтетических органических загрязнителей.

Окисление озонем органических загрязнителей воды изучено достаточно широко. Имеется много информации на эту тему (см., например, [312 - 318]). Из [319] видно, что озон начали использовать для обработки питьевой воды во Франции с 1906 г. и сейчас в более чем 1000 технологических водоподготовках Франции, Германии, Швейцарии применяют озонирование. Исторически озон использовали для улучшения вкуса воды и контроля запаха воды, а также для дезинфекции. В США и Канаде интерес к озону возрос за последние годы, когда было доказано образование тригалометанов при хлорировании воды. В настоящее время озон используется для дезинфекции, деколоризации воды, улучшения вкуса и контроля запаха, уменьшения неорганических примесей (таких, как железо, марганец), контроля роста микроорганизмов, окисления специфических микрозагрязнителей, часть которых входит в список нормируемых, уменьшения общего органического углерода, разрушения "органики", удаляемой в основном на песчаных фильтрах и гранулированном АУ. Он способствует коагуляции и фильтрации, уменьшает требуемое количество хлора при дезинфекции и контролирует образование тригалометанов и других продуктов хлорирования. С учетом всех этих факторов растет интерес к использованию озона как альтернативного хлору оксиданта и дезинфектанта.

Однако существует ряд важных технологических и гигиенических вопросов, один из которых - влияние на здоровье продуктов озонирования, известно, что ряд соединений обладает гепатотоксическим, а некоторые - канцерогенным действием. DWRD считает, что после всестороннего анализа этих вопросов метод можно рекомендовать для широкого применения.

Обратный осмос, по мнению DWRD [286], является многообещающей и перспективной технологией для удаления летучих и синтетических органических загрязнителей из природных вод. Значительная часть испытаний проведена на пилотных установках и, хотя предварительные данные свидетельствуют, что технология более эффективна в отношении отдельных соединений по сравнению с аэрацией и использованием АУ, необходимы дальнейшие исследования по оптимизации процесса, дизайна мембранного модуля и долговременного действия мембран (см. также [320, 321]).

УФ-облучение - также перспективный метод для удаления органических загрязнителей, особенно когда он комбинируется с озонированием [322, 323]. Испытания показали, что метод может быть оценен как прогрессивный, так как в сочетании с окислительной обработкой воды озонem и/или перекисью водорода позволяет полностью "минерализовать" органические соединения до углекислого газа и воды. Однако, как отмечено в [324] и других работах (см. выше), практическое применение этих методов для очистки воды затрудняется отсутствием достаточных сведений о побочных продуктах, образующихся при окислении.

В дополнение приведем табл. 44 из работы [286], в которой суммированы результаты испытаний различных технологий удаления органических соединений. По мнению авторов, таблица показывает некоторые интересные тенденции и дает направление в выборе лучшей технологии, по

Таблица 44

Сравнение различных технологий удаления органических соединений, проведенное DWRD EPA [286]

Органические соединения	Эффективность удаления				
	гранулированный АУ	аэрация	обратный осмос	озонирование (2-6 ppm)	обычная обработка
1	2	3	4	5	6
Летучие соединения					
четырёххлористый углерод	++	++	++	—	—
1,2-дихлорэтан	++	++	+	—	—
1,1,1-трихлорэтан	++	++	++	—	—
1,2-дихлорпропан	++	++	++	—	—
дибромэтан	++	++	+	—	—
дибромхлорпропан	++	+	Na	—	—
Алкены					
винилхлорид	+	++	Na	++	—
1,1-дихлорэтилен	++	++	Na	++	—
цис-1,2-дихлорэтилен	++	++	—	++	—
транс-1,2-дихлорэтилен	++	++	Na	++	—
трихлорэтилен	++	++	+	+	—
Ароматические соединения					
бензол	++	++	—	++	—
толуол	++	++	Na	++	—
ксилолы	++	++	Na	++	—
этилбензол	++	++	—	++	—
хлорбензол	++	++	++	+	—
о-дихлорбензол	++	++	+	+	—

1	2	3	4	5	6
п-дихлорбензол	++	++	Na	+	—
стирал	++	++	Na	++	—
Пестициды					
пентахлорфенол	++	—	Na	++	Na
2,4-Д	++	—	Na	+	—
элахлор	++	++	++	++	—
алдикарб	Na	—	Na	Na	Na
карбофуран	++	—	++	++	—
линдан	++	—	Na	—	—
токсафен	++	++	Na	Na	—
гептахлор	++	++	Na	+	Na
хлордан	++	—	Na	Na	Na
2,4,5-TP	++	Na	Na	+	Na
метоксихлор	++	Na	Na	Na	Na
Другие соединения					
акриламид	Na	—	Na	Na	Na
эпихлоргидрин	Na	—	Na	—	Na
полихлорбифенилы	++	++	Na	Na	Na

Примечания: ++ Отличное (70-100%) удаление; категория отличного удаления была продемонстрирована адсорбцией на гранулированном АУ в полномасштабных, опытных испытаниях или в лабораторных условиях. Данные свидетельствуют, что использование гранулированного АУ может быть эффективной технологией очистки воды;

+ Среднее (30-69%) удаление;

- Бедное (0-29%) удаление;

Na - данных недостаточно, или соединение не было тестировано DWRD EPA

несмотря на это, при выборе технологии очистки воды необходимы различные испытания от стендовых до масштабных.

Кроме перечисленных методов, следует упомянуть и такие, как ионный обмен [325], ультрафильтрация и использование радиации [326, 327].

Так, в [327] сообщается, что при обработке воды ускоренными электронами наблюдалось превращение некоторых токсичных веществ, (например, бензола, хлорбензола, полихлорированных бифенилов) в другие более полярные и лучше растворимые в воде вещества. С целью развития метода такой обработки воды проведены лабораторные исследования с предварительным введением полиэтиленоксида с молекулярной массой 35000 или 100000. Концентрация модельного вещества (бензол) в воде 100 ч. на 1 млн, концентрация полимера 0,5%. Для облучения использовали ускоритель Ван-де-Граафа. Объем облучаемой пробы был 1 мл. Образующиеся под действием ускоренных электронов полярные вещества образуют с растворенным полиэтиленоксидом комплексы, практически нерастворимые в воде, которые могут быть удалены на песчаных фильтрах. Это делает, по мнению исследователей, данный метод очистки воды от органических загрязнителей перспективным.

В Японии [326] было проведено исследование радиоактивного излучения (источник γ -лучей - 60 °С) на эффективность очистки воды от загрязнителей. В качестве модельных образцов использовались пробы воды, содержащие бактерии, вирусы, трихлорметан, гуминовые кислоты, одоранты и др. Показано, что для разложения органических веществ в воде необходимы дозы облучения 1-70 кКи, для удаления одорантов (геосмин или метилизоборнеол) 0,003 кКи, для стерилизации и обеззараживания воды - 0,007-0,2 кКи. Во всех рассмотренных случаях обнаружен положительный эффект влияния радиации на эффективность удаления органических веществ из воды, что обусловлено, по-видимому, интенсификацией ион-радикальных процессов с участием сольватированного электрона, ионов OH^- , R^- , RO_2^- и др.

Продолжаются исследования в направлении поиска подходящих методов или модификаций, а также сочетания методов, используемых для удаления органических загрязнителей питьевой воды. В подтверждение этого один пример. Авторы публикации [328] сообщают, что для глубокой очистки воды от растворенных органических веществ целесообразно применять комбинированный адсорбент, состоящий из супермикропористого углеродного тканевого материала. Использование этого сорбента позволяет получить такую степень очистки воды от органических веществ, которую другими методами и адсорбентами получить невозможно.

Отметим по информации последних лет, в каком направлении ведется в различных странах исследования по очистке воды от органических загрязнителей.

США. Закон о безопасной воде (1972 г.), исправки к нему (1986 г.) в связи с ужесточением требований по содержанию нормируемых загрязнений в питьевой воде, а также деятельность USEPA по нормированию

новых органических загрязнителей с разработкой соответствующих методов по их удалению свидетельствуют о серьезном отношении к проблеме качества питьевой воды (см. гл. 1, а также [329-331]).

Наибольшее количество публикаций посвящено использованию в схемах водоподготовки АУ (порошкообразного или гранулированного), а также процессу озонирования. В соответствии с анализом многочисленных исследований, проведенных в стране, DWRD USEPA считает фильтрование через гранулированный АУ эталонным методом очистки воды [332]. Примеры использования АУ в технологии водоподготовки различных станций (шт. Огайо, Цинциннати, Теннесси и др. уже в 1975 г. в США работало 33 установки с адсорбцией на АУ), где адсорберы с АУ переоборудованы из песчаных фильтров, показали, что данная замена целесообразна [333 - 335]. Как отмечено в [336], степень очистки зависит от типа органических соединений, синергического эффекта их совместного присутствия в воде, типа АУ, времени контакта предочистки. В каждом конкретном случае внедрения рассчитывается стоимость данного метода с учетом регенерации [337].

Проблема регенерации особенно остро встает в стране в связи с тем, что широко используются портативные устройства очистки питьевой воды [338, 339]. В США более 7% жилых домов имеют индивидуальные устройства для улучшения качества питьевой воды [341]. Это - преимущественно патронные фильтры для удаления грубодисперсных примесей и ржавчины и фильтры с АУ, причем предполагается резкое возрастание использования таких установок. Возможны следующие способы удаления отработанного АУ [310]: захоронение на свалках (нежелательный и дорогой метод, так как отработанный АУ содержит летучие и другие адсорбированные загрязнители и относится к опасным отходам); регенерация и повторное использование (возможна регенерация "на месте", когда количество отработанного АУ превышает 1 т/сут, и "кустовая", недостаток обоих вариантов - высокая стоимость); сжигание; отдувка воздухом (метод, применяемый только в аварийных ситуациях, так как приводит к сильному загрязнению атмосферы). В связи с этим сделан интересный вывод о том, что считается перспективной замена АУ на более эффективные и экологически чистые синтетические адсорбенты.

А тем временем продолжают исследования по направлениям, отмеченным в обзорном докладе Национальной академии наук США, посвященном использованию АУ для подготовки воды питьевого качества: 1) эффективность сорбции на АУ; 2) микробная активность на загрузке из АУ; 3) образование соединений биологического характера в процессе фильтрования через загрузку из АУ; 4) регенерация гранулированного АУ; 5) эффективность сорбции загрязнителей воды на других сорбентах; 6) аналитические методы, используемые для контроля сорбционных процессов [341].

В работах, посвященных озонированию воды, сообщается, что использование этого метода на 37 станциях водоподготовки США из 2000 существующих в мире для обеззараживания воды (инактивации бактерий, вирусов, контроля биозагрязнений в системах), окисления органических

загрязнителей и многих других целей (см. выше) является эффективным [314].

В настоящее время исследования направлены на разработку генераторов озона (см., например, [342]), комбинированное использование озона с АУ [343], применение H_2O_2 (пероксид-процессов) для эффективного окисления стойких органических соединений [344] и УФ-облучения [345] (разработка аппаратов для УФ-облучения описана в [346, 347]). Проводятся работы по изучению продуктов озонирования, включая гигиенические характеристики этих соединений и их нормирование в воде [324, 348, 349].

Для уменьшения питратов в питьевой воде адсорбция на АУ и кипячение принципиально не пригодны и наиболее целесообразно использование обратного осмоса (при давлении 4 атм) [350], что способствует его широкому распространению в США. При этом не только разрабатываются, но и рекламируются бытовые установки обратного осмоса для улучшения качества питьевой воды [351].

В обзоре [352] показано развитие баромембранных методов. Одним из последних достижений являются нанофильтрационные мембраны, занимающие промежуточное положение между ультрафильтрационными и обратноосмотическими. Процесс нанофильтрации обеспечивает удаление из питьевых и природных вод 90-95% гуминовых и фульвокислот, более 70% одновалентных ионов, уменьшает на 85-95% жесткость при давлении 0,5-0,7 МПа, причем стоимость умягчения воды нанофильтрацией меньше стоимости умягчения воды обратным осмосом и известкованием.

В обзоре [353] подчеркнута, что для выполнения поправок к Закону о безопасной питьевой воде, принятых Конгрессом США в 1986 г., жестко регламентирующих содержание многих органических и неорганических загрязнений в питьевой воде, необходимы новые технологии водоподготовки на уровне XXI в. Эти технологии предусматривают применение различных видов АУ, озонирования с микрофлукуляцией, продувку воздухом, обратный осмос и электродиализ, причем отмечена необходимость проработки новых технологий на полупромышленных установках, а также целесообразность создания передовых типов полупроизводственных станций.

Из других разрабатываемых в США новых технологий водоочистки отметим лазерное обеззараживание [354] и использование биотехнологии для очистки подземных вод *in situ* [355]. Представляется также интересным сообщение [356] о том, что исследовательской лабораторией г. Сандия (шт. Нью-Мехико) совместно с Институтом по исследованию солнечной энергии г. Голден (шт. Колорадо) в опытно-промышленных условиях исследована технология обезвреживания растворенных токсичных органических веществ в воде (красителей, пестицидов, цианидов и др.) концентрированной солнечной радиацией в присутствии незначительных количеств H_2O_2 и катализатора TiO_2 . Суть метода - в том, что поток фотонов, воздействуя на катализатор, выбивает электроны и заряжает массу катализатора положительно. Электроны и положительно заряженный катализатор реагируют с H_2O_2 и водой, образуя гидроксидные

радикалы и пероксидные ионы, взаимодействующие с органическими соединениями и разлагая их на CO_2 , H_2O и простые кислоты. Показано, что салициловую кислоту (концентрация 30 мг/л) можно полностью деструктировать при интенсивности света 60 кВт/м^2 в течение 15 с. Солнечную энергию концентрируют системой солнечных батарей размером $6 \times 6 \text{ м}$. Водоочистные установки предложены в виде длинных стеклянных труб, размещенных в параболических экранах, и пленочных реакторов, шириной 0,9 м и высотой слоя воды 3,3 м. Производительность установки 4,4-16 $\text{м}^3/\text{ч}$. Процесс экономически целесообразен и для больших расходов воды.

В дополнение приведем информацию о предлагаемой технологии для получения ультрачистой воды [357]. Она состоит из нескольких последовательных стадий очистки, а именно: деионизации с помощью катионо- и анионообменных смол в отдельных колонках или в одной со смешанным слоем ионообменной смолы, обеззараживания УФ-лучами, мембранной очистки (обратноосмотическая или ультрафильтрационная), адсорбционной очистки через слой АУ, ионообменной смолы и мембранной. Трубы для воды используются из специального материала, а контроль воды можно осуществлять с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием [358].

Япония. Судя по публикациям последних лет, озонированию воды отведено, пожалуй, основное внимание в исследованиях по очистке питьевой воды, причём рассматриваются такие аспекты обеззараживания воды озонном, как возможные пути окисления основных типов органических загрязнителей и исследование продуктов окисления, катализ процесса [359, 360], совместное использование облучения воды и обработки озонном [361, 362], окисление озонном и эффективное фильтрование на АУ и других сорбентах [363, 364], а также конструкции и схемы генераторов озона.

Для снижения содержания органических загрязнителей воды проводятся исследования по использованию радиации для обработки воды [287, 326, 365], а также консервантов-антисептиков (см., например, [366 - 368]). Один из антисептических агентов для питьевой воды получают из кораллового песка, содержащего преимущественно CaCO_3 , с последующим покрытием его серебром или германием. Такой антисептик создает бактерицидный эффект и позволяет, как отмечено в [368], хранить питьевую воду в течение многих лет, обеспечивая ее высокое качество.

В целом высокоэффективная очистка питьевой воды в Японии основана на технологиях, включающих биоочистку, фильтрование, озонирование, хлорирование, ультрафильтрацию, адсорбцию примесей с применением компьютерного контроля за качеством очистки и оптимизацией процесса [369, 370].

Германия. Для уменьшения содержания в природных водах пестицидов и других органических загрязнителей немецкие исследователи предлагают в качестве необходимой стадии в технологии водоподготовки сорбцию на АУ [371 - 375]. Этому методу очистки посвящено наибольшее количество публикаций за последние годы.

Кроме того, для удаления органических соединений из природных вод предлагается биологическая обработка грунтовых вод *in situ* [376] или

2-ступенчатая обработка: сначала биологическая минерализация пагубных органических веществ и некоторых синтетических биоразлагаемых органических соединений, а затем обработка физико-химическими методами, в частности, адсорбцией [377]. Кроме АУ, в качестве сорбента могут быть использованы смолы [378].

В обзоре [379] отмечено, что по проекту постановления о применении добавочных веществ при подготовке питьевой воды в качестве окислителей допускаются $KMnO_4$, Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 и пероксидсульфат натрия. В связи с этим обобщаются сведения об использовании их при удалении органических загрязнителей воды. Кстати, озонирование применяется в промышленном масштабе на одной из станций водоподготовки [380].

Большое количество публикаций посвящено использованию УФ-облучения при обработке воды для дезинфекции [381 - 384], окисления [322] и обеззараживания после фильтрации на АУ [385]. Значительное внимание уделяется разработке автоматизированных систем управления и контроля установок обработки воды, где, по данным [386, 387], фирма Siemens имеет высокие достижения.

Англия. Разработки по очистке воды направлены в основном на использование АУ [388 - 390]. В обзоре [391] показано состояние использования АУ в Великобритании. Так, если до середины 80-х гг. АУ применяли на 4 станциях, то в настоящее время более, чем на 30. Отмечено, что, несмотря на эффективность метода для удаления органических загрязнителей воды (летучих хлорорганических соединений, пестицидов, нефтепродуктов), необходимы длительные исследования по оптимизации процесса.

Для дезинфекции воды используется в основном УФ-облучение [392 - 394], а в работе [327] показана возможность очистки воды облучением ускоренными электронами. Интересно сообщение о фильтрации склонной к бактериальным загрязнениям питьевой воды через загрузку, полученную из живых скорлупок рифообразующих кораллов. При этом происходит дезаэрация воды, инфицирование микроорганизмов и поступление в воду микроэлементов, благоприятных для здоровья людей [394].

Франция. Развитие техники и технологии водоподготовки в стране подчиняется все возрастающим требованиям по качеству и количеству потребляемой воды и идет по пути модернизации существующих станций, строительства новых с использованием современных технологий и технических средств обработки воды, обработки режимов комбинированных технологий [395], например, озонирования и флотации [396], озонирования и фильтрации через АУ [397 - 399], обеззараживания УФ-облучением [400, 401] и мембранной ультрафильтрации [402, 403]. Отмечена также важность проблемы создания централизованных систем управления сетью станций водоподготовки, артезианских скважин и водозаборов. Так, АСУ (система описана в [404]), введенная в управление современной технологией водоподготовки (предозонирование, осветление в отстойниках, обработка на скорых фильтрах с несом и активированным углем, постозонирование), включает систему оповещения в случае резкого ухудшения качества воды в реке, предусматривает постоянную

оптимизацию технологических режимов работы станции с учетом всех внешних факторов.

Россия. Исследования методов удаления органических загрязнений в нашей стране наряду с сорбцией на АУ [405] и других сорбентах (см., например, [406]), биоочисткой от ПАВ [407] и пестицидов [408], озонированием [312, 409] и комбинированием методов [410] направлены на улучшение характеристик воды путем обработки ее различными электрометодами. Это - электроокисление на каталитически активном аноде [411 - 413], электрохимическое обеззараживание воды [414], а также электрофлотация, электрокоагуляция:

В странах Западной Европы идет интенсивный поиск прогрессивных методов и технологий очистки питьевой воды с целью удаления органического углерода и сокращения потребности в дезинфицирующих агентах. Один из путей - биологический [415]. Объединяются и усилия европейских организаций (EUREAU) по выработке национальных и европейских технологий подготовки питьевой воды, которые исключают контакт воды с загрязняющими ее материалами [416].

Глава 5. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Государственная стратегия создания благоприятных условий водопользования в нашей стране строится на основе взаимосвязанных элементов [22]:

- первый (основной) - профили токсикологических и гигиенических данных о веществах, загрязняющих воду, на основе которых разработана система нормативных величин (ПДК), регламентов, стандартов и т.д.), объединенных в комплекс законодательных, инструктивно-нормативных и методических документов;
- второй - организация системы государственного текущего контроля за выполнением водно-санитарного законодательства;
- третий - разработанные в рамках государства правовые основы административных, периодических и финансовых санкций за нарушение норм, стандартов, предусмотренных водно-санитарным законодательством;
- четвертый - строительство очистных сооружений, разработка и внедрение новых технологических решений, производственных и других мер, направленных на обеспечение нормативов.

Основополагающим элементом является система нормативов, поскольку именно она позволяет оценить с позиций здравоохранения и качество воды, и эффективность мероприятий по ее улучшению.

Контроль качества воды как система, включающая измерение показателей качества воды, контроль соответствия нормам и использование правовых основ при нарушениях, контроль проектов и программ очистки воды и профилактики загрязнения ее, является по существу технической функцией государственной стратегии водопользования.

Как подчеркивают авторы [417], контроль качества - это не только чисто аналитические операции, это - целая программа, включающая наряду с надзором (сбор всех данных по выбранным оценочным показателям качества воды) и научные разработки, касающиеся различных аспектов проблемы питьевой воды, таких, как гигиенические нормативы, методы анализа и очистки, профилактики и мониторинга, т.е. охраны природных водоисточников.

Нет более или менее важных звеньев в системе контроля качества воды, и все-таки особое значение имеет выбор ведущих оценочных показателей (см. [418]).

Как показано в материалах XIII Международного конгресса по водо-

снабжению [295], в развитых странах мира обычно проводится контроль качества воды из природных водосточников на станциях водоподготовки.

Контроль качества воды на станциях водоподготовки распространяется на сырую воду, на воду, прошедшую различные этапы обработки, на очищенную воду и воду в распределительных системах. При контроле качества сырой воды определяется 46 параметров [295], и такой контроль не сложен для базовой лаборатории с соответствующим оборудованием.

При контроле качества сырой воды из поверхностных источников [295], необходимо с помощью автоматических анализаторов проводить непрерывные измерения содержания в воде кислорода, хлоридов, нитратов, аммиака, мутности, электропроводности и pH, дающих общее представление об изменении качества сырой воды. Относительная стабильность состава вод подземных водосточников позволяет проводить периодический контроль качества воды.

Анализ сырой воды проводится не только для того, чтобы установить ее пригодность для получения питьевой воды, но и для того, чтобы принять своевременные меры по улучшению качества сырой воды на основе национальных стандартов, правил и законодательств.

Более сложна проблема контроля органических загрязнений воды, так как для решения ее необходимо довольно дорогостоящее оборудование. Обязательными для определения групповыми химическими параметрами являются: общий органический углерод, хлор, фосфор, азот и сера органических соединений.

Определение качества воды на различных этапах ее обработки позволяет не только контролировать процесс водоподготовки, но и корректировать дозы реагентов, вводимых при обработке воды. При этом основным показателем эффективности обработки воды является мутность (число, размер и морфология взвешенных частиц), характеризующая не только технологический аспект, но и гигиенический, так как известно, что взвешенные частицы сорбируют на своей поверхности токсичные вещества, вирусы, бактерии.

Конечный продукт водоподготовки - питьевая вода - должен соответствовать гигиеническим стандартам, содержащим законодательно утвержденные перечни контролируемых показателей качества.

Рассматривая проблему контроля качества питьевой воды, авторы [418] отмечают, что среди различных аспектов данной проблемы самое серьезное внимание следует уделить контролю качества воды природных водосточников. Этот вопрос особенно остро стоит в нашей стране, так как в документах водно-санитарного законодательства не указаны ни стандартные условия контроля загрязняющих воду веществ (не включенных в перечни ГОСТов), ни то, в каких случаях следует проводить их контроль, т.е. не учитывается специфика данного водного объекта, что приводит к бесконтрольному сбросу в водоемы со стоками токсичных веществ, определение которых не предусмотрено ГОСТом.

Авторы [418] подчеркивают, что в нашей стране обычно контроль качества воды водоема ограничивается 17-20 показателями (в лучшем случае 40, иногда добавляется несколько специфических параметров по

согласованию с СЭС). Естественно, они не отражают всего спектра загрязнений воды, ибо известно, что со стоками в природные водоемы попадают сотни токсичных химических веществ, обуславливающих в каждом случае различный набор загрязнителей, свойственных лишь конкретному водисточнику.

Таким образом, анализ данных показывает, что действующая система контроля качества воды, закрепленная в инструктивно-методических документах, базируется на стандартных и ограниченных по объему наборах оценочных показателей, включает целый ряд гигиенически малозначимых показателей, выбор которых, особенно ведомственными службами, проводится с далеко недостаточным использованием врачебной компетенции при оценке опасности загрязнения воды для здоровья [418].

Согласно этому подходу, при переориентировке контролирующих служб на другие оценочные показатели выбор их, по мнению авторов [418], следует определять на основе следующих критериев:

1) токсичность и опасность вещества (наибольшее значение с точки зрения гигиены имеют вещества, относящиеся к 1 и 2 классам опасности, причем наиболее опасны соединения, обладающие канцерогенными, мутагенными, гонадотоксическими свойствами);

2) степень превышения ПДК (определяется вклад вещества в загрязнение водного объекта и обнаружение вещества в воде в количествах, значительно превышающих ПДК, что позволяет внести его в список ведущих оценочных показателей);

3) способность вещества задерживаться на очистных сооружениях (контролю подвергается вода стоков, прошедшая очистные сооружения);

4) стабильность и способность загрязнений к трансформации, накоплению в донных отложениях, биоаккумуляции и распространению в водоемах (особое внимание уделяется персистентным соединениям, некоторым пестицидам, ПАУ, хлорированным дифенилам, диоксинам и др.);

5) снижение эффективности очистных сооружений (контроль работы очистных сооружений и своевременное устранение нарушений в их работе позволяет не увеличивать список ведущих оценочных показателей).

Как видно, выбор ведущих оценочных показателей достаточно сложен, но для каждого водного объекта списки показателей, подлежащих определению, наряду с такими интегральными показателями, как запах, цветность, окраска воды, биохимическое и химическое потребление кислорода могут, а порой и должны содержать специфические показатели.

Опыт собственных исследований показал авторам [418], что преодолеть при выборе ведущих оценочных показателей качества воды сложности, заключающиеся в необходимости одновременного учета качественно неоднородных критериев, можно с помощью экспертных оценок данных о загрязнении водных объектов отдельными отраслями промышленности. При этом для контроля качества воды природных водисточников (водоемов) целесообразно составлять одновременно два списка ведущих показателей: сокращенный для текущего санитарного контроля и более полный для периодического контроля, особенно при ухудшении санитарной ситуации на водном объекте.

Точность, тщательность и аккуратность соблюдения установленных правил, методик и методов - необходимое условие при контроле качества воды. По данным [417], в США выделяются кредиты организациям, выполняющим программы контроля и гарантии качества воды, чтобы обеспечить их независимость и объективность. Они имеют необходимое оборудование и специалистов. В то же время при USEPA действует Лаборатория сертификационных программ, которая следит за тем, чтобы все лаборатории, выполняющие замеры и анализы, имели сертификат. Если обнаруживается, что данные анализов вызывают сомнения, организация, выполняющая программу контроля качества воды, лишается кредитов.

В [419] описаны, например, техническая оснащенность, характер работы и специфика двух лабораторий анализа воды в Ковентри и Бирмингеме, имеющие в своем штате 150 высококвалифицированных специалистов. Так, лаборатория в Бирмингеме специализируется на серийных, рутинных анализах (более 1000 в день), в Ковентри - наоборот, на сложных и арбитражных, в число которых входят анализы органических загрязнителей воды (пестицидов, гербицидов и других соединений приростного списка). Лаборатории одновременно осуществляют экологический мониторинг. Они оснащены высокоэффективной современной инструментальной техникой, компьютеризированы и роботизированы.

Следует отметить, что в программе контроля качества питьевой воды важное значение имеет мониторинг, позволяющий выявлять вредные загрязнители питьевой воды (начиная с анализа воды в водоносчиках до воды в распределительных сетях), и оценивать их как дополнительные для регулярного определения показатели, контролировать нормативные загрязнители, выполняя, таким образом, и профилактические функции.

Программы контроля качества питьевой воды не бывают дешевыми, особенно это относится к контролю следовых количеств вредных для здоровья органических загрязнителей, так как необходимы и высокочувствительные современные приборы и высококвалифицированные специалисты (см., например, [420]).

Текущий контроль качества может быть оптимизирован подбором ведущих оценочных показателей для конкретных водных объектов, в наибольшей степени отражающих опасность загрязнения для здоровья и условий водопользования населения, но в любом случае затраты оправдываются гарантированным качеством питьевой воды, поставляемой населению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема органических загрязнителей питьевой воды привлекает к себе внимание не только исследователей различных областей науки и спец. алистов водоподготовки, но и потребителей.

Сложность проблемы заключается в том, что набор органических загрязнителей, содержащихся в питьевой воде в микроколичествах весьма широк и обычно специфичен. Некоторые вещества такие, как пестициды, ПАУ, хлорорганические соединения, диоксины, даже в микродозах чрезвычайно опасны для здоровья человека. Это обуславливает их приоритетность наряду с другими отдельными экотоксикантами и требует ответственного подхода при выборе технологии водоподготовки и контроля качества питьевой воды. Параллельная задача - мониторинг и контроль загрязнения водоемочников.

Несомненно, без соответствующей аналитической базы невозможна была бы постановка данной проблемы во всей ее широте. Разработка методов выделения и концентрирования (включая сорбцию, экстракцию, мембранные и другие процессы), методов идентификации органических соединений (различные варианты и модификации хроматографии и детекторов) объединяет усилия многих высококвалифицированных специалистов, в том числе и для выполнения рутинных анализов.

Наряду с этим, как показано в обзоре, значительные усилия исследователей - гигиенистов, токсикологов, эпидемиологов - необходимы при изучении влияния на здоровье населения микродоз органических загрязнителей, содержащихся в питьевой воде и природных источниках. Эти данные являются основой при разработке гигиенических нормативов и стандартов качества питьевой воды. Кроме того, они служат определенным технологическим заданием при разработке эффективных технологий водоподготовки. Несомненно следует учитывать наличие в воде тяжелых металлов, неорганических соединений, радионуклидов.

Учитывая, что качественное водоснабжение населения является глобальной мировой проблемой, успешное ее решение в настоящее время требует широкого международного сотрудничества специалистов различных областей науки и техники.

В данном обзоре, не претендующем на полноту освещения всех аспектов рассматриваемой проблемы, сделана попытка привлечь к ней внимание, ибо обеспечение населения качественной питьевой водой является стратегической задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Velema Johan P. Contaminated drinking water as a potential cause of cancer in humans // *J. Environ. Sci. and Health.* - 1987. - Vol. C5, N 1. - P. 1 - 28.
2. Sayre T.M. International Standards for drinking water // *JAWWA.* - 1988. - Vol. 80, N 1. - P. 57 - 60.
3. Pontius F.W. Conetyling with the new drinking water quality regulations // *JAWWA* - 1990. - Vol. 82, N 2. - P. 32 - 52.
4. Harms L.L., Long B.W., Frey M.M. The "How" and "What" of SDNA Impact studies // *Water Eng. and Manag.* - 1989. - N 3. - P. 24 - 29.
5. Kolley W. Implementing the new regulations: a state regulatory review // *JAWWA.* - 1988. - Vol. 80, N 1. - P. 8. 10.
6. Culp Gardon I. Big changes ahead for drinking water industry // *Water Eng. and Manag.* - 1987. - Vol. 134, N 3. - P. 24 - 26, 46, 48.
7. *Chem. Eng. News.* - 1990. - Vol. 68, N 29. - P. 19.
8. Vial Y., Godel J.-L. Rappel de la réglementation // *Techn., Sci., Meth.* - 1988. - N 12. - P. 597 - 602.
9. La gestion de l'eau en France // *Econ. - Geogr.* - 1989. - N 262. - P. 1 - 12.
10. Packham R. Packham attacks "nonsenses" of EC Drinking Water Directive // *Water and Waste Treat.* - 1989. - Vol. 32, N 5. - P. 4.
11. Breach R.A. The EC directive on drinking water (EEC 8/778) // *J. Inst. Water and Environ. Manag.* - 1989. - Vol. 3, N 4. - P. 323 - 327.
12. Bailey D., Rhoades J.B. The water service and its impact on industry // *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* - 1987. - N 96. - P. 1 - 10.
13. Marceau R. L'assainissement des eaux au Quebec planification et marche // *Sci. et Techn. Eau.* - 1989. - Vol. 22, N 2. - P. 125 - 129.
14. Современные аспекты питьевого водоснабжения в деятельности ВОЗ / Г.Н. Сидоренко, С.А. Селиверстов, В.В. Васькова, Э.П. Григорьевская // *Гигиена и санитария.* - 1988. - N 5. - С. 60 - 64.
15. Руководство по критерию качества питьевой воды. Т.1. Рекомендации. - Женева: ВОЗ, 1986. - 125 с.
16. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 2. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. - Женева: ВОЗ. - 1987. - 325 с.
17. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т.3. Контроль качества питьевой воды в системах водоснабжения небольших населенных пунктов. - Женева: ВОЗ, 1988. - 122 с.
18. Международные стандарты питьевой воды. - 3-е изд. - Женева: ВОЗ, 1973. - 78 с.
19. Европейские нормы качества питьевой воды. - Женева: ВОЗ, 1963. - 97 с.
20. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. - М: Изд-во стандартов, 1983. - 7 с.
21. Porjadin A.F., Orlov V.A. Community water supply in USSR // *Aqua.* - 1988. - N 5. - P. 277, - 280.

22. Красовский Г.Н. Профилактика негативных для здоровья последствий поступления в организм человека химических веществ с питьевой водой // Сборник лекций совместного учебного семинара СЗВ / МРПГХВ / МНБХВ "Использование международных и других документов по оценке опасности химических веществ для здоровья человека и окружающей среды", 19 - 30 нояб. 1984 г. Москва / Под ред. чл.-корр. АМН СССР Н.Ф. Измерова. - М.: Центр междунар. проектов, 1986. - С. 75 - 98.
23. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. - М., 1983. - 61 с.
24. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений / М.Я. Белоусова, Т.В. Авгуль, Н.С. Сафронова и др. - М.: Наука, 1987. - 104 с.
25. Randle S.J. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations // JAWWA. - 1988. - Vol. 80, N 5. - P. 40 - 56.
26. Warthington P. Organic micropollutants in the aqueous environment // Proc. 5th Int. Conf. "Chem. Prot. Environ." 1985. Leuven, 9 - 13 Sept. 1985. - Amsterdam, 1986. - P. 235 - 254.
27. Watts C.D., Moore K. Fate and transport of organic compounds in rivers // Proceedings of the European symposium "Organic micropollutants in the aquatic Environment", held in Rome, Italy, oct. 20 - 22, 1987. - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1988. - P. 154 - 167.
28. Юрланова Л.А. Пестициды в окружающей среде. - Новосибирск: ГИИТБ СО АН СССР, 1989. - 140 с.
29. Принципы и методы оценки токсичности химических веществ. - Женева: ВОЗ, 1981. - 312 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Ч. 1).
30. Красовский Г.Н., Плетникова И.П., Сутонская И.В. Основные гигиенические критерии вредности в оценке токсического действия химического загрязнения воды // Теоретические проблемы водной токсикологии. Норма и патология. - М.: Наука, 1983. - С. 42 - 49.
31. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев и др. - Л.: Гидрометеоиздат, 1990. - 277 с.
32. Последствия дальнего переноса в атмосфере хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов / Н.И. Бобовникова, А.В. Дибцева, С.Г. Малахов, А.А. Синерина // Гигиена и санитария. - 1988. - N 7. - С. 4 - 8.
33. Loch J.P.G., Verdan B. Pesticide residues in ground-water in the Netherlands: state of observations and future directions of research // Schuiflenr. Ver. Wasser-, Boden und Lufthyg. - 1989. - N 79. - P. 349 - 363.
34. Hurtle K. Pflanzenschutz und Grundwasser // Ibid. - P. 129 - 135.
35. Friege H., Berk W. Van. Pesticide in Oberflächen, Grund und Rohwassern in Nordrhein-Westfalen: Messtrategie, Analytik und Ergebnisse // Ibid. - P. 379 - 414.
36. Hasanen Erkki, Manninen Pentti K.G. Total organochlorine concentrations in watercourses and sr w in Finland // Kemia-Kemi. - 1988. - Vol.15, N 10B. - P. 105b.
37. Vejinovic M.V., Pavkov S.T., Vizarov D. Остатки персистентных хлорорганических соединений в отдельных водных экосистемах Войводины // Water Sci. and Technol. - 1990. - Vol. 22, N 5. - P. 107 - 111.
38. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник - Л.: Химия, 1982. - 216 с.
39. ДДТ и его производные. - Женева: ВОЗ, 1982. - 216 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 9).
40. Хлордан. - Женева: ВОЗ, 1988. - 71 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 34).

41. Гептахлор. - Женева: ВОЗ, 1988. - 68 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 38).
42. 2,4 - дихлорофеноксиуксусная кислота. - Женева: ВОЗ, 1987. - 132 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ Вып. 29).
43. Полихлорированные бифенилы и терфенилы. - Женева: ВОЗ, 1980. - 98 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ Вып. 2).
44. Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water / H. Shiraiski, N.H. Pil-Kington, A. Otsuki e.a. // Environ. Sci. Technol. - 1985. - Vol. 19, N 7. - P. 585 - 589.
45. Dulin D., Drossman H., Mill T. Products and Quantum Yields for photolysis of chloroaromatics in water // Environ. Sci. Technol. - 1986. - Vol. 20, N 1. - P. 73 - 77.
46. Zepp R.G. Factors affecting the photochemical treatment of hazardous waste // Environ. Sci. Technol. - 1988. - Vol. 22, N 3. - P. 256 - 257.
47. Harvey R.G. Polycyclic hydrocarbons and cancer // Scientist. - 1982. - Vol. 70, N 4. - P. 386 - 393.
48. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере / У.Э. Кирсо, Д.И. Стюм, Л.И. Бельх, П.И. Ирма. - Таллинн: Валгус, 1988. - 271 с.
49. F. van Hoff, S. Aerts. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters used for the production of drinking water // Proc. of the fifth European Symposium "Organic micropollutants in the aquatic environment", held in Rome, Italy Oct. 20 - 22, 1987. - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1988. - P. 318 - 322.
50. Канцерогенные вещества во внутренних и внешних водоемах: Информ. материал АН СССР. - М., 1982. - 43 с.
51. Экология и рак / А.И. Быков, Б.Л. Рубенчик, Э.И. Слепан и др. - Киев: Наук. думка, 1985. - 256 с.
52. Kayal S.I., Cannall D.W. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on surface sediments and water from the Brisbane river estuary, Australia // Estuarine Coast and Shelf Sci. - 1989. - Vol. 29, N 5. - P. 473 - 487.
53. Некоторые нефтепродукты. - Женева: ВОЗ, 1986. - 151 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 20).
54. Yacob Y., Karcher W., Wagsialle P.J. Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high purity certified reference materials. Part I // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1984. - Vol. 317, N 2. - P. 101 - 114.
55. Фельд Е.Г. Оценка мутагенной активности бензола и некоторых его производных как загрязнений воды: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - М., 1984. - 22 с.
56. Обоснование ПДК 4-хлорфенола в воде водных объектов / А.С. Саратинюв, Е.М. Трофимович, Т.П. Новожеева и др. // Гигиена и санитария. - 1989. - N 1. - С. 68 - 69.
57. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water / Kasner Stuart M.J., McGuire, I.G. Yacozelo e.a. // JAWWA. - 1989. - Vol. 81, N 8. - P. 41 - 53.
58. Образование тригалометанов при хлорировании органических соединений в водной среде / В.В. Найдено, Л.А. Васильев, Н.И. Санина, Л.В. Силаева // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, N 5. - С. 387 - 390.
59. Использование хлорирования для обеззараживания питьевой воды / Н.П. Ромашенская, О.С. Савлук, Л.П. Корниевская, Л.А. Кузьмский // Химия и технология воды. - 1989. - Т. 11, N 5. - С. 449 - 458.
60. Jolley R.I. Trace substances present as chlorination by-products in drinking and process waters // Proc. Univ. Missouri's 22nd Ann. Conf. "Trace Substances Environ. Health XXII". St. Louis Mo., May 23 - 26, 1988. - Columbia (Mo.), 1988. - P. 205 - 214

61. Fam S., Stenstrom M. K. Precursors of non-volatile chlorination by-products // *J. Water Pollut. Contr. Fed.* - 1987. - Vol. 59, N 11. - P. 969 - 978.
62. Jamada H., Somiya J. Реакционная способность органических соединений по отношению к хлору // *Есуй то хайсуу* = *J. Water and Waste.* - 1988. - Vol. 30, N 11. - P. 1045 - 1054.
63. Picer M., Hocenski V., Picer N. Investigations of the production of lipophilic volatile organohalogen materials during laboratory chlorination of some ground water samples from Yugoslavia // *Chemosphere.* - 1987. - Vol. 16, N 10. - P. 2279 - 2289.
64. Королев А.А. Гигиенические основы изучения трансформации химических веществ в водной среде: Автореф. дис. ... д-ра мед. наук. - М., 1981. - 28 с.
65. Коршунова Н.В. Трансформация "липтинных" веществ при реагентной обработке воды хлором // Тез. докл. на выезд. пленуме пробл. комиссии "Гигиенич. аспекты охраны окрж. среды в Сибири". - Томск, 1989. - С. 21 - 22.
66. Образование полихлорированных диоксинов и дибензофуранов при хлорировании воды / Ch. Rappé, S.E. Swanson, B. Glas, K.P. Kringstad // *Chemosphere.* - 1989. - Vol. 19, N 12. - P. 1875 - 1880.
67. Hodgeson Y.A., Cohen A.L. The analysis of chlorinated by-products in drinking water // *Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.)* New Orleans, La, aug. 30 - sept. 4 1987. - Washington, 1987. - P. 420.
68. Formation of drinking water mutagens by aqueous chlorination of phenolic model compounds / Vivi-Ann Langrik, Hormi Osmo, Kronberg Leif, e.a. // *Joensuu Yliopisto.* - 1989. - N 29. - P. 52 - 53.
69. Галогенсодержащие соединения питьевой воды и здоровье населения / В.Г. Рыбухин, П.П. Шахов, И.А. Будеев и др. // *Науч. тр. / Новосиб. мед. ин-т.* - Новосибирск, 1987. - N 127. - С. 51 - 53.
70. Smith M.K., Lenick H., George E.L. Reproductive toxicology of desinfection by-products // *Environ. Health. Perspect.* - 1986. - N 69. - P. 177 - 182.
71. Fawell J.K., Fielding M., Ridgway J.N. Health risks of chlorination - Is there a problem // *J. Inst. Water Environ. Manag.* - 1987. - Vol. 1, N 1. - P. 61 - 66.
72. Desinfection by-products // *JAWWA.* - 1989. - Vol. 81, N 8. - P. 29.
73. Красовский Г.Н., Ильницкий А.П., Воронин В.М. Обоснование предельно допустимой концентрации хлороформа в питьевой воде // *Гигиена и санитария.* - 1991. - N 2. - С. 14 - 15.
74. Saikinoja-Salonen Mirja S. Organic chlorine compounds in ground water // *Kemian-Kemi.* - 1989. - Vol. 16, N 10B. - P. 1100.
75. Milde G., Nerger M., Mergler R. Biological degradation of volatile chlorination hydrocarbons in ground water // *Water Sci. and Technol.* - 1988. - Vol. 20, N 3. - P. 67 - 73.
76. Correlation of tetrachloroethylene in blood and drinking water: a case of well water pollution / Kido Kazuhiko, Shiratori Takehiko, Watanabe Takao e.a. // *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* - 1989. - Vol. 43, N 3. - P. 444 - 453.
77. Peidman Robert G., Chirico-post J., Proctor S.P. Blink reflex latency after exposure to trichloroethylene in well water // *Arch. Environ. Health.* - 1988. - Vol. 43, N 2. - P. 143 - 148.
78. Акриламид. - Женева: ВОЗ, 1989. - 109 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 49).
79. Oil in fresh water. Chemistry, biology, countermeasure technology / Eds J.N. Vandermeulen, S.E. Hudecy. - N.Y.: Pergamon Press, 1987. - 512 p.
80. Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы // *Успехи химии.* - 1990. - Т. 59, вып. 11. - С. 1818 - 1866.
81. Евдокимов А.Ю., Фукс Н.Г. Экологические проблемы рационального использования отработанных смазочных материалов: Обзор, информ. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1989. - 63 с. - (Сер. Охрана окружающей среды. Вып. 6).

82. Haines J.R., Alexander M. Microbial degradation of high molecular weight alkanes // *Appl. Microbiol.* - 1974. - Vol. 28, N 6. - P. 1084 - 1085.
83. Goldberg I. Single cell protein. - N.Y. - Heidelberg. - Berlin: Springer - Verlag, 1985. - 189 p.
84. Папок К.К., Барон И.Г. Ядовитость топлив, масел и технических жидкостей. - М.: Изд-во Минобороны СССР, 1960. - 79 с.
85. Travis C.C., Hattner-Frey H.A., Silbergeld E. Dioxin, dioxin everywhere // *Environ. Sci. Technol.* - 1989. - Vol. 23, N 9. - P. 1061 - 1063.
86. Высочин В.И. Диоксины и родственные соединения: Аналит. обзор. - Новосибирск: Изд-во ГИИТ СО АН СССР, 1989. - 153 с.
87. Цырлов И.Б. Хлорированные диоксины: биологические и медицинские аспекты: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1990. - 210 с.
88. Фоклин А.В., Коломиец А.Ф. Диоксин - проблема научная или социальная? // *Природа.* - 1985. - N 3. - С. 3 - 15.
89. Коломиец А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики // *Успехи химии.* - 1991. - Т. 60, вып. 3. - С. 536 - 544.
90. Gumpel W.B., Nestrick T.J., Lamparski L.L. Dioxins in the environment / Eds. M.A. Kamrin, P.W. Rodgers. - N.Y.: Hemisphere Publ., 1985. - P. 57.
91. Федоров Л.А., Серебрякова С.А. Диалог о диоксинах // *Химия и жизнь.* - 1990. - N 11. - С. 19 - 23.
92. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Буцаров, Г.М. Гаевой и др. - Л.: Химия, 1979. - 376 с.
93. Беспамятнов Г.П., Кромов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: Химия, 1985. - 528 с.
94. Перов И.А., Глухова Л.Ю. Аналитический контроль содержания ПАВ и сопутствующих компонентов в производственных сточных водах. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. - 74 с.
95. Дорогова Е.П., Лурье Ю.Ю., Дедков Ю.М. Определение поверхностно-активных веществ в водах // *Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии.* - М.: Наука, 1977. - Т. 5. - С. 232 - 243.
96. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. - М.: Минздрав СССР, 1988. - 69 с. - (Санитар. правила и нормы. N 4630-88; Утв. 4.07.88).
97. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 429 с.
98. Standard methods for the examination of water and wastewater. - 16th ed. - Washington: American Public Health Association, DC, 1985. - P. 591 - 602.
99. Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. Water analysis. A practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. - Berlin, Heidelberg, New-York, London, Paris, Tokyo: Springer Verlag, 1988. - P. 477 - 613.
100. Hertz C.D., Saffet J.H.(Met). Detection of organic carcinogens in drinking water: a review of concentration/isolation methods // *Organic Carcinogens in Drinking Water* / Ed. N.M. Ray, E.y. Calabrese, R.F. Chistman. - New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley-Interscience Publ., 1986. - P. 95 - 131.
101. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Волдина Э.И. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. - 135 с.
102. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах / Ред: М.М. Сенявин, Б.Ф. Мясоедов. - М.: Наука, 1987. - 199 с.
103. Veschiere H.K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. - N.Y.: VNR, 1983. - 1380 p.
104. ГОСТ 14481-80. Вода питьевая. Отбор проб. - М.: Изд-во стандартов, 1979. - 5 с.

105. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды: в 2 ч. / Л.А. Кульский, П.Г. Гореновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. - Киев: Наукова думка, 1980. - 1206 с.
106. Clark L., Baxter K.M. Ground water sampling techniques for organic micro-pollutants. UK experience // *J. Eng. Geol.* - 1989. - Vol. 22, N 2. - P. 159 - 168.
107. Quentin K.E. Trinkwasser. Untersuchung und Beurteilung von Trink und Schwimmbadwasser. - Berlin, Heidelberg, New-York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1988. - 385 S.
108. Кузьми М.И. Концентрирование в органическом анализе // Проблемы аналитической химии. Концентрирование следов органических соединений. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 5 - 27.
109. Grob K., Grob K.Jr., Grob G.J. Organic substances in potable water and its precursor. III the close-loop stripping procedure compared with rapid liquid extraction // *J. Chromatogr.* - 1975. - Vol. 106, N 2. - P. 299 - 315.
110. Murray D.A.J. Rapid micro extraction procedure for analyses of trace amount of organic compounds in water by gas chromatography and comparisons with microextraction methods. // *J. Chromatogr.* - 1979. - Vol. 177. - P. 135 - 140.
111. Пилипенко А.Т., Терлишкая А.В., Зульфитаров О.С. Концентрирование органических соединений при анализе вод // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 191 - 211.
- 111а. Пилипенко А.Т., Милюкин М.В., Тулюпа М.Ф. Концентрирование, идентификация и определение микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами // Химия и технология воды. - 1991. - Т. 13, N 9. - С. 805 - 843.
112. The efficiency and relevance of different concentration methods for the analysis of off-flavours in water / V.V. Lundgren, H. Boren, A. Grimvall e.a. // *Water Sci. and Technol.* - 1988. - Vol. 20, N 8 - 9. - P. 81 - 89.
113. Мелькановицкая С.Г. Газовая хроматография в анализе органических соединений природных и сточных вод // Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1977. - Т. 5. - С. 176 - 188.
114. Ramstadt T., Nestrick T. // *J. Water Res.* © 1981. - N 15. - P. 375.
115. Kalman D.A., Dills R., Petera C., De Walle F.P. // *Anal. Chem.* - 1980. - Vol. 52. - P. 1993.
116. Sfortimelster E., Engewald W. // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* - 1981. - N 9. - P. 479.
117. Practice of High Performance Liquid Chromatography. Application, Equipment and Quantitative Analysis / Ed. H. Engelhardt. - Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985. - 461 p.;
118. Дедков Ю.М., Давыдова Л.Е. Методы концентрирования при анализе сточных вод // Проблемы аналитической химии. Концентрирование следов органических соединений. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 176 - 190.
119. Hammers W.E., Busman H.E.P. Quantative evaluation of a simple dynamic headspace analysis technique for non-polar pollution in aqueous samples at the ng/kg level // *J. Chromatogr.* - 1986. - Vol. 360, N 2. - P. 425 - 432.
120. Августь Т.В., Белоусова М.Я. Газохроматографическое определение органических примесей в водах с использованием гидрофобных адсорбентов для концентрирования // Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах / Отв. ред. М.М. Сенявин, Б.Ф. Масоседов. - М.: Наука, 1987. - С. 144 - 149.
121. Августь Т.В., Гудыно Т.В., Сенявин М.М. Сорбционное концентрирование нормируемых органических соединений из вод как этап их хроматографического

определения // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 211 - 220.

122. Adsorption / thermal desorption with small cartridges for the determination of trace aqueous semivolatile organic compounds / J.F. Pankow, M.P. Ligocki, M.E. Rosen e.a. // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 1. - P. 40 - 47.

123. A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water / S.A. Daignault, D.K. Noot, D.T. Williams. e.a. // *Water Res.* - 1988. - Vol. 22, N 7. - P. 803 - 813.

124. Solid-liquid extraction of trace amount of organic compounds in water samples by using styrene-divinyl benzene copolymer / K. Takami, T. Okumura, H. Jamasaki e.a. // *Bunseki Kagaku.* - 1988. - Vol. 37, N 4. - P.195 - 201.

125. Junk G.A., Richard J.J. Organics in water: Solid phase extraction on a small scale // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 5. - P. 451 - 454.

126. Junk G.A., Avery M.J., Richard J.J. Interferences in solid phase extraction using C-18 bonded porous silica cartridges // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 13. - P. 1347 -1350.

127. Performance of graphitized carbon black cartridges in the extraction of some organic priority pollutants from water / F. Mangani, G. Crescentini, P. Palma e.a. // *J. Chromatogr.* - 1988. - N 452. - P. 527 - 534.

128. Applications of on-line precolumn technology to water quality control / P. Surba, M.C. Hennion, R. Rosset e.a. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* - 1989. - Vol. 37, N 1. - P. 45 - 62.

129. Сенин Н.И., Волков С.А., Березкин В.Г. Определение замещенных фенолмочевин в природных водах методом жидкостной хроматографии с предварительным концентрированием на адсорбентах // *Журн. аналит. химии.* - 1984. - Т. 39, N1. - С. 106 - 110.

130. Сердан А.А., Лисичкин Г.В. Концентрирование органических соединений на кремнеземах // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 28 - 44.

131. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан и др. - М.: Химия, 1986. - 248 с.

132. Певнишкая М.В., Ситникова Л.Л. Использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа органических загрязнений в воде // *Электрон. пром-сть.* - 1984. - N 4. - С. 56.

133. Терлекая А.В. Развитие в 1988 году методов анализа вод // *Химия и технология воды.* - 1989. - Т. 11, N 12. - С. 1090 - 1109.

134. Hermelau H., Stottmeister E., Hendel P. Isolierung und Anreicherung von organischen Wasserschlotstoffen mittels SEP-PAK C18 und Biphenilen C18-kartuschen am Beispiel von polychlorierten Biphenylen (PCB) // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* - 1988. - Bd 16, N 1. - S. 45 - 51.

135. Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration technique / P. Surba, M.C. Hennion, R. Ressel e.a. // *J. Chromatogr.* - 1988. - N 456. - P. 121 - 141.

136. Коренман Я.И., Сельманщук Н.Н. Экстракционное концентрирование примесей органических соединений из природных и сточных вод // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 4. - С. 592 - 602.

137. Кофанов В.И., Невинная Л.В. Аналитическая химия гидрофильных органических соединений в воде. Гидрофильные экстрагенты // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 9. - С. 1691 - 1698.

138. Hansch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis on chemistry and biology. - N.-Y., 1979. - P. 339.

139. Коренман Я.И. Константы распределения органических веществ между

двумя жидкими фазами. Учебн. пособие. Вып. 1-5. - Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1975 - 1979 гг. - 387 с.

140. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. - М.: Химия, 1990. - 256 с.

141. Peters T.L. Comparison of continuous extractors for the extraction and concentration of trace organics from water // *Anal. Chem.* - 1982. - Vol. 54, N 11. - P. 1913 - 1914.

142. Thomas Q.V., Stork J.R., Lammert S.Z. The chromatographic and GC / MC analysis of organic priority pollutants in water // *J. Chromatogr. Science.* - 1980. - Vol. 18. - P. 583 - 593.

143. Анохин С.В., Винников Ю.Я. Комбинированный способ микроконцентрирования углеводов при анализе их водных растворов // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 7. - С. 1298 - 1302.

144. Organics / M.E. Nuble, V.D. Adams, R.I. Watts, Y.R. Charu // *J. Water Pollut. Contr. Federation.* - 1989. - Vol. 61, N 6. - P. 755 - 882.

145. Organic micropollutants in the aquatic environment // *Proc. of the fifth European symposium held in Rome, Italy, October 20 - 22, 1987.* - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1988. - 452 p.

146. Organic compounds in water: analysis using coupled-column high-performance liquid chromatography and soft-ionization mass spectrometry / B. Crathorne, M. Fielding, C. P. Steel, Ch. D. Watts // *Environ. Sci. Technol.* - 1984. - N 18. - P. 797 - 802.

147. Стыскин Е.Л., Ицксон Л.В., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с.

148. Glaze W.H. Alternatives to gas chromatography. Mass spectrometry for the analysis of organics in drinking water // *Organic carcinogens in drinking water* / Ed. N.M. Ram, E.J. Calabrese, R.F. Christman. - New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley-Interscience Publ., 1986. - P. 153 - 172.

149. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. - М.: Химия, 1984. - С. 216.

150. Millington D.S., Norwood D.I. Application of combined gas chromatography. Mass spectrometry to the identification and quantitative analysis of trace organic contaminants // *Organic carcinogens in drinking water* / Ed. N.M. Ram, E.J. Calabrese, R.F. Christman. - New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley-Interscience Publ., 1986. - P. 131 - 151.

151. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. - М.: Химия, 1990. - 184 с.

152. Gas chromatography / Mass Spectrometry / Ed. H.F. Linskens, J.F. Jackson. - Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo: Springer-Verlag, 1986. - 304 p.

153. Junk G. A. Analytical chemistry of organic compounds present in water. Proc. IAWPRC Conf., Brisbane, 10 - 15 July, 1988 // *Water Sci. and Technol.* - 1989. - Vol. 21, N 2. - P. 23 - 30.

154. Reding R. Chromatographic monitoring methods for organic contaminants under the safe Drinking Water Act. // *J. Chromatogr. Sci.* - 1987. - Vol. 25, N 8. - P. 338 - 344.

155. Старникова С.Б., Дедков Ю.М. Методы определения хлор- и фосфорсодержащих пестицидов в воде // *Защит. лаборатория.* - 1988. - Т. 54, N 5. - С. 4 - 14.

156. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 608 с.

157. Количественный анализ хроматографическими методами: Пер. с англ. / Под ред. Э. Лэн. - М.: Мир, 1990. - 320 с.

158. Wlemer V. HPLC in der Wasseranalytik // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* - 1988. - Vol. 16, N 4. - P. 343 - 383.

159. Хромченко Я.Л. Газохроматографическое определение летучих альдегидов

ганических соединений в воде // Химия и технология воды. - 1987. - Т. 9, N 5. - С. 42 - 426.

160. High-performance liquid chromatographic study of dissolved organic matter in natural waters / J. Knuutilinen, L. Virkki, P. Mannila, P. Mikkelsen e.a. // Water Res. - 1988. - Vol. 22, N 8. - P. 985 - 990.

161. The use of low cost mass spectrometers for the analysis of organic micropollutants in water / S.P. Scott, R.L. Kelling, H. James e.a. // Proc. of the Fifth European Symposium "Organic micropollutants in the aquatic environment", held in Roma, Italy, Oct. 20 - 22, 1987. - Dordrecht. Boston, London: Kluwer Acad. Publishers, 1988. - P. 2 - 13.

162. Использование ЭВМ при решении структурных задач органической химии методами молекулярной спектроскопии / В.А. Колтуго, В.С. Бочкряев, Б.Г. Дерендяев и др. // Журн. структурн. химии. - 1977. - Т. 18, N 3. - С. 440.

163. Извлечение структурной информации из масс-спектров с помощью ЭВМ / К.С. Лебедев, В.М. Тормышев, О.Н. Шаропова и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. - 1980. - Вып. 21, N 4. - С. 54 - 64.

164. Новый подход к определению строения соединений по масс-спектру с помощью ЭВМ / К.С. Лебедев, С.П. Киришиной, И.И. Строков, Е.М. Номерацкая // Тезисы докладов VIII Международного симпозиума стран-членов СЭВ. Петро-мас-88, Таллинн, 1988. - Таллинн, 1988. - С. 15.

165. Moidoveanu S., Rapson C.A. // Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59. - P. 1339.

166. Летучие галогенорганические загрязнители питьевых вод, образующиеся при водоподготовке / Л.И. Гюнтер, Л.П. Алексеева, М.Р. Петрановская и др. // Химия и технология воды. - 1985. - Т. 7, N 5. - С. 59 - 64.

167. Mutagenicity of drinking water and the relation to total organic halogen / Kito Kotchi, Osuki Takayuki, Suzuki Noriyuki, Nakanishi Junko // Chemosphere. - 1988. - Vol. 17, N 11. - P. 2219 - 2232.

168. Бирясов М.Б., Никитин Ю.С. Определение низших галогенуглеводородов в водах методом газовой хроматографии // Вестн. МГУ. - 1988. - Т. 29, N 2. - С. 190 - 199.

169. The trace analysis of volatile chlorination by-products of aquatic humic substances: THMs in treated water / L. Gouzalez, M. Lorenzo, L. Valdes // Sci. Total Environ. - 1989. - N 81 - 82. - P. 251 - 270.

170. Haase Aschoff and Jude zur Bestimmung fluchtiger Halogenkohlenwasserstoffe im Wasser // Lebensmittelchem. und gericht. Chem. - 1988. - Bd 42, N 1. - S. 15 - 16.

171. Thoma J. Analyse fluchtiger organischer Chemicalien in Trinkwasser // Lab. Prax. - 1989. - Bd 13, N 6. - S. 506 - 509.

172. Uellmann Hubert. Head-space Analytik leichtfluchtiger Chlorokohlenwasserstoffe in Luft und Wasser // Z. Wasser- und Abwasser Forsch. - 1988. - Bd 21, N 2. - S. 67 - 72.

173. Cline S. M., Severin B.F. Volatile organic lasses from a composite water sampler // Water Res. - 1989. - Vol. 23, N 4. - P. 407 - 412.

174. Витгенберг А.Г., Иоффе Б.Ф. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. - Л.: Химия, 1982. - 279 с.

175. Nowicki H.G., Nowicki B. Evaluation of purge and trap GC/MC method for aqueous volatile priority pollutants at one part per billion // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City N.Y. March 9 - 13, 1987. Pittsburgh, Pa, 1987. - P. 108.

176. Применение парафазного анализа для определения летучих органических соединений в жидких средах методом хромато-масс-спектрометрии / А.Т. Пилипенко, М.В. Милокин, А.С. Кизема и др. // Журн. анализ. химии. - 1988. - Т. 43, N 1. - С. 136 - 142.

177. Mosesman N.H., Sidisky L.M., Corman SD Factors influencing capillary

analyses of volatile pollutants // *J. Chromatogr. Sci.* - 1987. - Vol. 25, N 8. - P. 351 - 355.

178. Maksimovic M.Z., Adamovic V.M., Spasojevic B. Određivanje lakoisparljivih organogalogenih jedinjenja u vodi // *Израна: ishrana.* - 1988. - Т. 29, N 4. - С. 197 - 200.

179. Analysis of new volatile organic chemicals and trihalomethanes in drinking water // *J. E. and S. News.* - 1989. - Vol. 7, N 3. - P. 12 - 13.

180. Hubber M., Estermann G., Bonn G. Analysis of volatile halogenated hydrocarbons on the ppq scale // *Egesenius Z. Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 331, N 5. - P. 486 - 489.

181. Витенберг А.Г., Косткина М.И. Газохроматографический парофазный анализ на капиллярных колонках // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 2. - С. 318 - 327.

182. Analysis of ppb levels of organics in water by means of purge-and-trap, capillary gas chromatography and selective detectors / M. Duffy, J.N. Driscoll, S Pappas e.a. // *J. Chromatogr.* - 1988. - N 441. - P. 73 - 80.

183. Газохроматографическое определение галогенметаллов в питьевой воде / М.Б. Бырясов, Л.А. Комяженкова, А.А. Корольев, Ю.С. Никитин // *Гигиена и санитария.* - 1987. - N 8. - С. 44 - 46.

184. Johnson P.S., Carcells G. The environmental policy of the European communities. - London e.a.: Kluwer Acad. Publish. Group, 1989. - P. 73 - 75.

185. Norwitz G., Nataro N., Keliher P.N. Study of the steam distillation of phenolic compounds using ultraviolet spectrometry // *Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 58, N 3. - P. 639 - 641.

186. Корейман Я.И., Сельманшук Н.П., Харитонов С.Г. Экстракционное концентрирование при анализе фенолосодержащих вод // *Химия и технология воды.* - 1981. - Т. 3, N 2. - С. 116 - 119.

187. Корейман Я.И., Сельманшук Н.П. Предварительное галогенирование фенолосодержащих вод для определения микроконцентраций фенола // *Химия и технология воды.* - 1986. - Т. 8, N 4. - С. 46 - 48.

188. Экстракционно-хроматографическое определение общего содержания фенолов в минерализованных водах / Я.И. Корейман, А.Т. Алымова, Е.И. Медведева и др. // *Гигиена и санитария.* - 1988. - N 12. - С. 45 - 46.

189. Корейман Я.И., Алымова А.Т., Распопова Т.Г. Концентрирование и выделение из водных растворов микроколичеств фенолов на колонках со смешанной неподвижной фазой октап-ТБФ // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 9. - С. 1680 - 1683.

190. Камасва С.Е., Гулимашвили В.Ш. Количественное определение фенола в воде, модельных средах, имитирующих пищевые продукты, и воздухе при санитарно-химических исследованиях полимерных материалов // *Гигиена и санитария.* - 1988. - N 9. - С. 37 - 38.

191. Trace-level determination of phenol by liquid chromatography with on-line precolumn technology and fluorescence detection / M.W.F. Nielen, J. Jong de, R.W. Frei e.a. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 25, N 1 / 3. - P. 37 - 48.

192. Enhanced fluorescence detection of dancyl derivatives of phenolic compounds using postcolumn photochemical reactors and application to chlorophenols in river water / C. Ruiter, J.F. Bohle, G.J. Jong de e.a. // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 7. - P. 666 - 670.

193. Ланни С.Н., Лигаев А.Н., Никитин Ю.С. Определение фенолов в водных растворах высокоэффективной жидкостной хроматографией // *Журн. аналит. химии.* - 1986. - Т. 41, N 8. - С. 1411 - 1417.

194. Blanco L., Marzocchi M., Gasparini G. Определение фенолов в питьевой воде

методом ВЭЖХ с электрохимическим детектором // *Ind. anim.* - 1987. - Vol. 26, N 11. - P. 1020 - 1024.

195. Рубан В.Ф., Беленький Б.Г. Определение фенолов в водных растворах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на микроколонках // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 7. - С. 1307 - 1314.

196. Galceran M.F., Santos F.J. Evaluation of Steam-extraction procedure for the recovery of phenols in water // *Proc. of the fifth European Symposium "Organic Micropollutants in the Aquatic Environment"* held in Rome, Italy, Oct. 20 - 22, 1987. - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publ., 1988. - P. 46 - 51.

197. Fingler S., Drevenkar V. Levels of chlorophenols in the river, ground and drinking water in the Zagreb area // *Ibid.* - P. 238 - 242.

198. Zhang G., Hardy J.K. Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling // *J. Environ. Sci. and Health A.* - 1989. - Vol. 24, N 3. - P. 279 - 295.

199. Determination of ultra levels of phenols in water samples by liquid-solid extraction-GC / K. Takami, T. Okumura, H. Jamasaki e.a. // *Bunseki Kagaku.* - 1988. - Vol. 37, N 7. - P. 349 - 355.

200. Gas chromatographic determination of chlorinated phenols in the form of various derivatives / J. Haislova, V. Kocourek, J. Lemanova e.a. // *J. Chromatogr.* - 1988. - N 439. - P. 307 - 316.

201. Osaki J., Matsueba T. Electron capture detection -GC determination of trace o-, m- and p-aminophenols in environmental and waste water samples // *Bunseki Kagaku.* - 1988. - Vol. 37, N 5. - P. 253 - 258.

202. Саленко В.Л. Инструментальные методы анализа полициклических ароматических углеводородов: Аналит. обзор. - Новосибирск: ИИОХ СО АН СССР, 1990. - 142 с.

203. Дмитриков В.П., Ларионов О.Г., Шабиач В.М. Анализ полициклических ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Успехи химии.* - 1987. - Т. 61, вып. 4. - С. 679 - 700.

204. Polynuclear aromatic hydrocarbons: physical and biological chemistry / Ed. Cook M. - N.-Y.: Springer-Verlag, 1982. - 286 p.

205. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters by thin-layer chromatography and high performance liquid chromatography / G. Carloni, F. Cecchioli, A. Ronchetti e.a. // *J. Chromatogr.* - 1986. - Vol. 370, N 1. - P. 157 - 163.

206. Kicinski H.G., Kettip A. Festphasenextraktion und HPLC- Bestimmung von polycyclischen Aromaten aus Trinkwasser // *Vom Wasser.* - 1988. - N 71. - S. 245 - 254.

207. Steinheimer T.R., Ondrus M.G. Determination of selected azarenes in water by bonded-phase extraction and liquid chromatography // *Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 58, N 8. - P. 1839 - 1844.

208. Carr J.W., Harris J.M. In situ fluorescence determination of polycyclic aromatic hydrocarbons following preconcentration on alkylated silica adsorbents // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 7. - P. 698 - 702.

209. Kerkhoff M.J., Files L.A., Winefordner J.D. Identification of polyaromatic hydrocarbon mixtures by low temperature constant energy synchronous fluorescence spectrometry // *Anal. Chem.* - 1985. - N 57. - P. 1673 - 1676.

210. Применение цеолитов для повышения информативности спектров низкотемпературной люминесценции при определении полиаренов в водах / В.Н. Вершинин, И.В. Власова, А.В. Карянин и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, N 9. - С. 1684 - 1690.

211. Jones B.T., Winefordner J.D. Self-cleaning continuous cooling belt for low-temperature molecular luminescence spectrometry // *Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 60, N 5. - P. 412 - 415.

212. А.с. 1396037 СССР, МКИ B 01 N 27/48. Способ определения полиядерных

ароматических углеводородов / Ю.В. Водзинский, Т.И. Сидорова, Н.Ю. Тихова. - Оpubл. 15.05.88. - Бюл. N 18.

213. Nelson A., Auffret N., Readman J. Initial application of phospholipid-coated mercury electrodes to the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons and other organic micropollutants in aqueous systems // *Anal. Chim. Acta.* - 1988. - N 207. - P. 47 - 57.

214. Микроколоночная жидкостная хроматография с многоволновой фемтометрической детекцией, микроколоночный жидкостный хроматограф "Обь-4": Препр. / Г.И. Барам, Ю.А. Болванов, М.А. Грачев и др.; Ин-т ядер. физики СО АН СССР. - Новосибирск, 1983. - 20 с. - (Препринт 83-90).

215. Справочник по пестицидам / Под ред. А.В. Павлова. - 3-е изд. - Киев: Урожай, 1986. - 432 с.

216. Справочник по пестицидам / Н.Н. Мельников, К.В. Повожилов, К.В. Белан, С.Р. Пылова. - М.: Химия. - 1985. - 352 с.

217. Чмиль В.Д., Клисенко М.А. Определение остаточных количества пестицидов в воде // *Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии.* - М.: Наука, 1977. - Т. 5. - С. 220 - 232.

218. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М.А. Клисенко. Совместное издание СССР - НРБ - ГДР ВНР - ЧССР - СФРЮ. - М.: Медицина, 1984. - 256 с.

219. Клисенко И.А., Гиренко Д.Б., Чмиль В.Д. Концентрирование микроколичества пестицидов из воздуха и вод // *Проблемы аналитической химии. Концентрирование следов органических соединений.* - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 156 - 166.

220. Schoeler H.F., Brodesser J. An Improved extraction method for the quantitative analysis of pesticides in water // *Proc. of the Fifth European Symposium "Organic Micropollutants in the Aquatic Environment" held in Rome, Italy, Oct. 20 - 22 1987.* - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publ., 1988. - P. 69 - 74.

221. Методы определения микроколичества пестицидов в продуктах питания (кормах и внешней среде) / Под ред. М.А. Клисенко. - М.: Колос, 1983. - 304 с.

222. Лейка Э.А., Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. Идентификация микроколичеств бутоната и продуктов его разложения в природных водах хроматографическими методами // *Химия и технология воды.* - 1985. - Г. 7. - С. 40 - 44.

223. Методы санитарно-химического контроля содержания сим-триазинтов в окружающей среде / А. Хельвинг, Г. Шумани, М.А. Клисенко, Д.Б. Гиренко // *Гигиена и санитария.* - 1986. - N 5. - С. 37 - 41.

224. Ермаков В.В. Биологическая трансформация хлорорганических и ртуть-содержащих пестицидов: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. - М., 1986. - 32 с.

225. Чмиль В.Д., Погорельый В.К. Методы экспресс-определения токсических органических веществ в объектах окружающей среды // 14 Менделеев. съезд по общ. и приклад. химии. Реф. докл. и сообщ. Т. 2. - М., 1989. - С. 482.

226. Auer W., Mallisa H. Determination of 3-phenyl-4-hydroxy-6-chloropyridazine in ground water using enrichment on porous organic polymers // *Chromatographia.* - 1988. - Vol. 25, N 9. - P. 817 - 821.

227. Bardalaye P., Wheeler W. Solid-phase extraction and capillary gas chromatographic determination of triazine herbicides in water // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 25, N 1 - 3. - P. 105 - 113.

228. Sherma J. Determination of organochloric insecticides in water by quantitative TLC and C-18 solid phase extraction // *J. Liquid Chromatogr.* - 1988. - Vol. 11, N 9 - 10. - P. 2121 - 2130.

229. Procopio J.R., Escrivano M.T.S., Hernandez L.H. Determination of Ithram in water and soils by cathodic stripping voltammetry based on adsorption accumulation // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 331, N 1. - P. 27 - 29.

230. Lee Hing-Bin, Stokker J. Analysis of eleven triazines in natural waters // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1986. - Vol. 69, N 4. - P. 568 - 572.
231. Kadokami K., Shinohara R. Determination of trace 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine in water using the activated carbon absorption method and GC/MS // Bunseki Kagaku. - 1986. - Vol. 35, N 10. - P. 875 - 879.
232. Ishibashi M., Suzuki M. Simultaneous XAD-2 resin extraction and high-resolution electron-capture gas chromatography of chlorine-containing herbicides in water samples // J. Chromatogr. - 1988. - N 456. - P. 382 - 391.
233. Thomas M.B., Sturrok P.E. Determination of carbamates by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection using pulse-potential cleaning // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 357, N 2. - P. 318 - 324.
234. Liquid chromatography with electrochemical detection and coulometric investigation of carbamate and urea pesticides / Q.G. Von Nehring, J.W. Hightower, J.L. Anderson // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 13. - P. 2777 - 2781.
235. Клисенко М.А., Письменная М.В. Хромато-ферментативный метод определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, N 2. - С. 354 - 359.
236. О возможности использования парафазного анализа для контроля остаточных количеств афоса в воде и в почве / Е.И. Гончарук, Н.Н. Сырочкина, Л.Н. Денисенко и др. // Гигиена и санитария. - 1986. - N 4. - С. 70 - 71.
237. Determination of phenoxyacid herbicides using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography / S.H. Hoke, E.E. Brueggemann, L.J. Baxter e.a. // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 357, N 3. - P. 429 - 432.
238. Haberer K., Kramer P. Verfügbarkeit immunochemischer Nachweisverfahren für Pflanzenschutzmittel im Wasser // Vom Wasser. - 1988. - N 71. - S. 231 - 244.
239. Коренман Я.И., Сельманшук Н.Н. Концентрирование следов нефтепродуктов при анализе вод // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - Т. 10. - С. 221 - 228.
240. Семенов А.Д., Страдомская Ф.Г., Павленко Л.Ф. Количественное определение нефтепродуктов в поверхностных водах // Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии. - М.: Наука, 1977. - Т. 5. - С. 203 - 220.
241. Tesar J., Kubelka V. Stasoveni organických latek ropného pôvodu ve vodach // Chem. Listy. - 1988. - T. 82, N 7. - S. 673 - 698.
242. Яновский С.М. Применения хромодистилляции для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей // Успехи химии. - 1986. - Т. 55, N 7. - С. 1162 - 1198.
243. Комбинированный хромодистилляционный метод определения нефтепродуктов в воде / Г.С. Гирун, В.А. Немцев, М.О. Бурова и др. // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т. 40, N 4. - С. 731 - 735.
244. Moore R.A., Karasek F.W. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. - 1984. - Vol. 17. - P. 187 - 202.
245. ГХ-определение летучих фенолов и нефтепродуктов в воде с пробоотбором на импрегнированный твердый сорбент / Я.И. Коренман, А.Т. Алымова, Е.В. Глушкова, Е.М. Чурсина // Экологические и технологические аспекты обезвреживания промышленных выбросов полимерных производств: Тез. докл. Донецк, 15-17 февр. 1990 г. - Черкассы, 1990. - С. 34 - 35.
246. Zastosowanie probnika sorpcyjnego z chemicznie związana fasa do oznaczania substancji ropopochodnych w wodzie metoda chromatografii gazowej / J. Choma, M. Mardarowicz, K. Surowiec e.a. // Chem. Anal. - 1988. - Vol. 33, N 23/3. - P. 437 - 444.
247. Дмитриев М.Г., Казнина А.И., Пинягина И.А. Санитарно-химический

анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справ. изд. - М.: Химия, 1989. - 368 с.

248. Кимстач В.А., Винников Ю.Я., Стародомская А.Г. Состояние и перспективы развития методов аналитического контроля поверхностных вод суши // Гидрохимические материалы. Методы исследования и контроля химического состава природных и сточных вод. - Л.: Гидрометеоиздат, 1989. - Т. 105. - С. 3 - 13.

249. ИК-, ЯМР- и КР- спектры поверхностно-активных веществ, сырья и препаратов на их основе: Каталог / Н.А. Перов, Л.Ю. Глухова, Е.И. Маркова и др. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. - 232 с.

250. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. - Л.: Гидрометеоиздат, 1977. - 541 с.

251. Газохроматографический способ анализа сточных вод на содержание некала / Э.Ф. Якубенюк, В.С. Сухов, И.И. Старовойтов и др. // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, N 6. - С. 539 - 541.

252. Перечень временно допущенных к использованию методик выполнения измерений содержания компонентов в природных и сточных водах. - И., 1987. - С. 10 - 11.

253. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1972. - 376 с.

254. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. - М.: Гидрометеоиздат, 1977. - С. 144 - 160.

255. Spectrophotometric determination of low levels of organic surfactants in water by solvent extraction in a flow injection system / M. De Valle, J. Alonso, J. Barriol e.a. // Analyst. - 1988. - N 11. - P. 1677 - 1681.

256. Пеллерон П.Л., Глухова Л.Ю., Стогунюк Д.П. Выбор стандартного образца для определения анионных поверхностно-активных веществ в водах // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, N 3. - С. 527 - 531.

257. Motomizu S., Oshima M., Kuroda T. Spectrometric determination of anionic surfactants in water after solvent extraction coupled with flow injection // Analyst. - 1988. - Vol. 113, N 5. - P. 747 - 753.

258. Evans M.A., Morarity T. // J. Anal. Toxicol. - 1980. - N 4. - P. 19.

259. Saito T., Hagiwara K. // Z. Anal. Chem. - 1982. - N 312. - P. 533.

260. Martinez-Jimenez P., Gallego M., Valcarcel M. Indirect atomic absorption spectrometric determination of some cationic surfactants by continuous liquid-liquid extraction with tetrathiocyanatocobaltate // Anal. Chim. Acta. - 1988. - N 215. - P. 233 - 240.

261. Quantitative determination of trace levels of cationic surfactants in environmental matrices using fast atom bombardment mass spectrometry / J.R. Simms, T. Keough, S.R. Ward e.a. // Anal. Chem. - 1988. - Vol. 60, N 23. - P. 2613 - 2620.

262. Waters J., Garrigan J.T., Paulson A.M. Investigations into the scope and limitations of the bismuth active substances procedure for the determination of nonionic surfactants in environmental samples // Water Res. - 1986. - Vol. 20, N 2. - P. 247 - 253.

263. Аналитическое использование системы хромазурол S медь (II) - неионогенные ПАВ / Е.К. Иванова, И.Н. Петрунина, Е.И. Маркова и др. // Вестник МГУ. - 1986. - Т. 27, N 5. - С. 497 - 500.

264. Влияние электролитов на коллоидные свойства и аналитические характеристики системы хромазурол S-алюминий(III) - неионогенные ПАВ / П.А. Петров., Е.И. Маркова, Е.К. Иванова и др. // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, N 2. - С. 261 - 263.

265. Determination of alkylphenol ethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography coupled to fluorescence detection / M.S. Hoff, E.H. Mc. Kerrell, J. Perry e.a. // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 362, N 3. - P. 419 - 424.

266. Gough M. // Resources for the Future. - 1988. - N 92. - P. 2 - 5.
267. Rappe C. // Environ. Sci. Technol. - 1984. - Vol. 18. - P. 78 A.
268. Karasek F.W., Onuska F.I. Trace Analysis of the Dioxins // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 2. - P. 309A - 310A.
269. Lindstrom G. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: analysis of and occurrence in milk: Dissertation / Department of organic chemistry. University of Umea. Sweden. - 1988. - 54 p.
270. Smith L.M. Stalling D.L., Johnston J.L. Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples // Anal. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 11. - P. 1830 - 1842.
271. Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds / D.L. Stalling, L.M. Smith, J.D. Petty e.a.; Eds. R.E. Tucker, A.L. Young, A.P. Grey. - N.Y.: Plenum Press, 1983. - P. 321.
272. Cattabeni F. DiDomenico A., Merlo F. // Ecotoxicol. Environ. Safety. - 1986. - Vol. 12. - P. 35.
273. Eiceman G.A., Vian A.C., Karasek F.W. // Anal. Chem. - 1980. - Vol. 52. - P. 1492.
274. DIOXIN'87: Program and abstracts. 7th Int. Symp. on chlorinated dioxins and related compounds. 4-9 Oct. 1987, Las Vegas, Nevada, U.S. - 1987. - 115 p.
275. Reviews of environmental contamination and toxicology. Continuation of residue reviews. / United States Environmental Protection Agency. Office of Drinking Water Health Advisories.; Ed. G.W. Ware. - New-York. Heidelberg, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1989. - Vol. 107. - P. 157 - 158.
276. DiDomenico A., Silano V., Viviano G., Zapponi G. // Ecotoxicol. Environ. Safety. - 1980. - Vol. 4. - P. 282, 298, 321, 327, 339, 346.
277. Van den Berg M. Some pharmacokinetic aspects of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Dissertation / University of Amsterdam. The Netherlands. - 1986. - 182 p.
278. DIOXIN'86: Abstracts. 6th Int. Symp. on chlorinated dioxins and related compounds. 6-19 Sept., 1986. Fukuoka, Japan. - 1986. - 280 p.
279. Lacey M.J., Macdonald C.G. Ion current surfaces and the determination of tetrachlorodibenzo-p-dioxin by tandem mass spectrometry // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 1. - P. 135 - 136.
280. Shusham B., Fulford J.F., Thomson B. // Int. J. Mass Spectrom. - 1983. - Vol. 46. - P. 225 - 229.
281. Burlingame A.L., Dell A., Russell D. Mass Spectrometry // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 5. - P. 363 - 409.
282. Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective / G.L. Le Bel, D.T. Williams, J.J. Ryan, B. Lau; Eds. C. Rappe, G. Choudhary, L.H. Keith. - Chelsea: Lewis Publ., 1986. - 329 p.
283. Tiernan T.O. Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total Environment / Eds G. Choudhary, L.H. Keith, C. Rappe. - Butterworth. Woburn, MA, 1983. - P. 211 - 237.
284. Matz G., Oderhelmer B. // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15. - P. 2031.
285. Suffet J.H., Baker R.I., Iche T.L. Pretreatment of drinking water to control organic contaminants and taste and odor. // Proc. of the 3rd Gothenburg Symposium 1988, 1-3 juni 1988 Gothenburg. - Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1988. - P. 15 - 39.
286. Clark R.M., Fronk C.A., Tykiss B.W. Removing organic contaminants from groundwater // Environ. Sci. Technol. - 1988. - Vol. 22, N 10. - P. 1126 - 1129.
287. Образование и удаление мутагенов в процессе приготовления питьевой воды с использованием озонирования и гранулированного активированного угля /

И. Дол, Р. Јамајоши, М. Јамамото е.а. // Судио кекај дзасси = J. Jap. Water Works Assoc. - 1989. - Vol. 58, N 11. - P. 8 - 17.

288. Кульский Л.А., Нехоричевская В.Ф. Химия воды: физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. - Киев: Выща школа, 1983. - 240 с.

289. Кульский Л.А., Строкач Л.П. Технологии очистки природных вод. - 2-е изд., перераб. и доп. - Киев: Выща школа, 1986. - 352 с.

290. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальская А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. М.: Высшая школа, 1984. - 368 с.

291. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. - М.: Высш. шк. - 1987. - 479 с.

292. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. - М.: Стройиздат, 1987. - 240 с.

293. Руденко Г.Г., Горюновский И.Т. Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях. - Киев: Будивельник, 1976. - 208 с.

294. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. - Л.: Химия, 1989. - 184 с.

295. XIII Международный конгресс по водоснабжению: Обзор. информ. / Под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф.А. Шевелева. - М.: Стройиздат, 1983. - С. 31 - 37.

296. Современные методы обеззараживания природных вод / М.Б. Цинберг, Г.Н. Межебовская, Ф.Ф. Хамидуллина, Ю.М. Рахальский. - М.: ВНИИЭГазпром, 1990. - 34 с. - (Обзор. информ. Сер. природный газ и защита окружающей среды).

297. Шевченко М.А., Лизунов В.В. Технология обработки воды. - Киев: Будивельник, 1980. - 116 с.

298. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. - Dordrecht, Boston, Lancaster: Kluwer Academic Publisher group, 1985. - 497 p.

299. Activated Carbon. Theme Introduction // J. Amer. Water Works Assoc. - 1991. - Vol. 83, N 1. - P. 37.

300. Oxenford J.L., Lyking B.W.Jr. Conference Summary: Practical Aspects of the Design and use of GAC // J. Amer. Water Works Assoc. - 1991. - Vol. 83, N 1. - P. 58 - 64.

301. Using powdered activated carbon. A critical review / I.N. Hajm, V.L. Snoeyink, Jr. Lyking, Y.Q. Adams // J. Amer. Water Work Assoc. - 1991. - Vol. 83, N 1. - P. 65 - 76.

302. Adams J.Q., Clark R.M. Cost estimates for GAC treatment systems // J. Amer. Water Works Assoc. - 1989. - Vol. 81, N 1. - P. 35 - 42.

303. Тимошенко М.Н., Клименко Н.А. Применение активированных углей в технологии очистки воды и сточных вод // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, N 8. - С. 727 - 739.

304. Wood P.R., De Marco J. Treatment of ground water with granular activated carbon // J. Environ. Pathol. Toxicol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7, N 7 - 8. - P. 241 - 257.

305. Маэда Тосикагу. Применение активированного угля в процессах обработки // Jap. Energy and Technol. - 1988. - Vol. 36, N 10. - P. 109 - 114.

306. Заявка 0244499 А 1 ЕПВ, МКИ С 01 В 31/08. KG Anlagen und Apparate. Verfahren zur Regenerierung von Aktivkohle / K. Ebner, S. Ebner; Ebner Co. - N 86106250.3; Заявл. 07.05.86. Опубл. 11.11.87.

307. А.с. 1449542 СССР, МКИ 4 С 01 В 31/08. Способ регенерации активного угля, использованного для очистки воды от органических соединений / А.М. Когановский, Т.Я. Бойко, М.Н. Тимошенко и др.

308. Заявка 3530518 ФПГ, МКИ В 01 J 20/34, D 01 J 20/20. Verfahren zur Reaktivierung von bei der Wasseraufbereitung belasteter Aktivkohle / F.J. Weisenhorn, J. Bayer. - N P3530518.5; Заявл. 27.08.85; Опубл. 12.03.87.

309. Подлеснюк В.В., Кланенко И.А. Экстракционные методы регенерации адсорбентов // *Химия и технология воды*. - 1988. - Т. 10, N 4. - С. 303 - 311.
310. Montemagano J. The activated carbon disposal dilemma // *Water Technol.* - 1988. - Vol. 11, N 6. - P. 32 - 37.
311. Evaluating the cost of packed tower aeration and GAC for controlling selected organics // *J. Amer. Water Works Assoc.* - 1991. - Vol. 83, N 1. - P. 49 - 57.
312. Окисление фульвокислот природных вод озоном / В.Д. Гребенюк, Н.П. Стрижак, В.В. Славинрук, А.В. Гречко и др. // *Химия и технология воды*. - 1989. - Т. 11, N 9. - С. 804 - 828.
313. Ozone for drinking water treatment // *Water Serv.* - 1990. - Vol. 94, N 1127. - P. 21 - 22.
314. Rice Rip G. Ozone for point-entry / point-of-use applications // *Water Technol.* - 1987. - Vol. 10, N 3. - P. 22 - 26.
315. Тэдзиро М., Араи М., Араи Х. Окисление органических соединений в воде с помощью озона // *Мидзусери гидзюцу = Water Purif. and Liquid Wastes Treat.* - 1988. - Т. 29, N 4. - С. 233 - 241.
316. Ozonation: assessing its role in the formation and control of disinfection by-products / J.G. Jacangelo, N.L. Patania, K.M. Reapan e.a. // *JAWWA.* - 1989. - Vol. 81, N 8. - P. 74 - 84.
317. Мунтер Р.Р., Лооритс Х.А. Использование озона для защиты окружающей среды // *Труды Таллин. политехн. ин-та*. - 1988. - N 658. - С. 9 - 15.
318. Gilbert E. Chemische oxidation // *DVGW: Schriftenr. Wasser.* - 1987. - N 206. - S. 9/1 - 9/27.
319. Phillip C. Singer assessing ozonation research needs in water treatment // *JAWWA.* - 1990. - Vol. 82, N 10. - P. 70 - 77.
320. Removing VOCs by membrane stripping / A.K. Zander, M. J. Semmens, R. M. Narbaitz // *JAWWA.* - 1989. - Vol. 81, N 11. - P. 76 - 81.
321. Committee Report: Membrane desalting technology / R.A. Bergman, R.M. Ahlgren, J.D. Birkett, R.P. Carnalia e.a.; AWWA Water Desalting and Reuse Committee // *Ibid.* - P. 30 - 37.
322. Leitzke O. Kombinierte Ozonanwendungen in der Wasseraufbereitung // *Wasser. Energ. Luft.* - 1989. - Bd 81, N 11-12. - S. 349 - 352.
323. Кохан Хироси. Обеззараживание воды озоном и УФ-излучением // *Канке Канри Гидзюцу = J. Environ. Contr. Techn.* - 1987. - Vol. 5, N 6. - P. 330 - 337.
324. By-products from ozonation of organic pollutants in water / G.R. Peyton, C.S. Gee, M.A. Smith e.a. // *Abstr. Pap. 194-th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.)*, New Orleans, La, Aug. 30 - Sept. 4, 1987. - Washington, D.C., 1987. - P. 438.
325. Paul L.K.Fu, Symons J.M. Removing aquatic organic substances by anion exchange resins // *JAWWA.* - 1990. - Vol. 82, N 10. - P. 70 - 77.
326. Takeda Atsuhiko. Использование радиации для обработки сырой воды // *Radioisotopes.* - 1988. - Vol. 37, N 7. - P. 416 - 422.
327. Water purification via electron irradiation and PEO / D.E. Savage, S.W. Tay, K. Wright, E.W. Merrill // *Joint CSCE-ASCE Nat. Conf. Environ. Eng. Vancouver, July 13 - 15, 1988; Spec. Conf. Proc.* - Montreal, 1988. - P. 853 - 860.
328. Глубокая адсорбционная очистка воды от растворенных органических веществ / В.В. Лавров, В.И. Гомолицкий, И.В. Павленко и др. // *Сорбенты и сорбционные процессы*. - Л., 1989. - С. 169 - 177.
329. Treatment of drinking water for organic contamination / Ed. P.M. Huck, P. Toft. - N.Y.: Pergamon Press, 1987. - 383 p.
330. Is remediated groundwater meeting SDWA Requirements? / J.A. Goodrich, B.W. Lykins, K.M. Clark, E.T. Oppelt // *JAWWA.* - 1991. - Vol. 83, N 3. - P. 55 - 63.
331. Expert systems in water treatment plant operation // *Ibid.* - Vol. 83, N 2. - P. 43 - 51.

332. Controlling organics with GAC: a cost and performance analysis / J.Q. Adams, R.M. Clark, R.J. Millner // JAWWA. - 1989. Vol. 81, N 4. - P. 132 - 140.
333. Maser R. Us experience with granular activated carbon absorption // J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7, N 7 - 8. - P. 33 - 53.
334. Millner R. J. Results in Ohio River valley water sanitation commission studies // Ibid. - P. 275 - 288.
335. GAC treatment cost experience at two drinking water utilities / J.O. Adams, R.M. Clark, B.M. Lykins, J. DeMarco e.a. // J. Environ. Eng. - 1988. - Vol. 11, N 4. - P. 944 - 961.
336. Removing synthetic organic chemicals from drinking water by granular activated carbon: performance and cost / B.W. Lykins, R.M. Clark, J.Q. Adams // Joint CSCE - ASCE Nat. Conf. Environ. Eng., Vancouver, July 13 - 15, 1988: Spec. Conf. Proc. - Montreal, 1988. - P. 417 - 424.
337. A cost and performance model for evaluating field scale granular carbon systems / R.M. Clark, J.Q. Adams, B.W. Lykins // Ann. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986: Proc. - Denver (Colo), 1986. - P. 1446 - 1449.
338. Roselle L. T. Point-of-use and point-of-entry drinking water treatment // J. Amer. Water Works Assoc. - 1987. - Vol. 79, N 10. - P. 53 - 59.
339. Pat. CHIA 4643831, MKH C 02 A 9/00. Water purification method and apparatus / Brian Fletcher.
340. Kovaly K. Fast and easy monitoring and maintenance // Water Technol. - 1988. - Vol. 11, N 6. - P. 38, 40, 42, 44.
341. Suffet I.H. National Academy of Science report - an evaluation of activated carbon drinking water treatment // J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7 - 8. - P. 9 - 32.
342. Pat. CHIA 4650573, MKH C 02 A 1/78. Ozone generation water treatment / R.T. Nathanson.
343. Jun Yin, Baozen Wang. The efficacy and mechanism of removal of organic substances from water by ozone and activated carbon // Water Sci. and Technol. - 1989. - Vol. 21, N 12. - P. 1735 - 1737.
344. McGuire M.J., Davis Marshall K. Treating water with peroxone: a revolution in the making // Water Eng. and Manag. - 1988. - Vol. 135, N 5. - P. 42, 45 - 46, 48 - 49.
345. A bench scale study of the uv/ozone proces for TOC removal from groundwater / P. Kreft, M.L. Arora, J.M. Montgomery e.a. // Ann. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986: Proc. - Denver (Colo), 1986. - P. 165 - 185.
346. Pat. CHIA 4757205, MKH G 01 N 21.01. Ultraviolet water treatment apparatus / E. Latel, J.A. Johnson.
347. Pat. CHIA 4755292, MKH C 02 F 1/32. Portable ultraviolet water sterilizer / T.D. Merriam.
348. Evaluation of ozonation by-products from two California surface waters / W.H. Glaze, M. Koga, D. Cancilla, K. Wang e.a. // JAWWA. - 1989. - Vol. 81, N 8. - P. 66 - 73.
349. Rice R. G. Ozone oxidation products-implications for drinking water treatment // Abstr. Pap., 194^b ACS Nat. Meet (Amer. Chem. Soc.) New Orleans, La, Aug. 30 - Sept. 4, 1987. - Washington (D.C.), [1987]. - P. 438.
350. McFarland M. Treating water containing nitrates // Water Well J. - 1988. - Vol. 42, N 8. - P. 26 - 27.
351. Simons D. Permeating the RO market // Water Technol. - 1988. - Vol. 11, N 6. - P. 24, 26, 28, 30 - 31.
352. Watson B.M., Hornburg C.D. Low energy and hardness from drinking water supplies // Desalination. - 1989. - Vol. 72, N 1 - 2. - P. 11 - 22.

353. Mitler K. Emerging us water technologies // Water Supply. - 1988. - Vol. 6, N 1 - 2. - P. 217 - 225.
354. Пат. США 4816145, МКИ С 02 F 1/32, G 01 N 21101. Laser disinfection of fluids / P.R. Goudy.
355. Wilson J.T., Campbell D.H. Challenges to the practical application of biotechnology for the biodegradation of chemicals in ground water // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9-14, 1989: Abstr. Pap. - Washington, 1989. - P. 303.
356. Solar energy for detoxification of contaminated water // Chem. Eng. - 1989. - N 464. - P. 34.
357. Пат. США 4784772, МКИ С 02 F 9/00. Method for the production and use ultrapure water and apparatus therefor / Y. Goto, T. Tutumi, T. Takahashi e.a.
358. Application of a diode array UV detector for chromatographic evaluation of processes used in making high purity water / P. Jandric, A.L. Heckenberg, Y. Egozy e.a. // Resent Dev. Ion Exchange: Int. Conf. Ion Exchange Processes, Wrexham, Apr., 13 - 16, 1987: ION-Ex'87. - L., N.-Y., 1987. - P. 98 - 126.
359. Kaneko M. Effect of suspended solids on inactivation of poliovirus and T2-phage by ozone // Water Sci. and Technol. - 1989. - Vol. 21, N 3. - P. 215 - 219.
360. Ishibashi T. Общие аспекты озонирования в Японии // Куки тева эйсэй когакюу = J. Soc. Heat., Air-Cond. and Sanit. Eng. Jap. - 1988. - Vol. 62, N 8. - P. 661 - 663.
361. Каю М. Стерилизация воды ультрафиолетовым облучением и обработкой озоном // Сунсису одаку кэнкюу = Jap. J. Water Pollut. Res. - 1989. - Vol. 12, N 1. - P. 77 - 81.
362. Somya I., Yamada H. Реакция озонирования органических соединений в водных растворах // Коре есуй = Ind. Water. - 1987. - N 334. - С. 71 - 82.
363. Осуми Асао. Современное состояние высокоэффективной технологии очистки воды в префектуре Осака // Канке гидзюцу. = Environ. Conserv. Eng. - 1988. - Vol. 17, N 9. - P. 558 - 561.
364. Wakaio Noriaki, Ikeda Kenji, Ono Norikatsu. Эксперименты с адсорбции и активированным углем гуминовых кислот в аппарате периодического действия // Суидо кикай дзасэн = J. Jap. Water Works Assoc. - 1989. - Vol. 58, N 12. - P. 16 - 20.
365. Применение радиоактивного облучения для снижения содержания органических веществ и микроорганизмов в воде / Торатаки Хирокадзу и др. // Мидзусэри Гидзюцу = Water Purif. and Liquid Wastes Treat. - 1988. - Vol. 29, N 6. P. 343 - 349.
366. Заявка Японии П1-145108, МКИ А 01 N 59/00, А 01 N 25/34. Антисептик для питьевой и другой воды / Сомэя Норис.
367. Кавабата Н. Новый метод очистки воды от вирусов пиримидиновыми смолами // Кагаку то коте = Chem. and Chem. Ind. - 1989. - Vol. 42, N 8. - P. 1374 - 1376.
368. Заявка Японии 6485903, МКИ А 01 N 61/00, А 01 N 59/16. Антисептический агент для питьевой воды / Сомэя Норис.
369. Сакамото Хиромити. Оборудование для высокоэффективной очистки водопроводной воды // Канке гидзюцу = Environ. Conserv. Eng. - 1988. - Vol. 17, N 9. - P. 546 - 551.
370. Мияэ Юсаку. Современные технологии, используемые при высокоэффективной очистке воды // Ibid. - P. 562 - 589.
371. Van Santfoort F. Beseitigung von Spurenverunreinigungen aus Trinkwasser // WLB: Wasser, Luft und Boden. - 1989. - N 11 - 12. - S. 18 - 20, 22.
372. Пат. ГДР 266971, МКИ В 01 D 23/24, С 02 F 1/28, В 01 J 8/04. Verfahren zur Regenerierung der Absorptionsstufe bei der weiteren Trinkwasseraufbereitung / J.-D. Hans, S. Engel e.a.

373. Normann S. Sorptionsverfahren // DVGW: Schriftenr. Wasser. - 1987. - N 206. - S. 7/1 - 7/14.
374. Заявка ФРГ 3720917, МКИ С 2 F 1/28, С 01 В 31/08. Vorrichtung zum Entgiften großer Wassermengen mit Hilfe von Aktivkohle / W. Müller.
375. Dercenthal U. Wasseraufbereitung im Baukastensystem // Wasser, Luft und Betr. - 1986. - N 9. - S. 36, 38.
376. Заявка ФРГ 36007, МКИ А 62 D 3/00, Е 02 D 31/00. Verfahren zur Beseitigung chlorierter Kohlenwasserstoffe / K. Durr.
377. Baldauf G. Enttarnung organischer Substanzen // DVGW. Schriftenr. Wasser. - 1987. - N 206. - S. 16/1 - 16/3.
378. Заявка ФРГ 3520474, МКИ В 01 D 15/00, С 02 F 1/28. Способ удаления из воды и адсорбента нерастворимых и растворимых органических веществ / D. Reinartz, H. Bender, A. Bohm e.a.
379. Gilbert E. Oxidation als aufbereitungsschritt // Schriftenr. Ver. Wasser. - Boden und Lufthyg. - 1989. - N 81. - S. 73 - 91.
380. Heiker E. The Mühlheim process for treating Ruhr river water // J. Environ. Pathol., Toxicol and Onkol. - 1987. - Vol. 7, N 7 - 8. - P. 213 - 222.
381. Hilft die UV-Bestrahlung? // Umweltmagazin. - 1988. - Vol. 17, N 3. - S. 16.
382. Заявка ФРГ 3739966, МКИ С 02 F 1/32, А 61 L 2/10. Vorrichtung zur Desinfection von Wasser durch UV-Bestrahlung / P. Gelzhauser.
383. Kryschi R. Chemikalienfreie Wasserdesinfection / VDI-Ber. - 1987. - N 656. - S. 156 - 168.
384. Warner St. UV-Entkeimungs-Anlagen // Brauindustrie. - 1988. - Bd 73. N 8. - S. 814 - 815.
385. Eine Alternative zur Nachchlorung UV-Desinfection von Kohlegerillertem Trinkwasser / J.C. Krulthif, Van der Leer R. I.a. // Ernährungsindustrie. - 1989. - N 12. - S. 54, 56, 58.
386. Aechtner E., Stock M. There's no substitute for clean water // Siemens Energ. und Autom. - 1989. - Bd 11, N 5. - S. 22-23.
387. Automatisierung der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung // Elektrotechnik. - 1989. - Bd 40, N 6. - S. 21.
388. Заявка Великобритании 2196329, МКИ С 02 F 1/50. Portable water-purifying system / R.J. Mead.
389. Заявка Великобритании 2200902, МКИ С 02 F 1/50. Treatment of potable water / P.H. Underwood.
390. Заявка Великобритании 2194524, МКИ С 02 F 1/44, В 01 D 13/00. Water purification systems / C. Causland, L.A. Palombo.
391. Hyde R.A. Application of granular activated carbon in the water industry // J. Inst. Water and Environ. Manag. - 1989. - Vol. 3, N 2. - P. 174 - 179.
392. UV-Water treatment // Water and Waste Treat. (Gr. Brit.). - 1989. - Vol. 32, N 6. - P. 6 - 18.
393. Заявка Великобритании 2206292, МКИ В 01 D 35/14 С 02 F1/32. Water treatment / B.R. Ferrier.
394. Заявка Великобритании 2201408, МКИ С 02 F 1/66. Purification drinking water / N. Someya.
395. Sibony Y., Rogalla F. Les Techniques de traitement d'eau potable vers l'an 2000 // Water Supply. - 1988. - Vol. 6, N 1 - 2. - P. 303 - 311.
396. L'usine des eaux de la cape alimentation de secours en eau potable de la COURLY // Techn. Sci. Meth. - 1990. - N 5. - S. 272 - 273.
397. Removal of organic matter by means of combined ozonation / bac filtration a reality on an industrial scale at the Choisy-le-Roi treatment plant / G. Bablon e.a. // Annu. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986; Proc. - Denver (Colo). 1986. - P. 1705 - 1713.

398. L'eau sur des charbons ardents // ID: Environ. Et. Techn. - 1988. - N 81. - S. 41 - 42.

399. L'usage de traitement de l'eau potable de Choisy-le-Roi. Mise en oeuvre à grande échelle de la filtration biologique / F. Damez, A. Grimaud, Y.M. Philpott e.a. // Eau ind., usances. - 1989. - N 130. - P. 37 - 40.

400. Пат. Франции 2607129, МКИ С 02 F 1/32, 1/72, 1/02; А 47 F 1/00. Appareils pour rendre potable, par stérilisation. L'eau brute, et la distribuer, à distribuer, à différentes températures / M. Hannart.

401. Massehelein Y., Debacker E., Chebak S. Etude sur modèle de la désinfection de l'eau par rayonnements ultraviolets // Rev. Sci. Eau. - 1989. - Vol. 2, N 1. - P. 29 - 41.

402. Aritel Ph. Membranes d'ultrafiltration: Une avancée technologique dans le traitement de l'eau potable // Adour-Garonne. - 1989. - N 44. - P. 14 - 16.

403. Заявка Франции 2628337, МКИ В 01 D 37/02, 13/00, 15/00. Installation pour la filtration et l'épuration de fluides notamment de liquides, tels que l'eau / Y.L. Bersillon, Ph. Charles.

404. Annet: plus grande, plus innovante // Trois O. - S.A. - 1990. - N 41. - P. 23. - Ref.: РЖХ. 1990, 19 И398.

405. Извлечение диэтилнитрозаминна из водных растворов некоторыми углеродными сорбентами / Т.С. Кульбич, Л.И. Горшкова, Э.Д. Макмаз, В.В. Станкевич // Хим. технология (Киев). - 1990. - N 2. - С. 24 - 27.

406. О некоторых аспектах подготовки питьевой воды с помощью нормативных индивидуальных устройств / Т.А. Матюшин, А.П. Маслюков, В.С. Нечитайло и др. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. "Очистка природных и сточных вод", Москва, 9 - 13 окт. 1989г. - М., 1989. - С. 16 - 17.

407. Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ / С.С. Стаская, В.М. Удод, Л.А. Л.А. Таранова и др. - Киев: Наук. думка, 1988. - 183 с.

408. Морозов Н.В. Биотехнологические схемы обезвреживания природных вод от пестицидов // Водн. ресурсы. - 1988. - N 5. - С. 89 - 98.

409. Мунтёр Р.Р. Перспективы применения озона на таллинской водоочистной станции // Тез. докл. Всесоюз. семинара "Проблемы очистки природных вод: перспективы применения озонирования в технологических процессах подготовки питьевой воды / АН СССР; Горьк. инж.-стр. ин-т. - Горький, 1989. - С. 6 - 14.

410. Сидько Р.Я., Кержнер Б.К., Гончарук В.В. Очистка воды от красителей озонированием с адсорбцией на угле // Химия и технология воды. - 1989. - Т. 11, N 10. - С. 902 - 905.

411. А.с. СССР 1474097, МКИ С 02 F 1/46. Способ очистки воды от органических примесей / В.Б. Гайдадымов, В.А. Громыко, Ю.Б. Васильев, Ю.Е. Сняжк.

412. А.с. СССР 1507740, МКИ С 02 F 1/46. Способ очистки воды от органических примесей / Г.В. Слесцов, А.И. Гладкий, В.Г. Сергеев и др.

413. А.с. СССР 1433906, МКИ С 02 F 1/46. Способ очистки природных или сточных вод от хлороорганических пестицидов / А.В. Николаев, В.Д. Гутыря, А.Д. Семенов и др.

414. Электрохимическое обеззараживание воды / В.Д. Гребнюк, Г.И. Корчак, Т.Т. Соболевская и др. // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, N 1. - С. 78 - 80.

415. Huck P. European advances in biological treatment of drinking water // Water and Pollut. Contr. - 1988. - Vol. 126, N 4. - P. 6 - 7.

416. Boger G.A. Schutz des Trinkwassers in der Trinkwasseranlage // Neue DELIWA-Z. - 1987. - Bd 38, N 12. - S. 576 - 581.

417. Brass H.Y., Kingsley B.A. Quality assurance programs in the analysis of trace

organic contaminants // *Organic Carcinogens in Drinking Water* / Ed. N.M. Ram e.a. - N.Y. e.a.: Wiley Interscience Publ., 1986. - P. 173 - 195.

418. Красовский Г.И., Егорова Н.А. Ведущие оценочные показатели в системе контроля качества воды // *Гигиена и санитария*. - 1990. - N 11. - С. 27 -

419. Severn Trent laboratories // *Water and Waste Treatment*. - 1990. - Vol. 33, N 2. - P. 40 - 42.

420. Assessing the risks associated with organic contaminants in drinking water. Part 4. Legislative and regulatory aspects of organic contaminant control. Part 5 / *Ibid.* - P. 291 - 460.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузубова Л.И. - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
ГПНТБ СО РАН

Морозов С.В. - кандидат химических наук, руководитель группы НИОХ
СО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. СТАНДАРТЫ, НОРМАТИВЫ	5
1.1. Законы и постановления о безопасной питьевой воде в США	5
1.2. Нормативы питьевой воды в европейских странах	10
1.2.1. Дания	12
1.2.2. Бельгия	13
1.2.3. Франция	13
1.2.4. Нидерланды	13
1.2.5. Великобритания	13
1.3. Канада	14
1.4. ВОЗ. Руководство по контролю качества питьевой воды	14
1.5. Россия	23
Глава 2. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	26
2.1. Пестициды и полихлорированные бифенилы	30
2.1.1. ДДТ	36
2.1.2. Альдрин и дильдрин	37
2.1.3. Хлордан	38
2.1.4. Гексахлорбензол	38
2.1.5. Гептахлор и гептахлорэпоксид	39
2.1.6. Линдан	39
2.1.7. Метоксехлор	40
2.1.8. 2,4-Д	40
2.1.9. Полихлорированные бифенилы	41
2.2. Полициклические ароматические углеводороды	41
2.3. Хлорбензолы	44
2.4. Хлорфенолы	45
2.5. Бензол, алкилбензолы	46
2.6. Тригалометаны	47
2.7. Хлорированные предельные и непредельные углеводороды	48
2.7.1. Четыреххлористый углерод	49
2.7.2. Дихлорэтан	49
2.7.3. Винилхлорид	50
2.8. Акриламид	50
2.9. Нефтепродукты	51

2.10. Диоксины	52
2.11. Поверхностно-активные вещества	56
Глава 3. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	63
3.1. Пробоотбор	64
3.2. Концентрирование при анализе воды	67
3.3. Определение органических загрязнителей питьевой воды	78
3.3.1. Летучие органические вещества	87
3.3.2. Фенолы	89
3.3.3. ПАУ	91
3.3.4. Пестициды	93
3.3.5. Нефтепродукты	99
3.3.6. ПАВ	102
3.3.7. Диоксины	111
Глава 4. ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ	115
Глава 5. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
ЛИТЕРАТУРА	143
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ,	164

Кузубова Людмила Ивановна
Морозов Сергей Владимирович

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura
Publisher

Верстка выполнена Н.П. Куколевой

Подписано к печати 20.01.93. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 10

Уч.-изд. л. 12,0 Тираж 300 экз. Заказ N 793

Цена свободная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.

Типография ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, пр. К., Маркса, 2.