

ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ: СОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВ, ОЦЕНКА ИХ ОПАСНОСТИ И ПУТИ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ

Использование реагентных методов дезинфекции воды плавательных бассейнов приводит к тому, что органические вещества, исходно находящиеся в воде или привносимые человеком, взаимодействуя с дезинфектантом, трансформируются в побочные продукты, разнообразие которых велико, а токсичность, чаще всего, не определена. Для оценки токсичности предлагается применять информационные технологии, основанные как на использовании международных и национальных баз данных по токсичности веществ, так и на расчетном прогнозировании («структура – биологическая активность») опасных свойств, которые действительно были обнаружены у известных компонентов ксенобиотического загрязнения воды бассейна с помощью названных технологий. Снижение концентрации прекурсоров и побочных продуктов дезинфекции может быть успешно достигнуто с помощью технологии эффективных окислительных процессов, в результате которых окисление и деструкция ксенобиотиков проходит за счет радикалов OH^{\bullet} .

Введение

Тема побочных продуктов дезинфекции (вторичных продуктов реакции дезинфектанта с примесями, присутствующими в исходной воде) активно изучается последние четыре десятилетия. С момента обнаружения в 1974 г. в питьевой воде тригалометанов [1] было проведено большое количество исследований, направленных на изучение механизма формирования побочных продуктов, определение видов и классов вторичных соединений и, наконец, самое главное — оценку

Г.М. Баренбойм*,
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

их возможного влияния на здоровье человека, а также на разработку мер борьбы с нежелательными соединениями. Полученные данные позволили исследователям сделать вывод о неблагоприятном характере воздействия отдельных соединений на организм человека: некоторые из выявленных в питьевой воде веществ обладают мутагенностью и канцерогенностью и способны вызывать неблагоприятные репродуктивные эффекты.

Это, в свою очередь, послужило толчком для новых исследований, направленных на всестороннее изучение побочных продуктов дезинфекции. В последние десятилетия проблема негативного воздействия на организм человека хлорированных вод активно изучается применительно к плавательным бассейнам, но, несмотря на актуальность, эта проблема исследована мало. Соответствующие сведения по питьевой воде не всегда способны внести ясность, т.к. исходные характеристики воды бассейнов, количество и состав присутствующих в ней примесей, а также пути проникновения этих веществ в организм человека существенно различаются.

Серьезная озабоченность присутствием побочных продуктов дезинфекции в обрабатываемой воде (в т.ч. и в воде плавательных бассейнов) и их потенциальным неблагоприятным воздействием на человека находит отражение в нормативных документах и национальных регламентах развитых стран мира, рекомендациях ВОЗ и профильных организаций. Подавляющее их большинство указывает на необходимость контроля за содержанием побочных соединений в обрабатываемой воде, а также принятия мер по снижению их концентрации, в т.ч. за счет применения альтернативных технологий дезинфекции [2-7].

*Адрес для корреспонденции: gbarenboim@gmail.com

Целью данной работы является освещение проблемы присутствия побочных продуктов в воде плавательных бассейнов, обзор результатов последних исследований в этой области, в т.ч. по токсичности, а также оценка эффективности и перспектив использования технологии окислительных процессов для деструкции побочных соединений.

Побочные продукты дезинфекции воды плавательных бассейнов

Формирование. Побочные продукты дезинфекции воды бассейна — это продукты реакции дезинфицирующих средств (хлора, брома или озона) с органическими или неорганическими примесями, привносимыми в воду купальщиками или имеющимися в исходной воде.

Образование побочных продуктов связано с высокой реакционной способностью галогенов (хлора и/или брома), входящих в состав дезинфектантов. Активно вступая в реакции с имеющимися в воде примесями, они образуют вторичные галогенорганические соединения. Это относится и к озону, который также способен формировать вторичные продукты реакции.

В отличие от питьевой воды, где основой для формирования побочных соединений является только органика, присутствующая в исходной воде, в бассейне вода имеет постоянный приток дополнительных органических примесей, которые служат прекурсорами (т.е. «предшественниками») побочных продуктов дезинфекции. Эта дополнительная нагрузка существенно усложняет процесс дезинфекции и обеспечения токсико-

К.И. Добровольская, ведущий специалист, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

С.В. Изюмов, кандидат физико-математических наук, директор по развитию и науке, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

А.С. Сафонова, инженер по охране окружающей среды, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук, магистрант Российского университета дружбы народов

М.А. Чиганова, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

логической безопасности воды бассейна. На *рис. 1* представлены основные источники прекурсоров вторичных продуктов дезинфекции плавательных бассейнов.

Стоит также отметить, что на процесс формирования побочных продуктов оказывает влияние огромное количество таких внешних факторов, как концентрация дезинфектанта, температура воды, освещение, pH среды, взаимное влияние разного рода примесей и т.д. Все это дополнительно затрудняет диагностику побочных соединений, оценку их потенциального эффекта на человека, а также определение механизмов их формирования и контроля.

Состав продуктов дезинфекции вод. На данный момент в литературе описано более 600 различных побочных продуктов дезинфекции, встречающихся в питьевой воде [9], и более 100 в воде плавательных бассейнов [10].

Наиболее известным и наиболее изученным химическим классом являются тригалометаны. Сообщения о присутствии тригалометанов в воде бассейнов впервые появились в 1980 г. [11], а 1993 г. они были включены в немецкий стандарт DIN 19643 в качестве показателя наличия побочных продуктов в воде бассейна. К этому классу относятся такие соединения как хлороформ, бромформ, бромдихлорметан и т.д.

В 1998 г. американским Агентством по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency — EPA) в Национальный стандарт качества питьевой воды в качестве показателя наличия побочных продуктов дезинфекции в воде помимо тригаломе-

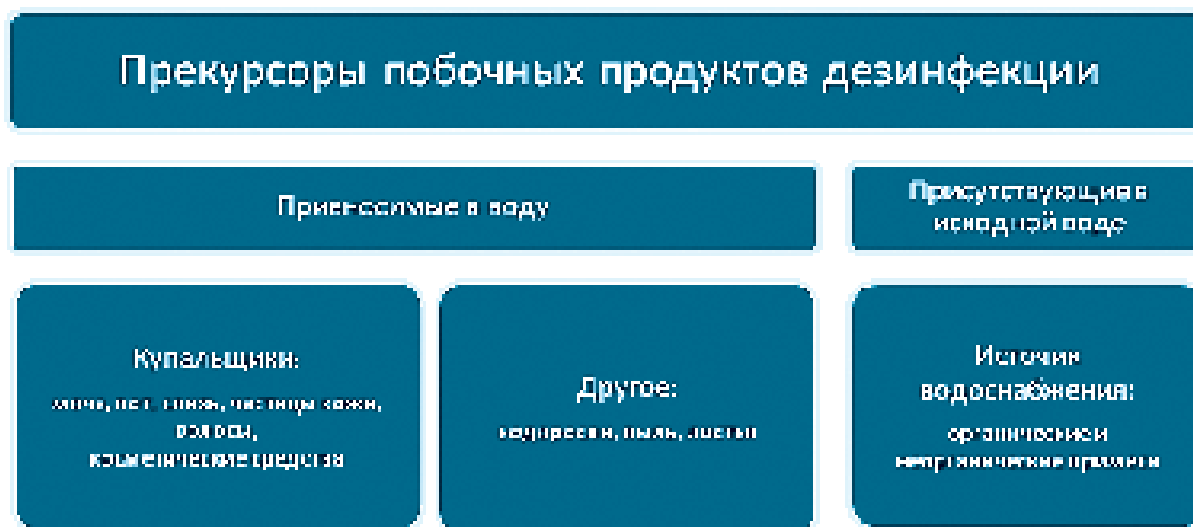


Рис. 1. Источники прекурсоров вторичных продуктов дезинфекции плавательных бассейнов (по материалам [8]).

танов были включены галогензамещенные уксусные кислоты (англ. Haloacetic acids — HAAAs), которые также регулярно регистрируются в воде плавательных бассейнов.

Следует учитывать, что органические примеси, вносимые купальщиками, имеют в своем составе высокий уровень азота, что приводит к образованию в воде бассейна большого количества нитросоединений [12, 13].

Помимо хлорпроизводных соединений, наличие которых обусловлено дезинфекцией с использованием хлора, имеют место также бром- и йод-производные соединения. Их возникновение может быть связано не только с методом обработки воды (например, при бромировании), но и присутствием естественного брома/йода (в воде подземных источников, в морской воде) или их соединений в исходной воде (такие специально подготовленные воды с обогащенным минеральным составом часто применяются в оздоровительных СПА-ваннах) [14-17]. Поэтому хлорирование воды с высоким содержанием бромидов приводит к наличию в обработанной воде большого количества хлор- и бромсодержащих побочных продуктов.

Как уже было отмечено выше, озон также способен формировать побочные продукты в ходе реакций с органическими примеся-

Е.Ю. Щекотов,
кандидат физико-математических наук, генеральный директор, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

Д.Е. Щекотов,
кандидат физико-математических наук, ведущий специалист, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

ми — это альдегиды, кетоны, карбоксильные кислоты [18, 19]. А в случае присутствия в исходной воде естественного бромидов (или при сочетании двух методов обработки бассейна — бромирования и озонирования) возможно формирование броморганических соединений, а также броматов, являющихся сильнейшими канцерогенными соединениями [20, 21].

В табл. 1 представлены основные виды вторичных продуктов дезинфекции при использовании различных дезинфектантов.

Проникновение продуктов дезинфекции в организм человека и токсичность (обзорные данные)

Проблема токсичности и оценка потенциального вреда для здоровья человека (особенно в долгосрочной перспективе) — наиболее важная часть исследований, посвященных изучению побочных продуктов дезинфекции.

Исследования в этой области выявили, что побочные продукты могут быть обнаружены в крови, плазме и легких купальщиков [22], а также обслуживающего персонала закрытых бассейнов [23]. Так как многие побочные соединения, присутствующие в воде бассейнов, крайне летучи и легко испаряются из воды, именно вдыхание и проникновение через кожу — основные пути их попадания в организм человека. Причем

Таблица 1

Виды побочных продуктов дезинфекции при использовании хлора, брома и озона [3]

Дезинфектант	Побочные продукты дезинфекции (плавательные бассейны) (основные классы соединений)
Хлор (и препараты на его основе)	Тригалометаны Галогензамещенные уксусные кислоты Галоацетонитрилы Галокетоны Трихлорацетальдегид (хлоральгидрат) Трихлорнитрометан (хлорпикрин) Хлорциан Хлораты Хлорамины
Бром (и препараты на его основе)	Тригалометаны Галогензамещенные уксусные кислоты Хлораты Бромальгидрат Броматы Бромамины
Озон	Альдегиды Кетоны Кетоновые кислоты Карбоксильные кислоты В случае присутствия бромидов в исходной воде или сочетания с бромированием: Бромформ Броматы

Таблица 2

Классификация возможных побочных продуктов дезинфекции воды плавательных бассейнов [10]

Химическая классификация обнаруженных веществ	Химическая классификация обнаруженных веществ
Галогеналканы: <i>Хлороформ*</i>	Галогензамещенные уксусные кислоты: <i>Хлоруксусная</i>
Бромдихлорметан	Бромуксусная
Дибромхлорметан	Дихлоруксусная
<i>Бромоформ</i>	Бромхлоруксусная
Дибромметан	Дибромуксусная
Бромтрихлорметан	Трихлоруксусная
Дибромдихлорметан	Бромдихлоруксусная
1,1,2-трихлорэтан	Дибромхлоруксусная
Другие галогенкислоты: Бромпропионовая	Трибромуксусная
2,2-дихлорпропионовая	Дикислоты: Цис-бромбутеновая
3,3-дихлорпропионовая	Транс-бромбутеновая
Цис-2,3-бромхлорпропионовая	Цис-дихлорбутеновая
Транс-2,3-бромхлорпропионовая	Транс-дихлорбутеновая
2,3-дибромпропановая	Цис-бромхлорбутеновая
Цис-2,3-дибромпропановая	Транс-бромхлорбутеновая
Транс-2,3-дибромпропановая	Цис-дибромхлорбутеновая
3,3-дибропропионовая	(Е)-2-хлор-3-метилбутеновая
Трихлорпропионовая	(Е)-2-бром-3-метилбутеновая
<i>2,2,3-трихлорпропионовая кислота</i>	Галогенальдегиды: Дихлорацетальдегид
2-бром-3,3-дихлорпропионовая	Бромхлорацетальдегид
(Е)-3-бром-2,3-дихлорпропионовая	Дибромацетальдегид
(Z)-3-бром-2,3-дихлорпропионовая	<i>Трихлорацетальдегид (хлоргидрат)</i>
2,2-дихлорбутановая	Бромдихлорацетальдегид
Цис-бромбутеновая	Дибромхлорацетальдегид
Транс-бромбутеновая	Трибромацетальдегид
2,2-дихлорбутеновая	3-бром-4-метилоксибензальдегид
2,3-дибромбутеновая	Галогеннитрилы: Бромацетонитрил
2-хлор-3-метилбутановая	Дихлорацетонитрил
Хлорфенилуксусная	Бромхлорацетонитрил
3,5-дибромбензойная	Дибромацетонитрил
Трибромпропеновая	Трихлорацетонитрил
Галогенамиды: Дихлорацетамид	Галогеннитрометановые: Дибромнитрометан
Бромхлорацетамид	Галогенкетоны: Бромпропанон
Дибромацетамид	1,1-дихлорпропанон
Бромдихлорацетамид	1-бром-1-хлорпропанон
Дибромхлорацетамид	1,1-дибромпропанон
Трибромацетамид	1,3-дибромпропанон
Другие галогензамещенные продукты: 3-хлорбензол-ацетонитрил	1,1,1-трихлорпропанон
2,6-дихлор-4-метилфенол	1,1,3-трихлорпропанон
2-бром-4-хлорфенол	1-бром-1,1-дихлорпропанон
<i>Трихлорфенол (1-Гидрокси-2,4,6-трихлорбензол)</i>	1,1,1-трибромпропанон
Бромдихлорфенол	1,1,3,3-тетрахлорпропанон
Трибромфенол	1,1-дибром-3,3-дихлорпропанон
2-бром-4-хлор-6-метилфенол	Пентахлорпропанон
Дибромметилфенол	Дихлорфурандион

Химическая классификация обнаруженных веществ	Химическая классификация обнаруженных веществ
2,4-дибром-1-метоксибензол	1-хлор-2-бутанон
2,3,4-трихлорбензоламин	1-бром-2-бутанон
Дибромхлоранилин	Тетрахлоргидрохинон
2-бром-4-хлоранизол	Негалогензамещенные продукты/загрязнители: Пропионамид
3,4,5-трибром-1Н-пиразол	Бензальдегид
2,6-дибром-4-нитрофенол	<i>Сложный метиловый эфир бензойной кислоты (Метилбензоат)</i>
Галогенспирты: 2,2,2-трихлорэтанол	Бензоацетонитрил
1,1,1-трихлорпропанол	Фталиевая кислота

* — курсивом выделены соединения, для которых известен норматив ПДК для питьевых вод (по СанПиН 2.1.4.1074-01)

стоит отметить, что именно для этих случаев характерны гораздо более высокие концентрации побочных продуктов в крови, нежели при непосредственном проглатывании воды. Разносясь с током крови по внутренним органам, некоторые соединения, накапливаясь, способны оказывать мутагенное и канцерогенное воздействия. Так, например, при исследовании питьевой воды экспериментально подтверждены канцерогенные и мутагенные свойства многих тригалометанов [24]. Что касается воды бассейнов, то с купанием или принятием душа с хлорированной водой связывают 1,5-2-кратное увеличение риска развития рака мочевого пузыря [25].

Кроме этого, образующиеся галогензамещенные уксусные кислоты и галокетоны раздражают глаза, кожу и слизистые оболочки [26]. Хлорамины, особенно трихлорамины, который крайне летуч, являются сильными респираторными раздражителями [27].

Наблюдение за дыхательной системой человека и изучение механизма развития астмы убедительно доказывают взаимосвязь между плаванием в хлорированной воде и риском возникновения неблагоприятных побочных эффектов для здоровья. Например, плавание в бассейне связывают с увеличением проницаемости эпителия легких, повышением риска развития астмы и других респираторных заболеваний у профессиональных спортсменов и обслуживающего персонала бассейнов [28].

В последних исследованиях в воде бассейнов был обнаружен ряд активных ингредиентов солнцезащитных кремов и продуктов их реакции с галогенами — некоторые из них оказывают выраженные эндокринные эффекты на человека [29].

В ряде работ последних лет представлены также данные о присутствии в воде бассейнов нитрозаминов [13], в частности

N-нитрозодиметиламина (**N-НДМА**), образование которого зачастую связывают с взаимодействием хлорпроизводных продуктов и азотистых примесей, в значительном количестве присутствующих в воде бассейнов. Особую роль при этом играют «ударные» обработки хлором, которые могут резко стимулировать формирование нитрозаминов. N-нитрозамины — крайне токсичные соединения, оказывающие выраженный мутагенный и канцерогенный эффект даже при очень низких концентрациях (на уровне нг/л) — предельно допустимая концентрация (ПДК) для N-НДМА — 0,00007 мг/л (данные Национального стандарта качества питьевой воды США).

Дезинфекция воды с высоким содержанием бромидов или соединений йода, как уже отмечалось выше, приводит к наличию в обработанной воде большого количества бром- и йодсодержащих побочных продуктов, которые, как правило, более цитотоксичны и мутагенны, чем хлорсодержащие соединения [30].

В дополнение к уже известным соединениям, в воде бассейнов выявлено значительное количество веществ, которые не регистрировались в питьевой воде. Изучены эти соединения мало, и последствия их воздействия на здоровье человека пока неясны, но не исключено, что эти вещества также могут быть опасны.

Оценка опасности побочных продуктов дезинфекции

В первую очередь, минимизация опасности должна определяться соблюдением соответствующих нормативных документов, из которых главным, применительно к воде бассейнов, является СанПиН 2.1.2.1188-03 Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и каче-

ству воды. Контроль качества». В разделе 4 первого из названных СанПиН указывается, что «Качество пресной воды, поступающей в ванну плавательного бассейна, должно отвечать гигиеническим требованиям, предъявляемым к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения вне зависимости от принятой системы водообеспечения и характера водообмена», т.е. должно отвечать требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

В первом из названных СанПиН указано, что «при дефиците воды питьевого качества и наличии воды, имеющей отклонения от требований СанПиН 2.1.4.1074-01 только по показателям минерального состава, установленным по влиянию на органолептические свойства воды, допускается ее использование по согласованию с органами государственного санитарно-эпидемиологического надзора, если превышение ПДК не более чем в 2 раза».

Применительно к органическим веществам, выступающим как продукты дезинфекции в первом из указанных СанПиН, даны значения ПДК хлороформа и формальдегида, а в перечне органических веществ, которые могут встретиться в питьевой воде, названо около 690 соединений, среди которых могут быть обнаружены как прекурсоры, так и их вторичные продукты. Представляется полезным сравнить органические вещества, обнаруживаемые в воде бассейнов с названным перечнем, в котором органика систематизирована по химическим классам. Поэтому для такого сравнения классифицируем вторичные продукты дезинфекции воды плавательных бассейнов (*табл. 2*).

Сравнительный анализ перечня химических соединений, представленного в СанПиН 2.1.4.1074-01, с данными *табл. 2* показывает, что значения ПДК представлены только для 7 соединений.

Помимо того, что ПДК продуктов дезинфекции представлены для малого числа химических соединений, являющихся этими продуктами, следует иметь в виду, что в воде бассейнов обнаружено около 100 органических ксенобиотиков, и это далеко не полный перечень, т.к. в зависимости от различных прекурсоров, качества исходной воды, метода дезинфекции и др. возможно образование новых веществ, не охватываемых ни одним из существующих перечней.

В связи с этим целесообразно обратить внимание на расчетные методы оценки вида токсичности вещества и его опасных концентраций, которые формируются на основе знаний структуры вещества и/или его физико-химических характеристик, а также на информационные технологии, связанные с поиском сведений об опасности веществ в международных базах.

Подобная поисковая и расчетная информационная система (**ПРИС**) была разработана некоторыми из числа авторов данной статьи [31]. В ПРИС используется 14 международных и национальных баз данных [32] и программа прогноза биологической активности соединений по их структуре (Prediction of Activity Spectra for Substances— PASS) [33-35].

Среди использованных баз данных 10 являются легитимными по отношению к России.

Расчетный метод прогноза токсичности реализован в компьютерной программе PASS, современная версия которой прогнозирует более 4000 видов биологической активности со средней точностью свыше 95 % (скользящий контроль с исключением по одному). Обучающая выборка программы PASS 10.1 содержит информацию о более чем 260000 лекарственных препаратов и биологически активных соединений, включая данные о некоторых химических токсикантах [33, 34].

Обучающая выборка в дескрипторном анализе по схожести содержит экспериментальные данные об активности входящих в нее соединений, включая фармакологические и токсические виды активности, с указанием мишени, концентрации и ряда других особенностей проявления этой активности. Поэтому для прогноза спектра биологической активности и, в частности, токсичности целесообразно использовать системы, основанные на применении обучающей выборки.


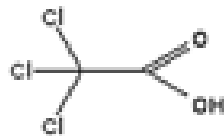
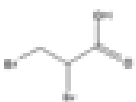
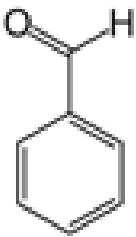
Список прогнозируемых PASS видов биологической активности включает в себя основные и побочные фармакологические эффекты, биохимические механизмы действия, специфическую токсичность, нежелательные мишени и эффекты, связанные с метаболизмом, транспортом и влиянием на экспрессию генов. Прогнозируемые виды биологической активности можно расклассифицировать по уровням действия: целостный организм, отдельные системы организма (например, нервная), отдельные органы, ткани, клетки, субклеточные структуры, биохимические реакции или биомолекулы. Результатом прогноза в программе являются вероятности наличия и отсутствия конкретного вида активности.

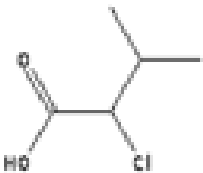
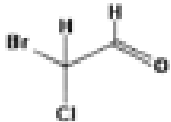
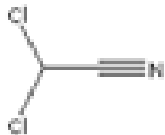
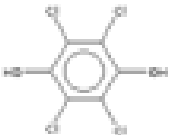

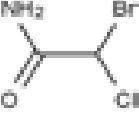
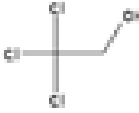

Для демонстрации возможностей оценки опасности некоторых продуктов дезинфекции из каждой группы, приведенной в *табл. 2*, было выбрано по одному представителю, по которому и проводился информационный поиск и расчетный прогноз токсичности.

В *табл. 3* представлены результаты информационного поиска и расчетного прогноза токсичности для выбранных соединений, где приведены первые три наиболее вероятные виды прогнозируемой токсичности (с вероятностью проявления не менее 0,7). При этом сведения из баз приведены не полностью, имея в виду иллюстративный характер таблицы.

Таблица 3

Результаты информационного поиска по базам данных и расчетного прогноза токсичности для выбранных соединений

№	Название	Химическая структура	Результаты информационного поиска	Вид токсичности с вероятностью ее проявления
1	Дибромдихлорметан CAS 594-18-3		Сведения не найдены	0,905 Ингибитор тромбоцитопоэза 0,790 Депрессант 0,750 Вызывает гиперхолестеринемию
2	Трихлоруксусная кислота CAS 76-03-9		Информационная скрининговая сеть данных для химических соединений (реагентов), производимых в больших объемах (Screening Information Data Set for High Production Volume Chemicals): раздражитель глаз, в целом слабо токсичен, не вызывает мутаций. Литература по токсикологии онлайн (Литература по токсикологии онлайн (TOXLINE)): вызывает аденомы и карциномы. Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database): может вызывать неоплазму печени, аденомы, неоплазму почек	0,799 Рвотный эффект 0,734 Вызывает гиперхолестеринемию
3	2,3-дибромпропановая кислота CAS 600-05-5		Литература по токсикологии онлайн (TOXLINE): мутаген	0,839 Канцероген (мыши, самцы) 0,833 Раздражение кожи (высокое) 0,829 Канцероген (крысы, самцы)
4	Бензальдегид CAS 100-52-7		Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хоз.-пит. и культ.-быт. водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03: ПДК 0,003 мг/л, ЛПВ – орг. запах, класс опасности – 4 FAO Nutrition Meetings: LD50=1300 мг/кг для крыс (орально), смертельная доза для человека – 50-60 мл Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Допустимая дневная доза 0-5 мг/кг Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database): может вызывать лейкемию, карциному, энтероколит	0,704 Раздражение глаз (среднее) 0,704 Канцероген (мыши, самцы)

№	Название	Химическая структура	Результаты информационного поиска	Вид токсичности с вероятностью ее проявления
5	(Е)-2-хлор-3-метилбутеновая кислота		Сведения не найдены	0,891 Вызывает раздражение глаз (высокое)
				0,866 Вызывает раздражение кожи (высокое)
				0,812 Раздражает кожу
6	Бромхлорацетальдегид CAS 98136-99-3		Сведения не найдены	0,945 Вызывает гипертермию
				0,911 Рвотный эффект
				0,827 Депрессант
7	Дихлорацетонитрил CAS 3018-12-0		База данных опасных веществ Hazardous Substances Data Bank: при попадании на кожу и в глаза вызывает ожоги. Может причинить вред при вдыхании. Оказывает чрезвычайно сильное негативное воздействие на ткани слизистых оболочек и верхних дыхательных путей. Может нанести вред при попадании внутрь. LD50 для мышей (самцов) при оральном введении 270 мг/кг	0,754 Нейротоксикант
8	Тетрахлоргидрохинон CAS 87-87-6		Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database): может вызывать неоплазмы толстого кишечника, аденокарциному, неоплазмы груди	0,811 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,781 Вызывает гипергликемию
				0,733 Вызывает раздражение глаз (умеренное)
9	Дибромнитрометан CAS 598-91-4		Сведения не найдены	0,846 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,814 Рвотный эффект
				0,782 Депрессант
10	Бромхлорацетамид CAS 62872-34-8		Сведения не найдены	0,906 Депрессант
				0,903 Вызывает гипертермию
				0,903 Рвотный эффект
11	2,2,2-трихлорэтанол CAS 115-20-8		Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database): может вызывать легочный фиброз, повреждения мозга, ишемию мозга	0,879 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,808 Рвотный эффект
				0,711 Вызывает судороги
12	2-бром-4-хлорфенол* CAS 695-96-5		Сведения не найдены	0,679 Эмбриотоксикант
				0,679 Гиперхолестеринемический эффект
				0,685 Депрессант

* — у данного соединения не прогнозируется токсичность с вероятностью более 0,7, поэтому приведены первые три вида токсичности

Из анализа данных, приведенных в *табл. 3*, следует, что большинство этих соединений могут представлять угрозу для человека. Помимо этого, у выбранных соединений прогнозируются и такие виды специфической токсичности, как мутагенность, эмбриотоксичность, тератогенность, гепатотоксичность и др.

Меры контроля и удаление побочных продуктов

Среди проблем, связанных с потенциальной опасностью для здоровья человека побочных продуктов дезинфекции, являются проблемы контроля их содержания, оценки опасности и эффективного удаления.

Существующие меры по контролю содержания побочных соединений в воде бассейна направлены на решение двух основных задач: снижение концентрации прекурсоров (органических веществ, исходно содержащихся в воде бассейна и вносимых купальщиками) и улучшение технологии обработки воды.

Сразу стоит отметить, что немаловажную роль в проблеме контроля над формированием побочных продуктов играет поведение пловцов до и во время плавания. Воздействие на этот фактор (обязательное посещение душа, использование туалетов, использование водонепроницаемых подгузников для детей) позволяет существенно сократить количество прекурсоров побочных продуктов. К примеру, краткий душ перед посещением бассейна позволяет сократить на 35-60 % [36] количество органических примесей, привносимых человеком, а значит, и количество реагентов, необходимых для их окисления, что, в свою очередь, влияет на интенсивность формирования побочных продуктов.

С технологической точки зрения снизить концентрацию прекурсоров, а также удалить уже сформировавшиеся соединения можно путем более эффективной фильтрации или окисления с последующей полной или частичной деструкцией токсичных молекул. В качестве технологии фильтрации наиболее приемлемой по качеству фильтрации является мембранная технология. Применительно к окислительным методам, обладающим способностью деструкции органических соединений, целесообразно использование технологий, основанных на эффективных окислительных процессах (Advanced Oxidation Processes — **АОР**), в которых окисление и деструкция молекул активируются гидроксильными радикалами OH^* .

К сожалению, методы мембранной фильтрации пока малоприменимы в условиях плавательных бассейнов — параметры воды бассейна (постоянный приток большого количества органических примесей) резко влияют на производительность и срок службы мембран, делая метод технологически и экономически необоснованным. В связи с этим стоит отметить особую перспективность использования технологии **АОР**.

Эффективность **АОР**-технологий обусловлена использованием в качестве окислителя OH^* -радикалов, обладающих высоким окислительным потенциалом (2,80 эВ) и имеющих на внешней электронной оболочке радикала неспаренный электрон, что объясняет его высокую реакционную способность. OH^* -радикалы активируют процессы окисления органических соединений в воде, инициируя цепные реакции окисления и вовлекая в реакции кислород, который в обычных условиях для большинства рассматриваемых органических соединений практически нейтрален. Константы скоростей реакций с участием OH^* -радикалов в миллионы раз превосходят константы реакции с озоном (*табл. 4*). Эффективные окислительные процессы позволяют достигать глубокого разложения нежелательных органических примесей, вплоть до их полной минерализации до CO_2 , воды, неорганических кислот или солей.

Эти особенности **АОР** делают возможным применение таких технологий в широком диапазоне концентраций органики в воде, предназначенной для питьевой водоподготовки, и воде плавательных бассейнов, обеспечивая эффективное удаление как прекурсоров, так и уже сформировавшихся побочных продуктов, в т.ч. частиц с низкой молекулярной массой (недоступных методам мембранной фильтрации), которые зачастую проявляют наиболее токсичные свойства [37].

Технологии, основанные на эффективных окислительных процессах, отличаются по способам получения в воде OH^* -радикалов и организации физико-химических реакторов, в которых происходит окисление и деструкция органических загрязнений. Наиболее распространенными методами получения OH^* -радикалов и, соответственно, **АОР**-технологиями являются:

- использование реакций взаимодействия ультрафиолетового излучения (UV) и озона (озон/UV);
- использование реакций пероксида водорода (H_2O_2 — перекиси водорода) и озона (в литературе часто используется термин *peroxone*);
- применение реакций взаимодействия перекиси водорода и ультрафиолетового излучения (UV/ H_2O_2).

Проведенные исследования [38] подтвердили существенное преимущество **АОР**-технологий по сравнению с другими методами, в т.ч. с озонированием.

На *рис. 2* приведены сравнительные данные по эффективности удаления общего органического углерода (Total Organic Carbon — **ТОС**) и вторичных галогенорганических соединений, адсорбируемых на фильтрах с активированным углем (Adsorbable Organic Halide — **АОХ**) для различных методов окисления (озонирование, *peroxone* и озон/UV). Данные указаны для времени воздействия 3 и 10 мин [38].

Таблица 4

Константы скоростей реакций некоторых соединений с озоном и свободными радикалами OH^*

Соединения	Константа скорости реакции	
	с озоном, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	с радикалами OH^* , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
Ацетилен	50	108-109
Спирты	10-2-1	108-109
Альдегиды	10	109
Насыщенные углеводороды	10-2	108-109
Ароматические углеводороды	1-102	108-1010
Карбоновые кислоты	10-3-10-2	107-109
Непредельные хлор углеводороды	10-1-103	109-1011
Кетоны	1	108-1010
Фенолы	103	108-1010

Отдельно стоит отметить тот факт, что применение АОР-технологий совместно с дополнительным хлорированием (для обеспечения бактерицидного последствия в чаше бассейна) позволяет существенно сократить дозировку применяемого дезинфектанта, что непосредственно влияет на количество образуемых побочных продуктов дезинфекции.

Заключение

Результаты последних исследований позволили существенно расширить понимание природы побочных продуктов дезинфекции в плавательных бассейнах, механизмов их формирования и путей проникновения в организм человека. Тем не менее, токсичность побочных соединений и их потенциальное влияние на человека изучены недостаточно, а во многих случаях соответствующие знания вообще отсутствуют. В этой связи важно использование международных и национальных баз данных по токсичности веществ, а также применение расчетных прогностических методов оценки опасности побочных соединений. Результаты такого информационного поиска и прогностического расчета можно использовать для практической минимизации экологических рисков.

Применительно к мерам контроля содержания и удаления прекурсоров и их побочных соединений, то наиболее значимых результатов удастся добиться при использовании АОР-технологий и методов мембранной фильтрации, особенно в их сочетании. В таком виде эти технологии используются для получения ультрачистой воды и в других случаях, когда применение данных методов экономически обоснованно, а параметры исходной воды соответствуют требованиям использования мембран. В плавательных бассейнах для наиболее эффективного и обоснованного решения проблемы побочных продуктов достаточно использовать только АОР-технологии. Применение по отдельности или в сочетании различных способов получения гидроксильных радикалов OH^* позволяет подобрать оптимальную технологическую схему для конкретных условий и параметров исходной воды, обеспечивая эффективную деструкцию органических примесей от купальщиков и вторичных продуктов дезинфекции, а также минимизацию рисков формирования новых побочных соединений.

Применение рассмотренных выше расчетных технологий прогноза биологической активности органических ксенобиотиков (прекурсоров и побочных продуктов дезинфекции) позволяет оптимизировать конкретное применение АОР-технологии путем прогноза опасности образующихся продуктов окисления и деструкции.

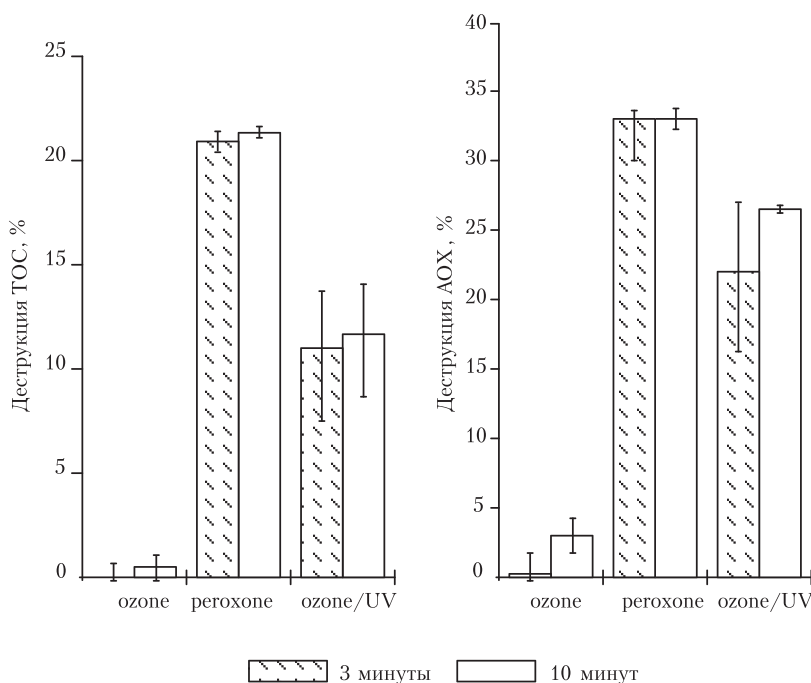


Рис. 2. Процент удаления общего органического углерода и вторичных галогенорганических соединений для различных методов окисления при времени взаимодействия 3 и 10 мин [38].

Литература

1. Brown D. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems/ J. Bridgeman, J.R. West // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2011. V. 10. № 1. P. 79-99.
2. СанПиН 2.1.2.1188-03 «2.1.2. Проектирование, строительство и эксплуатация жилых зданий, предприятий коммунально-бытового обслуживания, учреждений образования, культуры, отдыха, спорта. Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества». 2003. <http://www.estateline.ru/legislation/405/>
3. Guidelines for safe recreational water environments. V. 2 Swimming pools, spas and similar recreational water environments. World Health Organization. 2006. 146 p. http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf
4. DIN 19643–1 (2012–11) Treatment of water of swimming pools and baths. Deutsches Institut Fur Normung E. V. 2012. 62 p. <http://www.naw.din.de/cmd?artid=164174095&contextid=naw&subcommitteeid=54752567&bcrumblevel=1&level=tpl-art-detailansicht&committeeid=54739067&languageid=de>
5. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule. United States Environmental Protection Agency. 2006. V. 71. № 2. P. 387-493. <http://www.epa.gov/EPA-WATER/2006/January/Day-04/w03.htm>
6. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. United States Environmental Protection Agency. 1999. 346 p. http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf
7. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. 2011. 541 p. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html
8. LaKind J.S. The good, the bad, and the volatile: can we have both healthy pools and healthy people? / LaKind J.S., S.D. Richardson, B.C. Blount // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 10. P. 3205-3210.
9. Richardson S. D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research / S. D. Richardson., M.J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini // *Mutat. Res. /Reviews in Mutation Research*. 2007. V. 636, № 1–3. P. 178-242. (уточнить ссылку – существуют 3 журнала с таким общим названием)
10. Richardson S.D. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water / S.D. Richardson., DeMarini, M. Kogevinas, P. Fernandez, E. Marco, C. Lourencetti, C. Ballesté, D. Heederik, K. Meliefste, A.B. McKague, R. Marcos, L. Font-Ribera, J.O. Grimalt, C.M. Villanueva // *Environ. Health Persp.* 2010. V. 118. № 11. P. 1523-1530.
11. Beech J.A. Nitrates, chlorates, and trihalomethanes in swimming pool water / J.A. Beech, R. Diaz, C. Ordaz, B. Palomeque // *Am. J. Public Health*. 1980. V. 70. № 1. P. 79-82.
12. Zwiener C. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water / C. Zwiener, S.D. Richardson, D.M. DeMarini, T. Grummt, T. Glauner, F.H. Frimmel // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 2. P. 363-372.
13. Walse S.S. Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools / S.S. Walse, W.A. Mitch // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 4. P. 1032-1037.
14. Ventura F. Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain) / F. Ventura, J. Rivera // *Bull. Environ. Cont. Toxicol.* 1985. V. 35. P. 73-81.
15. Judd S. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids / Judd S., J.A. Jeffrey // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 1203-1206.
16. Padhi R.K. Formation and speciation characteristics of brominated trihalomethanes in seawater chlorination / R.K. Padhi, M. Sowmya, A.K. Mohanty, S.N. Bramha, K.K. Satpathy // *Water Environ. Res.* 2012. V. 84. № 11. P. 2003-2009.
17. Nokes C.J. Formation of brominated organic compounds in chlorinated drinking water // *The Handbook Environ. Chem.* 2003. V. 5 / 5G. P. 21-60.
18. Richardson S.D. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water / S.D. Richardson, A.D. Thruston Jr., T.V. Caughran, Chen P.H., T.W. Collette, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins Jr. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 19. P. 3368-3377.
19. Huang W. – J. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water / W. – J. Huang, G. – C. Fang, C. – C. Wang // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 345. P. 261-272.
20. International agency for research on cancer, working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2004. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic / IARC Monographs on the Evaluation Carcinogenic Risks to Humans. 2004. V. 84. P. 1–477.
21. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and byproduct formation in presence of bromide, iodide or chlorine // *Water Res.* 2003. V. 37. № 7. P. 1469-1487.
22. Fantuzzi G. Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools / G. Fantuzzi, E. Righi, G. Predieri, G. Ceppelli, F. Gobba, G. Aggazzotti // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 264. № 3. P. 257-265.
23. Jacobs J.H. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers / J.H. Jacobs, S. Spaan, G.B. van Rooy, C. Meliefste, V.A. Zaat, J.M. Rooyackers // *Europ. Respir. J.* 2007. V. 29. № 4. P. 690-698.
24. Villanueva C.M. Disinfection byproducts and bladder cancer. A pooled analysis / C.M. Villanueva, K.P. Cantor, S. Cordier, J.J.K. Jaakola, W.D. King, C.F. Lynch, S. Porru, M. Kogevinas // *Epidemiology*. 2004. V. 15. № 3. P. 357-367.
25. Villanueva C.M. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering and swimming pool attendance / C.M. Villanueva, K.P. Cantor, J.O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon // *Am. J. Epidemiol.* 2007. V. 165. № 2. P. 148-156.

26. Chiswell B. The causes of eye irritation in swimming pools / B. Chiswell, C.F. Wildsoet // *Water Sci. Technol.* 1989. V. 21. № 2. P. 241-244.
27. Bernard A. Non-invasive biomarkers of pulmonary damage and inflammation: Application to children exposed to ozone and trichloramine / A. Bernard, S. Carbone, M. Nickmilder, C. de Burbure // *Toxicol. Appl. Pharm.* 2005. V. 206. № 2. P. 185-190.
28. Bernard A. Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools / A. Bernard, S. Carbone, O. Michel, S. Higuier, C. de Burbure, J. – P. Buchet, C. Hermans, X. Dumont, I. Doyle // *Occup. Environ. Med.* 2003. V. 60. № 6. P. 385-394.
29. Schlumpf M. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens / M. Schlumpf, B. Cotton, M. Conscience, V. Haller, B. Steinmann, W. Lichtensteiner // *Environ. Health Persp.* 2001. V. 109. № 3. P. 239-244.
30. Kundu B. Comparative mutagenicity of halomethanes and halonitromethanes in Salmonella TA100: structure-activity analysis and mutation spectra / B. Kundu, S.D. Richardson, C.A. Granville, D.T. Shaughnessy, N.M. Hanley, P.D. Swartz, A.M. Richard, D.M. DeMarini // *Mutat. Res. / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis.* 2004. V. 554. № 1–2. P. 335-350.
31. Баренбойм Г.М. Ксенобиотики с лекарственной активностью – новая угроза для окружающей среды / Г.М. Баренбойм, М.А. Чиганова // *Лекции для практикующих врачей, науч. ред. Чучалин А.Г. М.: ЗАО РИЦ «Человек и лекарство», 2013. С. 12-27.*
32. Баренбойм Г.М. Мониторинг органических ксенобиотиков, включая лекарства, на водных объектах (пробле-
- мы оценки биологической активности) / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, М.А. Чиганова, Н.В. Кирпичникова, О.П. Авандеева, А.Ю. Савека // *Сб. тр. всерос. науч. конф. «Устойчивость водных объектов, водосборных и прибрежных территорий; риски их использования», Калининград: Капрос, 2011. С. 16-24.*
33. Poroikov V. PASS: prediction of biological activity spectra for substances / V. Poroikov, D. Filimonov // *Predictive Toxicology.* Ed. by Christoph Helma. Taylor & Francis. 2006. P. 459-478.
34. Филимонов Д.А. Прогноз спектров биологической активности органических соединений / Д.А. Филимонов, В.В. Пороиков // *Российский химический журнал.* 2006. Т. 50. № 2. С. 66-75.
35. Filimonov D.A. Probabilistic approach in activity prediction / D.A. Filimonov, V.V. Poroikov // *Chemoinformatics approaches to virtual screening.* Eds. A. Varnek and A. Tropsha. Cambridge (UK): RSC Publishing. 2008. P. 182-216.
36. Keuten M.G.A. Determination and reduction of bathing loads in public swimming pools / M.G.A. Keuten, J.Q.J.C. Verberk, O. Pleumeekers, J. van Spengen, J.C. van Dijk // *Paper & presentation at 3rd Pool and Spa Conference 17-20 March 2009, London, Paper 6.2.*
37. Glauner T. Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents / T. Glauner, C. Zwiener, P. Waldmann, F.H. Frimmel // *Water Res.* 2005. V. 39. № 18. P. 4494-4502.
38. Glauner T. Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs) / T. Glauner, F. Kunz, C. Zwiener, F.H. Frimmel // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 2005. V. 33. № 6. P. 585-594.

G.M. Barenboim, K.I. Dobrovolskaya, S.V. Izyumov, A.S. Safonova, M.A. Chiganova, E.Yu.Schekotov, E.D.Schekotov

BY-PRODUCTS OF DISINFECTION OF SWIMMING POOLS: A CONTENT OF SUBSTANCES, ASSESSMENT OF THEIR HAZARD AND WAYS OF REMOVAL

Using chemical treating methods for water disinfection of swimming pools leads to transformation of presenting in water or human added organic matters to by-products which are various but their toxicity has not been identified. It was proposed to use for toxicity assessment information technologies based both on international and national data bases of substance toxicities and on calculated forecast («structure – biological activity») of hazardous properties which have been observed with the technologies for known components of xenobiotic pollution of pool water. Precursor and by-product concentration reducing may be attained using the technology of effective oxidative processes based on oxidation and destruction of xenobiotics due to of OH*radicals.

Key words: swimming pools, disinfection by-products, prediction of biological activity calculated on structure, advanced oxidation processes