

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ МЕДИЧНИХ НАУК УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА УСТАНОВА «ІНСТИТУТ ГРОМАДСЬКОГО ЗДОРОВ'Я
ІМ. О.М. МАРЗЄЄВА НАМН УКРАЇНИ»**

Куліш Тетяна Василівна

УДК: 614.777:628.166:546.12/13

**ПОРІВНЯЛЬНА ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА НЕБЕЗПЕКИ ЛЕТКИХ ТА
НЕЛЕТКИХ ХЛОРООРГАНІЧНИХ СПОЛУК, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ
ХЛОРУВАННІ ПИТНОЇ ВОДИ, ТА РИЗИКИ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ**

14.02.01 – гігієна та професійна патологія

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата біологічних наук**

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Державній установі «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва Національної академії медичних наук України»

Науковий керівник: доктор медичних наук, професор
Прокопов В'ячеслав Олександрович,
ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва
НАМН України», завідувач лабораторії гігієни природних,
питних вод

Офіційні опоненти: доктор біологічних наук, старший науковий співробітник
Дмитруха Наталія Миколаївна, провідний науковий
співробітник лабораторії промислової токсикології та гігієни
праці при використанні хімічних речовин ДУ «Інститут
медицини праці НАМН України»

доктор медичних наук, професор
Щербань Микола Гаврилович, головний науковий
співробітник Центральної науково-дослідної лабораторії
Харківського Національного медичного університету
МОЗ України

Захист відбудеться «__» _____ 2018р. о ____ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.604.01 ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва
НАМНУ» за адресою: 02094, м. Київ, вул. Попудренка, 50

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДУ «Інститут громадського здоров'я
ім. О.М. Марзєєва НАМНУ» за адресою: 02094, м. Київ, вул. Попудренка, 50

Автореферат розісланий «__» _____ 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор біологічних наук

О.М. Литвиченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Найбільша кількість питної води в Україні виготовляється з поверхневих джерел. Тільки з водою Дніпровського каскаду питною водою забезпечується понад 35 млн жителів. В умовах постійного техногенного та антропогенного забруднення поверхневих вод обов'язковим заходом у виготовленні питної води є знезаражування [Гончарук В.В. та ін., 2005; Сташук В.А. та ін., 2006; Прокопов В.О., 2016].

Серед методів дезінфекції води найбільшого розповсюдження у світі набуло хлорування, не виключенням є і Україна, де практично на всіх питних водопроводах з поверхневих джерел використовують хлор-газ або його похідні у високих дозах (від 2-5 мг/дм³ до 10-12 мг/дм³) [Вождаєва М.Ю. и др., 2004; Мокиєнко А.В. и др., 2011; Вагнер Е. В., 2012].

Суттєвим недоліком методу хлорування, при його ефективній дії на мікроорганізми, є утворення в процесі взаємодії хлору з органічними домішками природної води токсичних хлорорганічних сполук, основними з яких є леткі тригалогенметани, з часткою 50-80% від усіх ХОС, та нелеткі галогеноцтові кислоти - 18-20%. Тому проблема хлорорганічних сполук у питній воді є надзвичайно важливою [Navalon S., 2008; O'Connell H.A., 2009; Петренко Н.Ф., 2013; Стискал О.А. та ін., 2016].

У світі найбільша увага приділяється всебічному вивченню летких галогенвмісних сполук [Rodrigues P., 2007; Hong H.C., 2007; Navalon S., 2008]. Накопичені наукові дані дозволили розробити для основних тригалогенметанів нормативи безпечного вмісту у хлорованій питній воді та запровадити їхній контроль, в тому числі і в нашій країні (ДСанПіН 2.2.4-171-10, 2012).

Наукових даних щодо галогеноцтових кислот накопичено у світі ще недостатньо, інформація є розрізною та суперечливою, в нашій країні такі дані дотепер були відсутні.

Вчені нашого інституту стали першими в Україні, що з 2001 р. почали системні дослідження питної води, обробленої хлором, на вміст токсичних летких тригалогенметанів, а тепер вже й нелетких галогеноцтових кислот [Прокопов В.О. та ін., 2015, 2016]. За даними ВООЗ, галогеноцтові кислоти мають порівнювані з тригалогенметанами властивості. Володіють високою біопроникністю, проявляють токсичну, мутагенну та канцерогенну дію на організм, що обумовлює високий ризик для здоров'я населення від споживання хлорованої питної води.

Відсутність вітчизняних даних щодо реальних рівнів вмісту у воді галогеноцтових кислот не давало можливості для наших умов водокористування оцінити їх гігієнічну значущість як токсикантів у порівнянні з тригалогенметанами, визначити можливі ризики для здоров'я населення від споживання води, забрудненої леткими та нелеткими хлорорганічними сполуками, вирішити доцільність їх нормування та включення до переліку шкідливих речовин для постійного контролю у хлорованій питній воді.

Дане коло питань і визначив актуальність та доцільність проведення нашого дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами: Дисертаційна робота виконана в рамках науково-дослідних робіт ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзеєва НАМН України» (раніше ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеєва НАМН України»): «Порівняльна гігієнічна оцінка традиційних і сучасних хлорагентів нового покоління щодо спроможності до утворення канцерогенних хлорорганічних сполук (ХОС) в процесі водопідготовки та розробка рекомендацій з мінімізації до безпечних рівнів їх надходження до питної води» (шифр ДП.21.10, державний реєстраційний номер 0110U001462); «Гігієнічна оцінка токсичних галогеноцтових кислот, що утворюються при хлоруванні питної води, та ризику для здоров'я населення» (шифр АМН.03.14, державний реєстраційний номер 0114U001369); «Гігієнічна оцінка впливу летких та нелетких хлорорганічних сполук водопровідної питної води на захворюваність населення та обґрунтування профілактичних заходів» (шифр АМН.02.16, державний реєстраційний номер 0116U000754).

Мета роботи: порівняльна оцінка гігієнічної значущості та небезпеки тригалогенметанів (ТГМ) та галогеноцтових кислот (ГОК) як побічних продуктів хлорування питної води та розробка профілактичних заходів на основі показників ризику.

Для досягнення мети були поставлені наступні **завдання**:

1. Узагальнити наукову інформацію щодо методичного забезпечення контролю, вивчення та оцінки нелетких ХОС, у порівнянні з леткими ХОС, як побічних продуктів хлорування питної води.
2. Дослідити рівні та визначити пріоритетні ГОК та ТГМ у хлорованій питній воді на водоочисних станціях досліджуваних міст, де в технології водопідготовки використовуються різні хлорагенти, а також у водопровідних мережах.
3. Оцінити в експериментальних модельних дослідженнях особливості впливу природних та технологічних чинників (тип та доза хлорокисника, концентрація органічних речовин, експозиція, рН, температура) на процес утворення ГОК та ТГМ у природній воді при хлоруванні.
4. Вивчити в хронічному санітарно-токсикологічному експерименті характер та особливості ізольованої та комбінованої дії на організм піддослідних тварин хлороформу (ХФ) та монохлороцтової кислоти (МХОК) за умов їх нормативного та понаднормативного вмісту у питній воді.
5. Оцінити канцерогенний ризик здоров'ю населення від споживання хлорованої питної води з різним вмістом хлороформу як пріоритетної речовини серед ідентифікованих ХОС (на прикладі міст Києва та Кропивницького).
6. Обґрунтувати заходи щодо мінімізації утворення та надходження токсичних летких та нелетких ХОС до питної води, що буде сприяти збереженню здоров'я населення.

Об'єкт дослідження: вплив окремих чинників на процес утворення у воді при хлоруванні ТГМ та ГОК; порівняльна ефективність утворення та видалення ГОК та ТГМ на очисних спорудах водопроводів за різних хлорних технологій водопідготовки; вплив на організм піддослідних тварин ХФ та МХОК з питною

водою; оцінка канцерогенного ризику від споживання хлорованої питної води, забрудненої ХФ.

Предмет дослідження: хімічний склад природної та хлорованої питної води; пріоритетні ТГМ та ГОК; природні та технологічні чинники (сума органічних речовин, доза та тип хлорокисника, рН, температура, експозиція); функціональний стан піддослідних тварин; ризику для здоров'я від споживання хлорованої питної води (на прикладі ХФ).

Методи дослідження: бібліографічний (аналіз наукової інформації), санітарно-гігієнічні, санітарно-хімічні, в тому числі газохроматографічний, експериментального моделювання, токсикологічні (біохімічні, гематологічні, імунологічні), оцінки ризику, медико-статистичні з використанням стандартних пакетів програм для опрацювання даних «Microsoft Excel».

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що у порівняльному плані вперше отримано дані щодо забруднення на річкових водопроводах хлорованої питної води леткими (ТГМ) та нелеткими (ГОК) хлорорганічними сполуками, з яких останні дотепер в Україні не досліджувались, визначено пріоритетні речовини та їх рівні у воді при використанні різних типів хлорагентів в технології водопідготовки.

Визначено особливості утворення обох класів ХОС у воді при хлоруванні: ТГМ та ГОК утворюються водночас з максимумом рівнів на етапі первинного хлорування, рівні цих сполук підпорядковуються однаковим дозо-часовим залежностям та сезонним коливанням і для ТГМ, зокрема хлороформу, як маркера летких ХОС, є значно вищими, ніж для ГОК.

Розширено уявлення та отримано нові дані про вплив окремих природних та технологічних чинників на процес утворення ХОС у воді при хлоруванні: рівні ТГМ та ГОК зростають з підвищенням вихідної концентрації органічних речовин, дози та часу дії хлорагента, температури води, зсув рН в лужний бік збільшує рівні ТГМ, в кислий бік - рівні ГОК.

Отримано нові наукові дані щодо ізольованої та комбінованої дії на організм тварин ХФ та МХОК на рівні кожної з них 1, 3 та 5 ГДК при пероральному шляху надходження з питною водою, що свідчать про загальнотоксичну дію обох речовин в концентраціях вищих за ГДК, прояв якої посилюється при сумісному надходженні, що в більшій мірі обумовлено дією ХФ.

Встановлено, що зміни в організмі тварин стосуються органів травлення, сечової системи, що дозволяє припустити про можливість виникнення неінфекційних захворювань людей при споживанні хлорованої питної води з понаднормативним вмістом ХОС.

Показано на підставі використання методології оцінки індивідуального та популяційного канцерогенного ризику, що споживання питної води з вмістом ХФ на рівні ГДК не створює ризик здоров'ю людей, на відміну від води з вмістом ХФ на рівні 2-3 ГДК, що може стати потенційним фактором ризику виникнення онкозахворювань у населення.

Науково обґрунтовано шляхи мінімізації надходження ХОС до питної води, напрямки подальшого розвитку в Україні проблеми летких та нелетких ХОС при використанні хлору в технології підготовки питної води та доцільність проведення

епідеміологічних досліджень в системі «питна вода – хлорорганічні сполуки – здоров'я населення».

Практичне значення отриманих результатів. За участю автора підготовлено проект методичних рекомендацій «Оцінка канцерогенного ризику від комплексного впливу на здоров'я населення побічних продуктів хлорування питної води»; розроблено та впроваджено інформаційні листи про нововведення в системі охорони здоров'я МОЗ України: «Таблетовані та порошкоподібні реагенти на основі діоксиду хлору для знезараження води» (№ 54-2013), «Досвід використання методики визначення масової концентрації галогеноцтових кислот методом реакційної газової хроматографії у воді джерел водопостачання та питній воді» (№ 333-2015), «Забруднення питної води хлороформом: канцерогенний ризик для здоров'я населення» (№ 298-2017), «Метод газохроматографічного визначення вмісту галогеноцтових кислот в питній воді як побічних продуктів її хлорування» (№ 299-2017), «Гігієнічні рекомендації щодо вибору та використання водоочисників для очищення водопровідної питної води в місцях безпосереднього її споживання» (№ 297-2017).

Матеріали дисертаційної роботи впроваджені, що підтверджено відповідними актами, у навчальний процес кафедри комунальної гігієни та екології людини з секцією гігієни дітей та підлітків Національного медичного університету імені О.О. Богомольця МОЗ України; кафедри загальної гігієни та екології ДВНЗ «Тернопільський державний медичний університет ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України»; кафедри гігієни та екології ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України» та центральної науково-дослідної лабораторії Харківського національного медичного університету МОЗ України.

Особистий внесок здобувача. Автором виконано патентно-інформаційний пошук та підготовлено аналітичний огляд літератури за темою дисертації, визначено мету і завдання дослідження, проведено натурні та експериментальні модельні дослідження рівнів вмісту у хлорованій питній воді летких та нелетких хлорорганічних сполук, здійснено розрахунки та оцінку ризику здоров'ю від споживання хлорованої питної води з різним вмістом хлороформу, проведено експериментальні токсикологічні дослідження на тваринах окремих фрагментів роботи самостійно, частково – за участю співробітників токсикологічної лабораторії (д.б.н., проф. Томашевська Л.А.)¹. Безпосередньо дисертантом здійснено попередню обробку, аналіз та узагальнення результатів досліджень, сформульовано усі положення та висновки, обґрунтовано практичні рекомендації. У роботі не використовувались результати й ідеї співавторів публікацій.

Публікації. За темою дисертації надруковано 24 наукові праці. Серед них 4 статті у рекомендованих наукових фахових виданнях України, 5 статей – у наукових фахових виданнях інших держав або наукометричних виданнях України; 4 - в інших виданнях, 11 - тез до науково-практичних конференцій. За результатами досліджень видано 5 інформаційних листи.

¹ Автор висловлює щире подяку д.б.н., проф. Томашевській Л.А. та д.б.н., проф. Антомонову М.Ю. за консультативну та практичну допомогу при виконанні окремих фрагментів роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації оприлюднені й обговорені на засіданнях профільної секції «Еколого-гігієнічні аспекти біобезпеки» Вченої ради (Київ, 2015 та 2016 рр.) та на засіданні Вченої ради (2015 р.) ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України», науково-практичних конференціях присвячених X, XI, XII та XIII Марзєєвським читанням «Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України» (Київ, 2014, 2015, 2016 та 2017 рр.).

Структура й обсяг дисертації: Дисертація складається із вступу, 7 розділів (огляд літератури, опис методів досліджень, результати власних досліджень, їх аналіз та узагальнення), висновків, списку використаних джерел, додатків. Робота викладена на 198 сторінках друкованого тексту, містить 17 рисунків та 32 таблиці, 3 додатки. Бібліографія містить 203 літературних джерел (81 вітчизняних – українською та російською мовами та 122 - іноземних).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційного дослідження, визначено її зв'язок із науковою діяльністю ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМНУ», вказано мету та задачі досліджень, викладено наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію наукових розробок та публікації результатів дослідження.

Розділ 1 (аналітичний огляд літератури) присвячено аналізу вітчизняних та зарубіжних літературних джерел щодо вивчення особливостей утворення та сучасного стану забруднення водопровідної питної води леткими та нелеткими хлорорганічними сполуками при застосуванні у водопідготовці хлору або його похідних. Проведено аналіз матеріалів з вивчення впливу окремих побічних продуктів дезінфекції хлором води на організм людей та тварин. Узагальнено наукові дані щодо епідеміологічних досліджень по встановленню ролі хлорованої питної води, забрудненої ХОС, у формуванні неінфекційної захворюваності населення. Висвітлено основні шляхи по попередженню або мінімізації утворення ХОС при хлоруванні води, які використовуються у світовій практиці.

Огляд літератури завершується узагальненням, визначенням напрямків дисертаційної роботи та обґрунтуванням методичних підходів до розв'язання поставлених у роботі завдань.

Розділ 2 містить матеріали, методи та обсяги досліджень. Для досягнення мети дисертаційної роботи та вирішення поставлених завдань проведено натурні та модельні дослідження, токсикологічний експеримент, а також оцінку ризиків здоров'ю від споживання питної води з різним вмістом хлороформу (табл. 1).

Натурні дослідження на вміст у питній воді ХОС проводились протягом 2014-2016 років на Деснянській та Дніпровській водоочисних станціях м. Києва, дніпровському водопроводі металургійного комбінату в м. Запоріжжі, водоочисному комплексі та водоводі «Дніпро-Кіровоград» (ДВС у м. Світловодськ) та з водопровідних мереж населених міст. Технологічні схеми водопідготовки на зазначених водопровідних станціях є типовими для усіх ВС дніпровського каскаду і

відрізняються лише застосованими хлорагентами та їх дозами: на київських ВС – хлорамін в дозах 1,5-4,6 мг/дм³ за активним хлором, в містах Запоріжжя та Світловодськ – хлор-газ в дозах 3,0-6,0 мг/дм³ та 6,5-8,0 мг/дм³ відповідно.

Дослідження, що передбачали з'ясування процесу утворення та видалення ХОС з урахуванням сезонного фактору, були проведені на різних етапах водопідготовки на Дніпровському та Деснянському водопроводах м. Києва.

Таблиця 1

Етапи та обсяги досліджень

№	Етап досліджень	Обсяг досліджень
1	Натурні дослідження води на очисних спорудах Дніпровської та Деснянської ВС м. Києва	- 100 проб/1600 досл. (в тому числі на ТГМ 700 досл., на ГОК 900 досл.); - річкова вода на вміст ПО та акт. хлору: 20 проб/40 досл.; - річкова вода (повний санітарно-хімічний аналіз): 14 проб/266 досл.
2	Моніторингові дослідження водопровідної питної води з розподільчих мереж м. Києва	- 90 проб/1440 досл. (в тому числі на ТГМ 630 досл., на ГОК 810 досл.)
3	Натурні дослідження питної води з водоочисного комплексу та водоводу «Дніпро-Кіровоград»	- 52 проби/832 досл. (в тому числі на ТГМ 364 досл., на ГОК 468 досл.)
4	Натурні дослідження питної води з водопроводу металургійного комбінату м. Запоріжжя	- 24 проби/384 досл. (в тому числі на ТГМ 168 досл., на ГОК 216 досл.)
5	Експериментальні дослідження впливу типу та дози хлорокисника, часу експозиції, рН, температури води на процес утворення ХОС	- тип/доза/час: 36 проб/576 досл. (в тому числі на ТГМ 252 досл., на ГОК 324 досл.); - температура води/час: 42 проб/672 досл. (в тому числі на ТГМ 294 досл., на ГОК 378 досл.); - реакція водного середовища/тип/час: 99 проб/1584 досл. (в тому числі на ТГМ 693 досл., на ГОК 891 досл.)
6	Вивчення впливу ізольованої та комбінованої дії ХФ та МХОК на організм піддослідних тварин в санітарно-токсикологічному експерименті	- біохімічні: 1200 досл. + 480 досл. фонових; - гематологічні: 2400 досл. + 960 досл. фонових; - імунологічні показники: 100 досл. + 80 досл. фонових.
7	Оцінка канцерогенного ризику здоров'ю від споживання питної води з різним вмістом хлороформу	- індивідуальний ризик; - популяційний ризик.

Окрім того, проводився регулярний моніторинг водопровідної питної води м. Києва (суміш дніпровсько-деснянсько-артезіанської води) на вміст ТГМ та ГОК, який здійснювався у всіх адміністративних районах шляхом відбору проб з водопровідних кранів квартир мешканців.

Особливий інтерес за своєрідним інженерним рішенням представляв водоочисний комплекс у складі водопровідної станції, що розташована в м. Світловодську, та 120-км водоводу, по якому питна вода транспортується до м. Кропивницького. Джерелом питної води водоочисного комплексу є Кременчуцьке водосховище на р. Дніпро. Після очищення та знезараження дніпровської води за традиційною технологією, питна вода на шляху від м. Світловодська до м. Кропивницького на насосних станціях «Олександрія», «Ново-Пилипівська», «Димитрівська», «Знам'янка» дохлоровується, а у м. Кропивницькому проходить ще й додаткове знезараження.

Експериментальні модельні дослідження, спрямовані на визначення особливостей утворення ТГМ та ГОК в залежності від окремих факторів (тип та доза хлорокисника, час експозиції, рН, температура води), проводились на природній воді,

відібраної з місця водозабору Деснянської ВС м. Києва. Склад води за неорганічними домішками за сезонами року змінювався в межах величин, які не здатні бути каталізаторами чи інгібіторами процесу утворення ХОС, тоді, як вміст органічних речовин, які безпосередньо впливають на процес утворення ХОС при хлоруванні води, мав сезонну залежність, що було враховано при обробці води хлором. Хлорагентами для проведення експерименту були обрані хлорна вода, гіпохлорит натрію, хлораміачна вода та діоксид хлору в дозах 3, 5 та 7 мг/дм³ за активним хлором, час експозиції для кожної дози становив 15, 30 та 60 хвилин. Температура води, що підлягала хлоруванню, була прийнята для зимового періоду 3-4 °С та 18-20 °С для літнього. Реакція водного середовища в дослідах приймалась на рівні 4, 7 та 10 одиниць рН. Кожна серія експериментальних досліджень виконувалась у 3-кратній повторності.

Для дослідження природної та хлорованої питної води на вміст 9-ти пріоритетних ГОК (монохлороцтова, дихлороцтова, трихлороцтова, монобromoцтова, дибromoцтова, трибromoцтова, бромхлороцтова, бромдихлороцтова, дибромхлороцтова кислоти) та 7-ми сполук галогенметанового ряду (хлороформ, чотирихлористий вуглець, трихлоретилен, тетрахлоретилен, дибромхлорметан, бромдихлорметан, бромформ) застосували метод газової хроматографії з електронно-захватним детектуванням (хроматограф – «Кристаллюкс 4000»), використовуючи адаптовану нами з урахуванням складу води поверхневих джерел і діючих технологій водопідготовки в Україні МП УВК 1.100–2010 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 9 галогенуксусных кислот в питьевой воде, воде источников водоснабжения методом реакционной газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием» та ДСТУ ISO 10301:2004 «Якість води. Визначення високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії» відповідно, при зміні умов хроматографування.

Якісний склад природної води в натурних та експериментальних дослідженнях за органолептичними та санітарно-хімічними показниками оцінювали за чинними стандартними методиками згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».

З метою вивчення ізольованої та комбінованої дії пріоритетних летких та нелетких ХОС з питною водою нами було проведено токсиколого-гігієнічний експеримент (тривалістю 6 місяців) з використанням білих безпородних щурів масою 160-170 г, які утримувались на стандартному раціоні віварію та вільному доступі до води та їжі. В експерименті використано 2 пріоритетні хлорорганічні сполуки: хлороформ (класифікація «фарм.», виробництва Великобританії, основний робочий розчин, $\rho=1,484$ г/дм³) та монохлороцтову кислоту (класифікація «х.ч.», виробництва України).

Для створення модельних водних розчинів використовували питну воду нормативної якості з артезіанської свердловини, в яку додавали зазначені речовини в заданих концентраціях. Вміст хлороформу або монохлороцтової кислоти в модельних розчинах контролювали з використанням хроматографічної вітчизняної та зарубіжної методик.

Тварини (по 8 голів) були розподілені на 10 груп: 1(контрольна) вживала артезіанську воду; 6 дослідних груп – отримували питну воду з вмістом хлороформу або монохлороцтової кислоти на рівні кожної з них 1, 3 та 5 ГДК; 3 дослідні групи – вживали питну воду з комбінацією цих сполук на рівні 1, 3 та 5 ГДК кожної речовини.

Упродовж хронічного експерименту постійно проводилось спостереження за кількістю спожитої рідини, а також масою та поведінкою тварин. На 30, 60, 120 та 180 добу було проведено забір крові для досліджень у п'яти тварин із групи.

Структурно-метаболический та функціональний статус визначали за біохімічними, гематологічними та імунологічними показниками в крові, сироватці та плазмі.

Стан обмінних процесів в організмі піддослідних тварин досліджувався за комплексом біохімічних маркерів у сироватці крові – показників білкового обміну (вміст білку), нуклеїнового обміну (креатиніну) та активність ферментів – аспаратамінотрансферзи, аланінамінотрансферази та лужної фосфатази.

Оцінка морфологічного складу периферичної крові на клітинному рівні включала визначення абсолютної кількості еритроцитів та тромбоцитів; середньої концентрації гемоглобіну в еритроцитах та ширини розподілу еритроцитів в периферичній крові; абсолютної кількості лейкоцитів; абсолютної та відносної кількості лімфоцитів, моноцитів та гранулоцитів в периферичній крові.

З метою визначення сенсibiliзуючої дії комбінацій різних доз монохлороцтової кислоти та хлороформу у питній воді було проведено дослідження можливості розвитку реакцій гіперчутливості негайного типу (ГНТ).

В токсикологічному експерименті використано загальноприйняті методи біологічних досліджень.

Оцінка індивідуального та популяційного ризиків для населення м. Києва та Кропивницького від споживання хлорованої питної води з різним вмістом хлороформу проводилась за МВ 2.2.4-122-2005 «Оцінка канцерогенного ризику для здоров'я населення від споживання хлорованої питної води», які затверджені наказом МОЗ України № 545 від 21.10.2005 р.

Матеріали натурних та експериментальних досліджень оброблено методами варіаційної статистики, зокрема, шляхом визначення середніх арифметичних значень (M), їх похибок ($\pm m$) та вірогідності різниці за критерієм Ст'юдента.

У третьому розділі «Дослідження вмісту летких (тригалогенметанів) та нелетких (галогеноцтових кислот) хлорорганічних сполук у питній воді річкових водопроводів при використанні хлорних технологій її підготовки» висвітлено поглиблене вивчення рівнів вмісту ТГМ та ГОК у хлорованій питній воді на водоочисних станціях м. Києва на різних етапах її водопідготовки (камера реакції, відстійник, після фільтрів, резервуар чистої води).

При визначенні вмісту ТГМ та ГОК у воді на водоочисних спорудах річкових водопроводів м. Києва з 7 ТГМ на Дніпровській ВС було виявлено хлороформ та бромдихлорметан, на Деснянській ВС – хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан; із 9 ГОК на обох водоочисних станціях - монохлороцтова та трихлороцтова кислоти. Інші представники летких та нелетких ХОС у воді після хлорування були відсутні.

Дані дослідження свідчать, що утворення основної кількості ТГМ та ГОК відбувається на етапі первинного хлорування природної води (камера реакції) ($C_{\text{ХФ}}$ (Дніпровська ВС)=38,6 мкг/дм³; $C_{\text{ТХОК}}$ (Дніпровська ВС)=6,4 мкг/дм³), на послідовних етапах водопідготовки (реагентна обробка води: відстоювання → фільтрування) видалення з води ХОС не відбувається, концентрація їх поступово збільшується на шляху до резервуару чистої води ($C_{\text{ХФ}}$ (Дніпровська ВС)=53,5 мкг/дм³; $C_{\text{ТХОК}}$ (Дніпровська ВС)=6,8 мкг/дм³). Утворення ХОС на Деснянській ВС на етапах водопідготовки відбувається аналогічно Дніпровській ВС, хоча і в менших концентраціях. Це може бути пов'язано з більш високим рівнем органічного забруднення води р. Дніпро та різницею у якісному складі органічних речовин у воді річок. Перманганатна окиснюваність складала в різні сезони в період спостережень для р. Дніпро 6,9-10,7 мгО₂/дм³, для р. Десна - 4,6-6,0 мгО₂/дм³. Зміни рівнів органічного забруднення вихідної води мають сезонний характер, що, відповідно, впливає на рівні доз застосованого хлорагенту, чим і обумовлено коливання значень ТГМ та ГОК у хлорованій питній воді.

В процесі водоочистки загальне органічне навантаження вихідної води за показником перманганатної окиснюваності зменшується в середньому на 50 % на обох ВС.

На прикладі хлороформу (рис. 1) чітко простежується наявність сезонної залежності його рівнів у питній воді. В зимово-літній період вони становили від 28,9 мкг/дм³ до 53,5 мкг/дм³ (Дніпровська ВС) та від 24,2 мкг/дм³ до 42,8 мкг/дм³ (Деснянська ВС). Вміст у хлорованій воді нелетких ХОС (МХОК та ТХОК) завжди на порядок й більше був меншим за визначену в ній концентрацію хлороформу та складав, на прикладі ТХОК (рис. 2), 1,5-6,8 мкг/дм³ та 1,4-6,4 мкг/дм³ на Дніпровській ВС та Деснянській ВС відповідно. При цьому навіть за самих сприятливих до утворення ХОС умов (весняно-літній період) їхні рівні не перевищували регламентовані значення. Статистична обробка даних засвідчила достовірну ($p < 0,05$) різницю рівнів вмісту ХОС у воді з РЧВ зимою у порівнянні з літом.

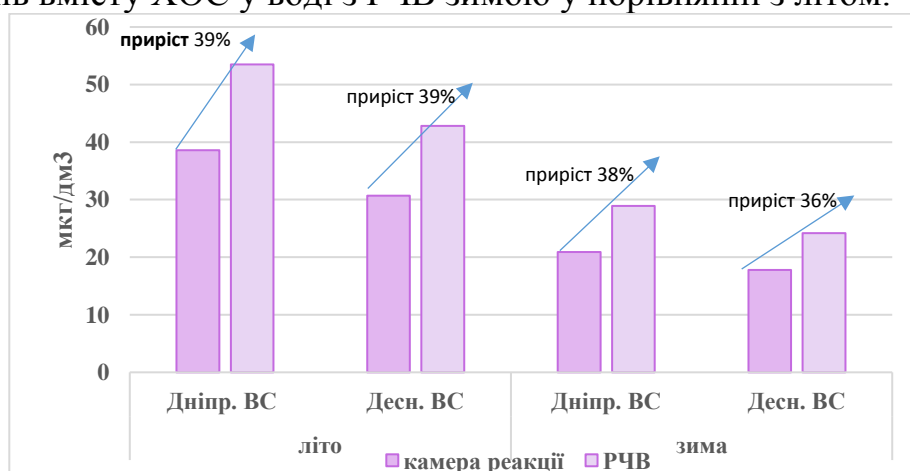


Рис. 1. Динаміка сезонної залежності рівнів вмісту хлороформу у хлорованій воді та їх приріст за час перебування на водоочисних спорудах на Дніпровській та Деснянській ВС м. Києва.

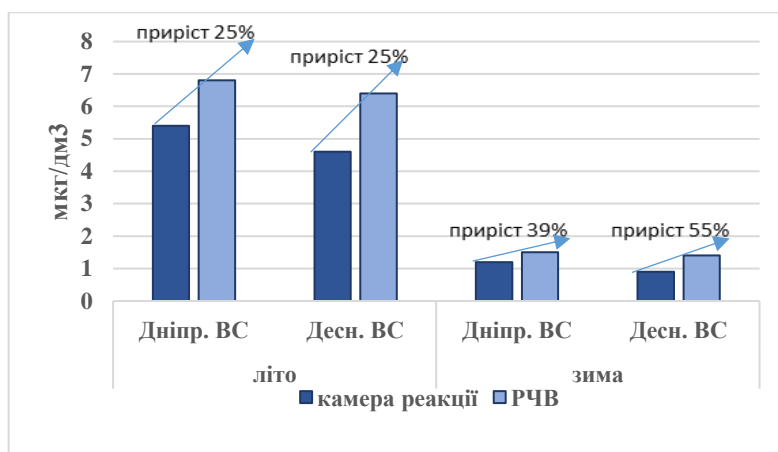


Рис. 2. Динаміка сезонної залежності рівнів вмісту трихлороцтової кислоти у хлорованій воді та їх приріст за час перебування на водоочисних спорудах на Дніпровській та Деснянській ВС м. Києва.

Дослідження поведінки ХОС у розподільних мережах було проведено в 10 районах столиці. Як показано на рис. 3, щорічні середні концентрації ТГМ та ГОК у воді з РЧВ Дніпровської та Деснянської ВС склали: хлороформу 36,6 мкг/дм³, бромдихлорметану 5,3 мкг/дм³, ТХОК 3,1 мкг/дм³, МХОК 1,1 мкг/дм³. У воді з водопровідних мереж ці показники мали дещо інші значення: хлороформу 24,8 мкг/дм³, бромдихлорметану 3,8 мкг/дм³, ТХОК 1,3 мкг/дм³, МХОК 0,1 мкг/дм³. В цілому вони відзеркалюють рівні ХОС, з якими питна вода виходить з очисних споруд, але є трохи нижчими за них, що може бути пов'язано з розбавленням в київських мережах річкової води підземною водою з артезіанського водопроводу. Упродовж року за максимальними значеннями рівні ХОС можуть коливатися в межах 5-10 %, що суттєво не впливає на якість питної води щодо ХОС.

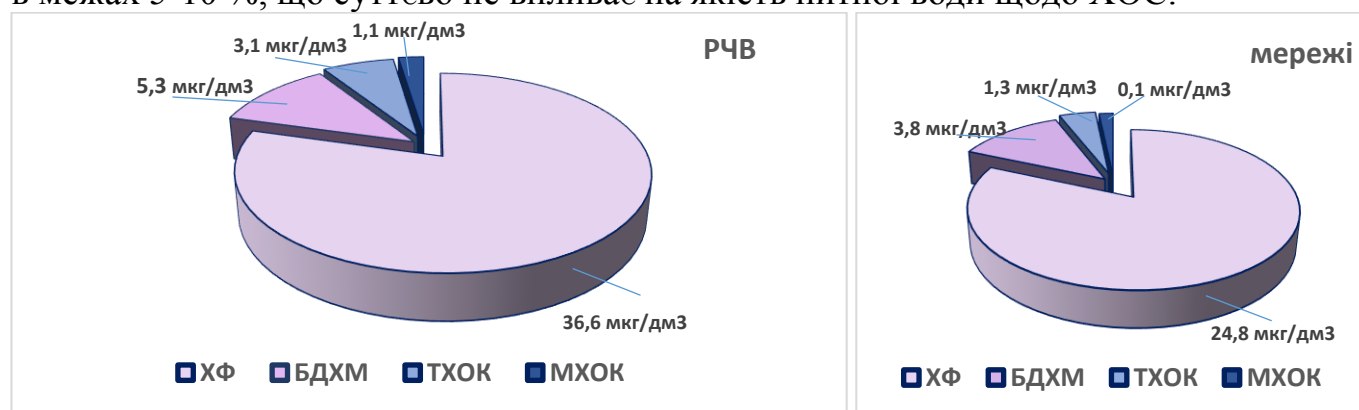


Рис. 3. Середньорічні рівні вмісту ХФ, БДХМ, ТХОК та МХОК у питній воді з РЧВ та з водопровідної мережі м. Києва.

Дослідження на відомчому водопроводі Запорізького меткомбінату, на якому в технології водопідготовки використовується хлор-газ, виявили значно більше забруднення питної води ХОС, ніж на київських водопроводах. Так, рівні вмісту хлороформу у хлорованій питній воді після водопровідних очисних споруд в різні сезони року за середніми даними становили 115,6-117,7 мкг/дм³, а з розподільчих мереж – 110,4-122,8 мкг/дм³, тобто були вище за ГДК у 1,5-2 рази. Вміст БДХМ у питній воді визначався на рівні 27,7-30,6 мкг/дм³ та 29,7-34,0 мкг/дм³, а ДБХМ – 1,5-2,5 мкг/дм³ та 1,8-1,9 мкг/дм³ відповідно. Обидві речовини за середніми

рівнями відповідали або майже відповідали ГДК (30 мкг/дм³ та 10 мкг/дм³). Середні значення виявлених нелетких ГОК, а саме монохлороцтової (1,6-2,8 мкг/дм³) та трихлороцтової (17,1-30,9 мкг/дм³) кислот, не перевищували прийняті для них гігієнічні нормативи.

Проведені нами дослідження обробленої хлор-газом питної води з водоочисного комплексу «Дніпро-Кіровоград» в пунктах спостереження на 120-км шляху її проходження по водоводу з м. Світловодська до м. Кропивницький свідчать, що рівні вмісту в ній ХОС у просторі та часі практично мало змінюються і залишаються понаднормативними лише для хлороформу.

Середня концентрація хлороформу у питній воді складає від 142,5 мкг/дм³ до 163,8 мкг/дм³, а максимальні рівні коливаються в межах 148,2 мкг/дм³ до 248,0 мкг/дм³, що перевищує гігієнічний норматив у 2-3 та 3-4 рази відповідно. Рівні монохлороцтової та трихлороцтової кислот у воді не перевищують встановлені ВООЗ для них нормативи. Проте вміст МХОК у питній воді за максимальними (8,7-21,5 мкг/дм³) та середніми (від (5,9±3,4) до (11,0±0,0) мкг/дм³) рівнями є достатньо високим. Вміст у воді ТХОК стосовно гігієнічних нормативів є незначним.

На рис. 4 представлена узагальнена картина щодо забруднення питної води ХОС з водоочисного комплексу та водоводу «Дніпро-Кіровоград».

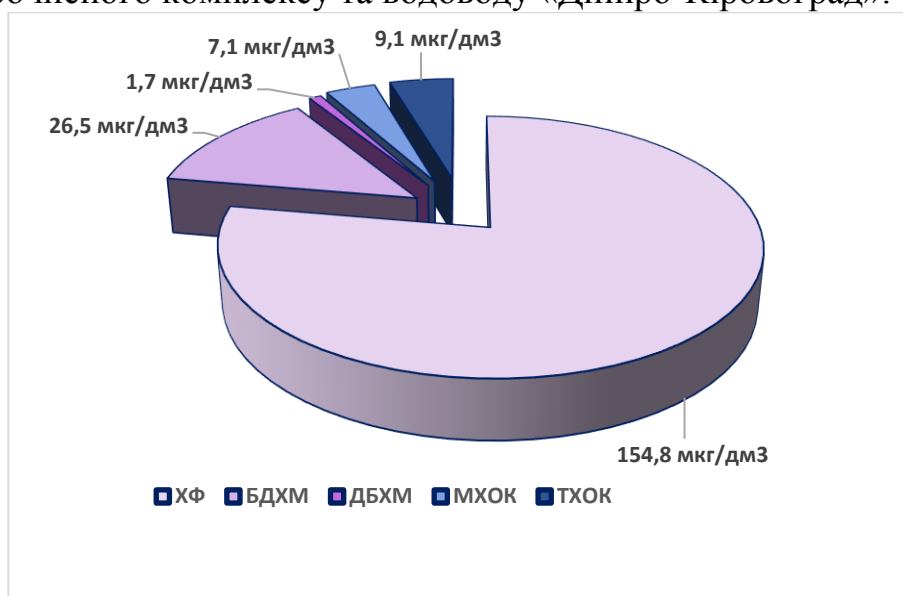


Рис. 4. Середньорічні рівні вмісту летких та нелетких ХОС у водопровідній питній воді з водоводу «Дніпро-Кіровоград».

Отже стає очевидним, що утворення летких та нелетких ХОС в хлорованій питній воді в концентраціях значно вищих за ті, що реєструються на київських питних водопроводах, де застосовується метод хлорування з преамонізацією, спричинено використанням в технології водопідготовки на водопроводі меткомбінату «Запоріжсталь» та на водоочисному комплексі «Дніпро-Кіровоград» газоподібного хлору. Ці дослідження дозволили встановити залежність утворення летких ТГМ та нелетких ГОК, при практично однакових технологіях підготовки питної води на водопроводах, від типу хлорокисника та його дози.

У **розділі 4** «Експериментальні дослідження впливу природних та технологічних чинників на процес утворення хлорорганічних сполук (тригалогенметанів та галогеноцтових кислот) у воді при хлоруванні» висвітлено

результати вивчення реакційної спроможності різних типів найбільш застосованих хлорвмісних агентів до утворення тригалогенметанів та галогеноцтових кислот при хлоруванні природної води, залежності цього процесу від дози хлору та часу експозиції, температурного фактора та рН середовища.

Для цього в лабораторних умовах було проведено ряд модельних досліджень на воді з р. Десна, якість якої в усіх експериментах була практично однаковою. Обробку води проводили гіпохлоритом натрію, хлорною водою, хлораміачною водою та діоксидом хлору дозами 3, 5 та 7 мг/дм³ за активним хлором, час експозиції для кожної дози становив 15, 30 та 60 хвилин.

Як свідчать отримані нами дані, в усіх варіантах дослідів у воді після хлорування визначались аналогічні натурним дослідженням представники летких та нелетких ХОС: хлороформ, бромдихлорметан, МХОК та ТХОК (табл. 2).

Таблиця 2

Результати утворення ТГМ та ГОК у природній воді за різних типів хлорокисників, доз хлору та часу експозиції (усереднені дані)

Експоз., хвилини	Фактичне значення параметра, мкг/дм ³ (M ± m, n = 3)			
	Хлороформ	Бромдихлорметан	МХОК	ТХОК
	Гіпохлорит натрію, мг/дм ³			
	3,0			
15	82,4 ± 1,9	8,7 ± 0,9	2,9 ± 0,1	7,7 ± 2,9
30	105,4 ± 3,5	16,9 ± 0,9	3,8 ± 0,4	10,3 ± 3,2
60	122,2 ± 4,1	18,7 ± 2,1	4,0 ± 0,3	10,5 ± 2,9
	5,0			
15	113,8 ± 1,9	15,9 ± 1,0	4,1 ± 0,4	11,7 ± 5,5
30	117,1 ± 6,4	19,9 ± 1,3	5,2 ± 0,2	14,9 ± 4,9
60	123,3 ± 7,5	19,3 ± 0,2	4,9 ± 0,4	17,9 ± 7,1
	7,0			
15	114,4 ± 2,4	13,8 ± 1,4	4,8 ± 0,3	20,2 ± 6,9
30	110,0 ± 6,0	13,7 ± 0,2	5,1 ± 0,5	21,5 ± 7,3
60	127,2 ± 2,9	20,2 ± 1,1	4,8 ± 0,1	20,4 ± 6,3
	Хлораміачна вода, мг/дм ³			
	3,0			
15	37,4 ± 3,7	2,1 ± 0,0	1,9 ± 1,2	3,4 ± 0,7
30	49,6 ± 12,3	3,0 ± 1,5	2,0 ± 0,9	4,3 ± 1,6
60	50,9 ± 5,2	3,6 ± 0,6	2,4 ± 1,3	5,8 ± 0,5
	5,0			
15	60,6 ± 16,3	5,0 ± 2,1	2,0 ± 0,6	5,0 ± 1,5
30	77,7 ± 15,9	6,2 ± 3,1	2,4 ± 0,9	6,3 ± 0,6
60	81,7 ± 41,9	9,5 ± 6,0	2,5 ± 1,3	7,1 ± 0,4
	7,0			
15	78,6 ± 7,1	3,8 ± 1,3	3,3 ± 1,3	7,2 ± 0,4
30	79,8 ± 4,4	3,6 ± 1,4	3,0 ± 1,1	7,4 ± 0,3
60	84,7 ± 6,8	3,2 ± 1,0	3,8 ± 2,2	8,3 ± 0,3

Найбільші концентрації ХОС утворюються при обробці води гіпохлоритом натрію чи хлор-газом, помітно менші – при обробці хлораміном та практично не утворюються при використанні діоксиду хлору. При усіх хлорокисниках рівні вмісту ТГМ значно більші, ніж ГОК, але для обох класів ХОС вони підпорядковуються дозо-

часовій залежності, збільшуючись із зростанням доз хлору та часу експозиції. Починаючи з дози хлор-газу або гіпохлориту натрію 3 мг/дм^3 та хлораміну на рівні 5 мг/дм^3 , концентрації у воді хлороформу вже через 15 хвилин перевищують ГДК. Концентрації бромдихлорметану, МХОК та ТХОК у воді, навіть за експозиції 60 хв, при використанні найбільш агресивних до утворення ХОС хлорагентів не перевищують допустимих рівнів.

Вивчення впливу рН водного середовища (4, 7 та 10 одиниць) та температурного фактору ($3-4^\circ\text{C}$ та $18-20^\circ\text{C}$) на процес утворення летких та нелетких ХОС проводили при обробці природної води хлор-газом та хлораміном дозами 3, 5 та 7 мг/дм^3 при експозиції 60 хв. Встановлено обернено-пропорційну залежність: зсув рН у воді в лужний бік (з 4 до 10 одиниць) сприяє збільшенню рівнів формування ТГМ (хлороформу, бромдихлорметану), в кислий бік (з 10 до 4 одиниць) - збільшенню рівнів утворення ГОК (трихлороцтова та монохлороцтова кислоти).

Щодо температурного фактору показано, що зниження температури води ($3-4^\circ\text{C}$) уповільнює реакцію взаємодії хлору з органічними речовинами, що призводить до зменшення рівня утворення ХОС, та, навпаки, підвищення температури ($18-20^\circ\text{C}$) – до їх збільшення, що корелює з даними отриманими в натурних умовах на річкових водопроводах. Встановлена особливість впливу рН та температурного фактору на процес утворення ХОС відмічається при обробці природної води як хлорною водою, так і хлораміачною водою та стосується речовин обох класів ХОС (ТГМ та ГОК).

Таким чином, проведеними експериментальними дослідженнями встановлено основні особливості та залежності утворення ТГМ та ГОК при хлоруванні води: обидва класи ХОС за пріоритетними речовинами утворюються водночас; процес утворення ГОК, як і ТГМ, підпорядковується «дозо-часовій» залежності; рівні ГОК у воді значно поступаються рівням утворених ТГМ; на відміну від ТГМ (хлороформ), кількості ГОК у воді є значно нижчими за встановлені для них нормативи; процес утворення ТГМ та ГОК, за рівних умов хлорування, відбувається з різною ефективністю відповідно до окислювального потенціалу хлорагентів. Окрім основних чинників (тип та доза хлорагента, концентрація органічних речовин, експозиція), що прямо пропорційно впливають на інтенсивність утворення летких та нелетких ХОС при хлоруванні води, значущу роль на цей процес відіграють реакція рН водного середовища та температура.

Розділ 5: *«Вивчення в хронічному експерименті ізольованої та комбінованої дії пріоритетних летких та нелетких хлорорганічних сполук питної води на організм тварин».* Підґрунтям для проведення токсикологічного експерименту стала постійна сумісна присутність в хлорованій питній воді токсичних ХОС: хлороформу та монохлороцтової кислоти.

В 6-ти місячному експерименті використано 10 груп тварин: 1 (контрольна) вживала артезіанську воду; 6 дослідних груп – отримували питну воду з вмістом хлороформу або МХОК на рівні кожної з них 1, 3 та 5 ГДК; 3 дослідні групи – вживали питну воду з комбінацією цих сполук на рівні 1, 3 та 5 ГДК кожної речовини. Встановлено, що споживання питної води із вмістом хлороформу та монохлороцтової кислоти на рівні 1 ГДК як окремих речовин, так і їх комбінації, не викликало

достовірних змін за досліджуваними показниками в організмі піддослідних тварин. У тварин, що споживали питну воду з вмістом ХФ чи МХОК на рівні кожної із речовин 3 та 5 ГДК, спостерігались зміни рівнів біохімічних показників: аспартатамінотрансферази (табл. 3), креатиніну, лужної фосфатази тощо. Зниження вмісту АСТ та креатиніну в сироватці крові піддослідних тварин, а також зростання активності лужної фосфатази може свідчити про функціональні порушення метаболічних процесів в печінці та нирках, що з часом можуть наростати та призводити до виникнення патологічних процесів в цих органах. Дія хлортоксикантів підсилювались при їх сумісному надходженні в зазначених концентраціях.

Гематологічні дослідження (лейкоцитарні та еритроцитарні клітини) виявили найвиразніші зміни в групах тварин, які отримували з питною водою хлороформу та зазнавали поєданого впливу хлороформу та МХОК на рівні кожної із речовин 3 та 5 ГДК. Характер і зміни гематологічних показників залежали від діючої речовини і ставали більш вираженими з підвищенням її концентрації та часу впливу.

Таблиця 3

Вміст аспартатамінотрансферази в сироватці крові щурів, ммоль/л

Групи тварин	Період дії фактору, доба			
	30	60	120	180
Контроль	194,78±7,53	151,23±12,12	166,48±8,66	173,83±8,30
1 ГДК ХФ	189,40±6,22	150,98±10,20	156,24±6,58	166,53±12,36
3 ГДК ХФ	187,90±6,52	149,40±19,02	142,23±7,65*	147,63±10,50*
5 ГДК ХФ	186,46±5,68	144,43±15,30	152,78±7,33	146,50±7,43*
1 ГДК МХОК	191,63±5,38	149,28±11,13	154,32±7,36	162,54±12,36
3 ГДК МХОК	189,08±18,4	136,29±8,03	159,85±10,71	165,65±10,62
5 ГДК МХОК	155,93±6,00*	125,38±7,59	148,55±10,1	172,53±18,56
1 ГДК ХФ+МХОК	185,30±9,78	148,60±8,29	149,30±3,96	169,28±3,56
3 ГДК ХФ+МХОК	147,70±4,19*	114,50±5,80*	142,23±4,56*	146,03±5,70*
5 ГДК ХФ+МХОК	124,60±1,65*	125,35±14,15	146,75±9,12	145,10±6,70*

Примітка * - вказано достовірні відмінності у порівнянні з контрольною групою ($p < 0,05$).

Визначення імунотоксичності хлороформу та МХОК питної води на організм тварин показало, що вже через 3 місяці експерименту розвивається слабка ауто- та сенсibiliзація організму за ізольованої дії хлороформу на рівні 5 ГДК, МХОК на рівні 3 та 5 ГДК та впливу їх комбінації в аналогічних концентраціях.

Таким чином, встановлено, що відхилення від норми окремих біохімічних, гематологічних та імунологічних показників посилюються за залежністю «доза-час-ефект» із збільшенням рівнів ХФ та МХОК (3 та 5 ГДК), часу дії (120–180 діб) та сумісного їх надходження до організму, що в більшій мірі обумовлено дією хлороформу. Наявність змін в організмі тварин при споживанні питної води з понаднормативним вмістом ХОС дозволяє припустити можливість вичерпування компенсаторних механізмів, розвитку предпатологічних станів з послідуочим виникненням окремих патологій з боку органів травлення, сечової системи тощо.

Отримані дані дозволили припустити, що споживання населенням питної води з підвищеним вмістом токсичних ХОС є одним з факторів, що можуть призвести до захворювання людей.

У розділі 6 «Визначення канцерогенного ризику для здоров'я людей від споживання питної води, забрудненої хлороформом (на прикладі міст Києва та Кропивницького)» на підставі результатів натурних, експериментальних та санітарно-токсикологічних досліджень було розраховано канцерогенний ризик від споживання хлорованої питної води для населення міст Київ та Кропивницький.

Для розрахунків канцерогенного ризику були використані наступні середньорічні рівні вмісту хлороформу: для м. Києва $24,8 \text{ мкг/дм}^3$, для м. Кропивницького – $158,8 \text{ мкг/дм}^3$.

Визначено, що для населення м. Києва середньодобова доза хлороформу, яка може надходити до організму з питною водою, становить $0,00106 \text{ мг/кг}$, індивідуальний канцерогенний ризик, що складає $3,3 \times 10^{-5}$, знаходиться в межах цільового ризику і не вимагає додаткових заходів по його зниженню.

Для населення м. Кропивницького середньодобова доза хлороформу, яка може надходити до організму з питною водою, становить $0,0066 \text{ мг/кг}$. Звідси, індивідуальний канцерогенний ризик складає $2,1 \times 10^{-4}$. Даний індивідуальний ризик знаходиться в діапазоні: більше 1×10^{-4} , але менше 1×10^{-3} і є неприйнятним для населення. Встановлений ризик потребує розробки і проведення планових оздоровчих заходів.

Для населення м. Києва (2880,53 тис. осіб) популяційний ризик становитиме 95 додаткових випадки раку протягом усього життя, а щорічний – 1,4 додаткових випадки раку за рік. Популяційний ризик для м. Кропивницького при населенні 233,33 тис. осіб становитиме 50 додаткових випадків раку протягом усього життя, а щорічний – 0,7 додаткових випадків раку за рік. При вирівнюванні даних популяційного ризику на європейський стандарт населення (100 тис.), цей ризик для м. Києва становитиме 3,3 додаткових випадків раку протягом усього життя, тобто буде значно менше, ніж для м. Кропивницького (21,1 додаткових випадків).

Таким чином, спорідненість ТГМ та ГОК за походженням та властивостями не потребує розробки додаткових до загальноновизнаних профілактичних заходів по попередженню або зменшенню утворення ГОК при хлоруванні води на річкових водопроводах, які повинні залишатися такими ж, як і для ТГМ.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на підставі комплексних еколого-гігієнічних та медико-біологічних досліджень вирішено актуальне наукове завдання – обґрунтовано рівні вмісту та гігієнічну значущість забруднення хлорованої питної води небезпечними леткими (ТГМ) та нелеткими (ГОК) хлорорганічними сполуками, яке полягає у встановленні в порівняльному плані особливостей та основних закономірностей їх утворення і видалення на очисних спорудах річкових водопроводів, з'ясуванні ізолюваної та комбінованої дії пріоритетних ТГМ та ГОК на теплокровний організм, визначені ризику для здоров'я людей від споживання питної води з вмістом ХОС та обґрунтуванні профілактичних заходів.

1. Встановлено, що використання в технології водопідготовки хлору супроводжується забрудненням питної води річкових водопроводів небезпечними ХОС, зокрема леткими ТГМ та нелеткими ГОК. Визначення у питній воді ГОК, що

розпочато в країні тільки тепер з використанням апробованої та адаптованої нами до вимог вітчизняного санітарного законодавства газохроматографічної методики US EPA, робить можливим вперше в Україні комплексно оцінити та порівняти стан забруднення питної води леткими та нелеткими ХОС.

2. Показано, що при використуванні на річкових водопроводах дозах хлору, в питній воді на виході з ВОС з 7 досліджуваних ТГМ постійно реєструються 2, інколи 3, речовини (хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан), а з 9 ГОК – 1-2 речовини (монохлороцтова та трихлороцтова кислоти):

- найвищі концентрації серед ХОС обох класів належать хлороформу, які, в залежності від типу хлорокисника та його доз, коливаються у питній воді від 24,2 до 53,5 мкг/дм³ (хлорамін) та від 115,6 до 163,8 мкг/дм³ (хлор-газ), тобто від нормативних (водопроводи м. Києва) до у 2-3 рази понаднормативних значень (водопроводи міст Запоріжжя та Світловодськ);

- рівні вмісту інших ТГМ, а також пріоритетних ГОК є вищими у воді знезараженої хлором, ніж хлораміном, проте за обох хлорагентів вони не перевищують встановлені для них нормативи та, зокрема, для ГОК становлять від одиниць до декількох десятків мікрограмів в літрі;

- у водопровідних мережах рівні вмісту пріоритетних летких та нелетких ХОС суттєво не змінюються. Щорічні середні концентрації в київських мережах у питній воді хлороформу, бромдихлорметану, ТХОК, МХОК становили відповідно 24,8, 3,8, 1,3 та 0,1 мкг/дм³, що нижче за їх ГДК; у мережах меткомбінату в м. Запоріжжя та у водоводі «Дніпро-Кіровоград» (водопровід м. Світловодська) рівні вмісту цих речовин були значно вищі, але тільки за хлороформом перевищували ГДК в середньому в 2 рази.

3. Експериментальними дослідженнями впливу окремих природних та технологічних чинників на процес утворення та рівні вмісту ТГМ та ГОК у річковій воді при хлоруванні встановлено наступне:

- найбільші концентрації обох класів ХОС утворюються при обробці води хлор-газом або гіпохлоритом натрію, помітно менші – при обробці хлораміном та практично не утворюються при використанні діоксиду хлору. Рівні ХОС зростають прямо пропорційно дозі хлору (3, 5 та 7 мг/дм³) та часу експозиції (15, 30, 60 хв), при дозі хлор-газу або гіпохлориту натрію 3 мг/дм³ та хлораміну 5 мг/дм³ концентрації у воді, зокрема хлороформу, вже через 15 хвилин перевищують ГДК;

- утворенню ХОС при хлоруванні води (хлор-газ, хлорамін) дозами 3, 5 та 7 мг/дм³ упродовж 60 хв сприяють зміни реакції (рН) водного середовища: зсув рН в лужний бік (10 одиниць) збільшує рівні вмісту ТГМ (хлороформ, ДБХМ), в кислий (4 одиниці) – рівні вмісту ГОК (МХОК та ТХОК);

- зниження температури (3-4 °С) уповільнює реакцію взаємодії хлор-газу або хлораміну при усіх дозах (3, 5, 7 мг/дм³) за експозиції 60 хв з органічними речовинами води, що призводить до зменшення рівнів утворення ХОС, та, навпаки, підвищення температури (18-20 °С) – до їх збільшення, що корелює з даними, отриманими в натурних умовах на річкових водопроводах.

4. За результатами натурних та експериментальних досліджень визначено особливості утворення та видалення ХОС на очисних спорудах водопроводів при

хлоруванні води: ТГМ та ГОК утворюються одночасно з максимумом рівнів на етапі первинного хлорування; основними факторами впливу на процес утворення ТГМ та ГОК є кількість та якість органічних речовин у вихідній воді, тип та доза хлорокисника, час контакту, а також рН середовища, температура води; рівні вмісту у воді цих сполук підпорядковуються однаковою дозо-часовим залежностям та сезонним коливанням та для ТГМ, передусім хлороформу, постійно на порядок й більше є вищими, ніж для ГОК; на очисних спорудах водопроводів при традиційній застарілій технології водопідготовки розчинні органічні речовини, якими є ТГМ та ГОК, з води не видаляються та транзитом надходять до питної води водопровідних мереж, в той час як рівень зважених та колоїдних органічних речовин за ПО знижується в середньому на 50 %.

5. Санітарно-токсикологічним дослідженням, упродовж 6 місяців, за функціональним станом організму тварин (білі щури) при ізольованій та комбінованій дії хлороформу та МХОК з питною водою на рівні 1, 3 та 5 ГДК кожної речовини, встановлено зміни в організмі тварин під впливом цих речовин в концентраціях вищих за ГДК (60 та 20 мкг/дм³ відповідно), що підтверджується відхиленнями від норми окремих біохімічних, гематологічних та імунологічних показників, які посилюються за залежністю «доза-час-ефект» із збільшенням рівня хлороформу та МХОК (3 та 5 ГДК), часу дії (120-180 діб) та сумісному їх надходженню до організму, що в більшій мірі обумовлено дією хлороформу.

6. Токсичний вплив понаднормативних концентрацій хлороформу та МХОК питної води викликає зміни метаболічних процесів в організмі тварин, що проявляється достовірними змінами досліджуваних показників та може свідчити про можливість вичерпування компенсаторно-приспосувальних механізмів, потенційну загрозу виникнення і розвитку предпатологічних та з часом патологічних процесів у чутливих до дії ХОС органах – печінці, нирках, серці тощо. Виходячи з цього, споживання населенням хлорованої питної води з понаднормативним вмістом пріоритетних ХОС (ТГМ та ГОК), передусім хлороформу, які класифікуються як високонебезпечні речовини, може стати одним із факторів ризику виникнення неінфекційних, в тому числі онкологічних, захворювань людей.

7. Оцінено індивідуальний та популяційний ризик при пероральному шляху надходження до організму людини хлорованої питної води з різним вмістом хлороформу. Індивідуальний канцерогенний ризик для населення м. Києва, яке споживає питну воду з вмістом хлороформу на рівні 0,5 ГДК, становить $3,3 \times 10^{-5}$ та знаходиться в межах цільового ризику, що не вимагає додаткових заходів його зниження, при такому ризику можна очікувати 3,3 додаткових випадків раку протягом усього життя на 100 тис населення. В м. Кропивницькому, де населення споживає питну воду з вмістом хлороформу на рівні 2,5 ГДК, індивідуальний канцерогенний ризик становить $2,1 \times 10^{-4}$ і є неприйнятним, що потребує розробки та проведення планових оздоровчих заходів, при такому ризику можна очікувати 21,1 додаткових випадків раку протягом усього життя на 100 тис населення.

8. Аналіз літературних даних та власних досліджень, що свідчить про спорідненість ТГМ та ГОК, які є близькими за походженням та властивостями, не потребує розробки додаткових до загально визнаних заходів по попередженню або мінімізації утворення ГОК при хлоруванні води на річкових водопроводах, які повинні залишатися такими ж як й для ТГМ. Одночасне постійне забруднення хлорованої питної води леткими та нелеткими ХОС, висока ступінь токсичності цих речовин, наявність для нелетких ХОС методів їх визначення та нормативів у воді, дають підстави рекомендувати внесення ГОК до списку обов'язкових для контролю у нас показників якості питної води, як це має місце стосовно ТГМ.

Обґрунтовано напрямки подальшого розвитку в Україні проблеми летких та нелетких ХОС з пріоритетом епідеміологічних досліджень в системі «питна вода-хлорорганічні сполуки-неінфекційна захворюваність населення».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ у наукових фахових виданнях України:

1. Прокопов В.О., Чирська Н.В., Соболев В.А., Куліш Т.В., Кононенко Т.А. Гігієнічна оцінка нової сучасної технології доочистки питної води // Гігієна населених місць. К., 2008. Вин. 52. С. 70 - 74. *(Проведення хімічних досліджень, узагальнення результатів, участь у написанні статті).*
2. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Гуленко С.В., Труш Є.А., Липовецька О.Б., Соболев В.А., Куліш Т.В., Кононенко Т.А. Хлорована питна вода та ризики для здоров'я населення // Гігієна населених місць. К., 2012. Вип. 60. С. 76 - 86. *(Ідея роботи, збір та обробка матеріалу, узагальнення результатів, участь у написанні статті).*
3. Прокопов В.О., Труш Є.А., Гуленко С.В., Соболев В.А., Куліш Т.В. Галогеноцтові кислоти у хлорованій питній воді як гігієнічна проблема (систематизація та аналіз світової літератури) // Гігієна населених місць. К., 2013. Вип. 61. С. 88 - 100. *(Збір та обробка матеріалу, узагальнення результатів, участь у написання статті).*
4. Прокопов В.О., Труш С.А., Куліш Т.В., Соболев В.А. Порівняльна гігієнічна оцінка вмісту токсичних летких та нелетких хлорорганічних сполук в водопровідній питній воді // Гігієна населених місць. К., 2015. Вип. 65. С. 44 - 49. *(Аналіз літератури, участь в експериментальних дослідженнях, узагальнення результатів).*

в тому числі у міжнародних фахових виданнях або виданнях, які входять до наукометричної бази даних:

5. Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболев В.А. Токсичні хлорорганічні сполуки у хлорованій питній воді міст Дніпровського басейну // Довкілля та здоров'я. 2016. № 1 (76). С. 55 – 64. *(Участь в експериментальних дослідженнях, узагальнення результатів).*
6. Прокопов В.А., Липовецкая Е.Б., Кулиш Т.В. Неканцерогенный риск для здоровья населения при комплексном воздействии хлорорганических соединений питьевой воды // Здоровье и окружающая среда: сб. науч. трудов. Минск, 2017. Вып. 27. С. 48 – 50. *(Аналіз літератури, участь у написання статті).*

7. Прокопов В.О., Томашевська Л.А., Липовецька О.Б., Куліш Т.В., Кравчун Т.С., Цицирук Т.С. Біологічна дія хлороформу та монохлороцтової кислоти з питною водою на організм піддослідних тварин // Довкілля та здоров'я. 2017. № 3. С. 4 – 8. *(Участь в експериментальних дослідженнях, узагальнення результатів, участь у написанні статті).*

8. Прокопов В.О., Липовецька О.Б., Куліш Т.В., Гаркавий С.С. Оцінка канцерогенного ризику для населення від споживання хлорованої питної води // Довкілля та здоров'я. 2017. № 4. С. 37 – 39. *(Участь в експериментальних дослідженнях, узагальнення результатів, участь у написанні статті).*

9. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Липовецька О.Б., Куліш Т.В., Соболев В.А. Внесок науковців ДУ «ІГЗ ім. О.М. Марзеєва НАМНУ» у вирішення актуальних питань гігієни водопостачання та якості питної води в Україні // Довкілля та здоров'я. 2018. № 86. С. 30 – 38. *(Обробка результатів досліджень, участь у написанні статті).*

в інших наукових виданнях:

10. Прокопов В.О., Липовецька О.Б., Куліш Т.В., Соболев В.А., Кононенко Т.А. Гігієнічна оцінка доочисника нового покоління «Аквілегія», що пропонується для доочищення водопровідної води // Водопостачання та водовідведення. К., 2012. № 3. С. 31 - 34.

11. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболев В.А., Гуленко С.В., Липовецька О.Б. Деякі підсумки наукових робіт з проблеми токсичних ХОС у питній воді, що отримані в ДУ «ІГМЕ ім. О.М. Марзеєва НАМНУ» в останні роки // Гігієнічна наука та практика: сучасні реалії. Львів, 2012. С. 302 - 304.

12. Прокопов В.О., Томашевська Л.А., Куліш Т.В., Липовецька О.Б., Кравчун Т.С., Григоренко Л.С. Ізольована та комбінована дія хлороформу та монохлороцтової кислоти з питною водою на гематологічні та імунологічні показники піддослідних тварин // Медична наука України. 2016. Т. 12. № 3 - 4. С. 34 - 40.

13. Прокопов В.О., Труш Є.А., Липовецька О.Б., Зоріна О.В., Куліш Т.В., Соболев В.А., Томашевська Л.А., Кравчун Т.С., Цицирук В.С. Порівняльна гігієнічна оцінка вмісту та небезпеки летких та нелетких хлорорганічних сполук у водопровідній питній воді // Актуальні питання захисту довкілля та здоров'я населення України (результати наукових розробок 2016 р.) НАМН України (за редакцією академіка Сердюка А.М.). К., 2017. С. 109 - 139.

тези доповідей:

14. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Соболев В.А., Куліш Т.В., Протас С.В. Результати моніторингу вмісту летких токсичних ХОС у хлорованій питній воді населених пунктів Кіровоградщини, що забезпечуються водою з водопроводу «Дніпро-Кіровоград» // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук. - практ. конф. К., 2014. Вип. 14. С. 60 - 64.

15. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Труш Є.А., Соболев В.А., Куліш Т.В. Натурні дослідження вмісту летких токсичних ХОС у питній воді районних водопровідних мереж м. Києва // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук. - практ. конф. К., 2014. Вип. 14. С. 54 - 57.

16. Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболев В.А. Дослідження галогеноцтових кислот у питній воді мереж водопостачання м. Києва // Актуальні питання гігієни та

- екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук. - практ. конф. Івано-Франківськ, 2015. Вип. 15. С. 49 - 52.
17. Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболь В.А. Утворення нелетких хлорорганічних сполук па річкових водопроводах м. Києва // Актуальні питання гігієни та екології безпеки України: зб. тез доп. наук. - практ. конф. Івано-Франківськ, 2015. Вип. 15. С. 72 - 74.
18. Прокопов В.О., Зоріна О.В., Шушковська С.В., Труш Є.А., Соболь В.А., Поліщук О.М., Куліш Т.В. Порівняльна оцінка спроможності окремих хлоруєчих агентів до утворення хлорорганічних сполук у воді // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.- практ. конф. К., 2011. Вип. 11. С. 94 - 96.
19. Прокопов В.О., Шушковська С.В., Труш Є.А., Соболь В.А., Куліш Т.В. Гігієнічна оцінка розчину діоксиду хлору на основі двохкомпонентних таблеток «Дутріон» щодо утворення ХОС у воді // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук. - практ. конф. К., 2012. Вип. 12. С. 83 - 85.
20. Прокопов В.О., Липовецька О.Б., Куліш Т.В. До питання нормативного забезпечення контролю якості хлорованої питної води на вміст нелетких хлорорганічних сполук // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: матер. наук.- практ. конф. К., 2017. Вип. 17. С. 13 – 15.
21. Куліш Т.В. Основні підсумки вивчення рівнів вмісту та небезпеки забруднення водопровідної питної води токсичними хлорорганічними сполуками в Україні // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: матер. наук.- практ. конф. Київ, 2017. Вип. 17. С. 43 – 46.
22. Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболь В.А. Дослідження впливу окремих факторів на процес утворення летких та нелетких хлорорганічних сполук в питній воді // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: матер. наук.- практ. конф. К., 2016. Вип. 16. С. 178 – 180.
23. Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Липовецька О.Б. До проблеми вивчення летких та нелетких небезпечних хлорорганічних сполук, що утворюються в питній воді при хлоруванні // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: матер. наук.- практ. конф. К., 2016. Вип. 16. С. 180 – 183.
24. Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболь В.А. Утворення летких та нелетких хлорорганічних сполук при обробці питної води різними хлорокисниками // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: матер. наук. - практ. конф. К., 2016. Вип. 16. С. 183 – 186.

АНОТАЦІЯ

Куліш Т.В. Порівняльна гігієнічна оцінка небезпеки летких та нелетких хлорорганічних сполук, що утворюються при хлоруванні питної води, та ризики для здоров'я населення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук за спеціальністю 14.02.01 – «гігієна та професійна патологія» (біологічні науки) – ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України», Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню актуальної проблеми – науковому обґрунтуванню, на підставі комплексних еколого-гігієнічних та медико-біологічних досліджень, рівнів вмісту та гігієнічної значущості забруднення

хлорованої питної води небезпечними леткими (ТГМ) та нелеткими (ГОК) хлорорганічними сполуками.

В роботі вперше проведено моніторинг хлорованої питної води річкових водопроводів України на вміст нелетких ГОК та виконано порівняльну оцінку їх рівнів з рівнями летких ТГМ. Із 7-ми тригалогенметанів та 9-ти галогеноцтових кислот, що досліджувались у питній воді, визначено пріоритетні речовини обох класів.

Встановлено особливості та закономірності утворення ХОС на водопровідних станціях Дніпровського каскаду з урахуванням природних та технологічних чинників та досліджена поведінка цих речовин у водопровідних мережах.

В модельних дослідженнях дана порівняльна гігієнічна оцінка реакційної спроможності різних хлорвмісних агентів щодо утворення летких та нелетких ХОС, визначено умови та основні фактори, що впливають на процес їх утворення. Встановлено вплив ізольованої та комбінованої дії пріоритетних ТГМ (хлороформ) та ГОК (монохлороцтова кислота) з питною водою на теплокровний організм на підставі результатів хронічного санітарно-токсикологічного експерименту. Розраховано ймовірний канцерогенний ризик для здоров'я людини реальних рівнів хлороформу у питній воді. Обґрунтовано профілактичні заходи щодо попередження або мінімізації забруднення питної води ХОС.

Ключові слова: гігієна, питна вода, сполуки хлору, знезараження, водоочисні споруди, водопровідні мережі, хлорорганічні сполуки, тригалогенметани, галогеноцтові кислоти, хронічний санітарно-токсикологічний експеримент, канцерогенний ризик, профілактичні заходи.

АННОТАЦІЯ

Кулиш Т.В. Сравнительная гигиеническая оценка опасности летучих и нелетучих хлорорганических соединений, что образуются при хлорировании питьевой воды, и риски для здоровья населения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук по специальности 14.02.01 – «гигиена и профессиональная патология» - ГУ «Институт общественного здоровья имени А.Н. Марзеева НАМН Украины», Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена решению актуальной проблемы - научному обоснованию, на основании комплексных эколого-гигиенических и медико-биологических исследований, уровней содержания и гигиенической значимости загрязнения хлорированной питьевой воды опасными летучими (ТГМ) и нелетучими (ГУК) хлорорганическими соединениями.

В работе впервые проведен мониторинг хлорированной питьевой воды речных водопроводов Украины на содержание нелетучих ГОК и выполнено сравнительную оценку их уровней с уровнями летучих ТГМ. Из 7-ми тригалогенметанов и 9-ти галогенуксусных кислот, которые исследовались в воде, определены пріоритетные вещества обоих классов: хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан и монохлоруксусная и трихлоруксусная кислоты соответственно, с образованием основных их количеств на этапе первичного хлорирования. Доминирующие

количества принадлежат хлороформу, которые в зависимости от типа хлорокислителя и его доз, колеблются от нормативных значений (киевские водопроводы) до 2-3 ГДК (водопроводы г. Запорожья и г. Светловодска).

Установлены особенности и закономерности образования ХОС на водопроводных станциях Днепровского каскада с учетом природных и технологических факторов, исследовано поведение этих веществ в водопроводных сетях.

В модельных исследованиях дана сравнительная гигиеническая оценка реакционной способности различных хлорсодержащих агентов относительно образования летучих и нелетучих ХОС, определены условия и основные факторы, влияющие на процесс их образования. Оба класса ХОС по приоритетным веществам образуются одновременно; процесс образования подчиняется «дозо-временной» зависимости; уровни ГУК в воде на порядок меньше уровней ТГМ; в отличие от ТГМ (хлороформ), количество ГУК в воде значительно ниже установленных для них нормативов; процесс образования ТГМ и ГУК, при равных условиях хлорирования, происходит с разной эффективностью в соответствии с величиной окислительного потенциала хлорагентов. Кроме основных факторов (тип и доза хлорагента, концентрация органических веществ, экспозиция), что прямо пропорционально влияют на интенсивность образования летучих и нелетучих ХОС при хлорировании воды, значимую роль на этот процесс играют реакция рН водной среды и температура.

Установлено влияние изолированного и комбинированного действия приоритетных ТГМ (хлороформ) и ГУК (монохлоруксусная кислота) с питьевой водой на теплокровный организм на основании результатов хронического санитарно-токсикологического эксперимента.

Рассчитан вероятный канцерогенный риск для здоровья человека реальных уровней хлороформа в питьевой воде. Индивидуальный канцерогенный риск для населения г. Киева при потреблении воды со среднегодовым содержанием ХФ 24,8 мкг/дм³ составляет $3,3 \times 10^{-5}$, находится в пределах целевого риска и не требует дополнительных мер по его снижению. Для г. Кропивницкого (158,8 мкг/дм³) индивидуальный риск находится в диапазоне 1×10^{-4} - 1×10^{-3} , что неприемлемо для населения и требует разработки и проведения плановых оздоровительных мероприятий. Обоснованы профилактические мероприятия по предупреждению или минимизации загрязнения питьевой воды ХОС, сохранению здоровья населения.

Ключевые слова: гигиена, питьевая вода, соединения хлора, обеззараживание, водоочистные сооружения, водопроводные сети, хлорорганические соединения, тригалогенметаны, галогенуксусные кислоты, хронический санитарно-токсикологический эксперимент, канцерогенный риск, профилактические мероприятия.

ABSTRACT

Kulich T.V. Comparative hygienic assessment of hazardous effect of volatile and non-volatile chlororganic compounds, which are formed during the chlorination of the potable water, and risks for public health. - Manuscript.

Submitted to the SI “O.M. Marzeiev Institute for Public Health NAMSU” Ukraine, Kyiv, 2018 for the award of the degree of doctor of philosophy in biology on a speciality 14.02.01 – “hygiene and professional pathology” (biological sciences).

The topic of the thesis is dedicated to the ongoing problem-scientific substantiation of the content levels and hygienic significance of the pollution of the chlorinated potable water by hazardous volatile chlororganic compounds (THMs) and non-volatile (HAAs) chlororganic compounds on the basis of complex ecological hygienic and biomedical research.

This paper is the first to carry out the monitoring of non-volatile HAAs in chlorinated potable water from the river water supply of Ukraine and to make the comparative assessment of their levels with the levels of volatile THMs. The priority substances were chosen from the both classes of substances, studied in the potable water (7 trihalomethanes and 9 haloacetic acids).

The specificities and regularities of the AOX formation on the water supply stations of Dnieper cascade in view of natural and technological factors were determined and the behavior of these substances in water supply network was studied.

The comparative hygienic assessment of the reactive capacity of different chlorinated agents concerning the volatile and non-volatile AOX formation was made and the conditions and the main factors, which influence the process of their formation, were determined during the model studies. The influence of isolated and combined action of priority THM (chloroform) and HAAs (monochloroacetic acid) with the potable water on the warm-blooded organism was determined on the basis of the results of chronic sanitary-toxicological study. The probable carcinogenic risk for human health of the real levels of chloroform in the potable water was calculated. The preventive measures for the prevention or minimization of the potable water pollution with AOX were justified.

Key words: hygiene, potable water, chlorine compounds, disinfection, water treatment plants, water supply networks, chlororganic compounds, trihalomethanes and haloacetic acids, chronic sanitary-toxicological study, carcinogenic risk, preventive measures.