

Введение

Одним из самых замечательных и драгоценных ресурсов на нашей планете, несомненно, является естественный водный цикл, благословляемый и почитаемый во все века и признанный ныне регулятором различных энергетических процессов, важных для существования всего человечества*. Антропогенное загрязнение озер и морей началось еще в давние времена в Месопотамии и постоянно возрастало до настоящего времени, когда оно достигло планетарных масштабов. В прошлом это было в основном микробное загрязнение, но в последнее время индустриализация и интенсивное использование сельскохозяйственных химикатов привели к непредвиденному и прогрессирующему ухудшению качества вод, причем загрязнение иногда сохраняется на долгие годы уже после того как источник его был обнаружен и ликвидирован. Например, триазины (до недавнего времени широко и интенсивно используемые как гербициды при выращивании кукурузы) можно еще сегодня обнаружить в почве, в поверхностных и питьевых водах.

«Источники питьевой воды необходимо предварительно исследовать и убедиться в их пригодности... прежде чем начать пользоваться водой из ключей, бьющих на поверхности земли, понаблюдайте за местными жителями, и если они имеют крепкое телосложение, свежий цвет лица, твердую походку и ясные глаза, вода из этих ключей годна к употреблению. Если источник только что выкопали в земле, воду нужно собрать в коринфскую вазу или какой-нибудь другой сосуд из высококачественной бронзы и затем слить или прокипятить воду в бронзовом котелке и оставить на некоторое время и тоже слить. Если на поверхности бронзы не остается пятен, а на дне котелка песчинок или грязи, то воду можно считать хорошей». Рекомендации, приведенные в этой цитате, служили критериями пригодности воды для питья во времена Юлия Цезаря.

Водная среда, так же как и воздушная, загрязняется человеком. Это загрязнение нельзя объяснить только деятельностью промышленных предприятий, которые направляют свои выбросы в реки и океаны. Не менее интенсивно загрязняет природу и современное сельское хозяйство с его массовым содержанием скота, интенсивным внесением удобрений в почву и использованием средств защиты растений от вредителей; удоб-

* Человек за свою жизнь выпивает около 70 т воды.

рения и химические соединения попадают в грунтовые и поверхностные воды. Наконец, бытовые сбросы также вносят вклад в общее загрязнение вод.

В течение длительного времени бытовало мнение, что все вредные выбросы либо постепенно разрушаются в водах океана, либо оседают на дно. Впервые Тур Хейердал обратил внимание общественности на то, что во время его путешествия через Тихий океан на плоту «Кон-Тики» (1947 г.) повсюду по пути следования на поверхности воды приходилось видеть пятна нефти. Сегодня почти во всех районах мирового океана в результате аварий танкеров или неосмотрительного бурения нефтяных скважин можно обнаружить нефтяные загрязнения. Морские воды вблизи берегов загрязнены нитратами и фосфатами, что приводит к массовому росту водорослей и оскудению рыбных запасов, а также уменьшению концентрации кислорода в воде. Еще за десятилетия до появления видимых следов загрязнений в океанах вода во множестве рек была настолько загрязнена, что вымерли многие породы рыб.

Если судить по публикациям последних нескольких лет и перечню докладов, представляемых ежегодно на Питсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии в США, количество работ по определению загрязняющих веществ в воде неуклонно растет и существенно опережает число аналогичных публикаций по определению загрязнений воздуха, почвы, донных отложений, бытовых и промышленных отходов, растительности, биосред и других объектов. Очевидно это связано с важностью такого рода анализов для здоровья людей, особенно на фоне постоянно возрастающего загрязнения водных источников, в том числе и водопроводной воды.*

Растущая осведомленность имела следствием усиление обеспокоенности общества состоянием окружающей среды и, в особенности, качеством воды. Более столетия индустриальные районы, такие как Северная Америка, Западная Европа и Япония, успешно справлялись со значительными источниками микробиологического загрязнения, но позднее столкнулись с проблемами эвтрофикации, закисления и нитратного загрязнения. В последнее десятилетие было достигнуто единое мнение относительно опасности органических загрязнителей и тяжелых металлов, и многие крупные специалисты сейчас заняты решением данной проблемы.

Поэтому в некоторых странах составлены *списки приоритетных загрязнителей природной среды*, которые для различных матриц (воды, почвы, воздуха и др.) содержат примерно 100—150 наиболее опасных загрязнителей, постоянно встречающихся в объектах окружающей среды. Их определение необходимо для оценки качества воздуха и воды и степени загрязнения почвы (оценки экологической ситуации), а также для постоянного контроля загрязнителей при функционировании систем очистки и с целью выяснения динамики их роста (или снижения) и изу-

* Около 50% населения России вынуждено пить воду, не соответствующую гигиеническим требованиям по различным показателям.

чения возможных изменений (превращений) под действием различных факторов.

Такие списки есть в США в странах ЕС, но в России пока еще нет научно обоснованных (с точки зрения экологии, токсикологии, гигиены, клинической медицины и экоаналитики) перечней приоритетных загрязнителей для воды, воздуха или почвы, что затрудняет периодический рутинный контроль их содержания в различных природных средах.

Последнее обстоятельство осложняется еще и тем, что в России *идеология экологического химического анализа* по существу предполагает определение индивидуальных загрязнителей по индивидуальным методикам, что практически невыполнимо, так как таких методик (по количеству нормированных токсичных веществ в воздухе, воде, почве и биосредах) в России более 7000, и использование этого подхода представляется абсурдным. В самом деле, трудно представить, как будет действовать аналитик, определяя (например, в виде) по индивидуальной методике сначала бензол, затем толуол, ксилолы и т. д.

Такого рода анализы не имеют смысла, так как в воде (как и в других матрицах — воздухе, почве, донных осадках, твердых отходах и пр.) обычно присутствует целая группа органических загрязнителей одного класса: 20—30 алкилбензолов, столько же галогенуглеводородов и многих других органических соединений. В смеси загрязнителей из 100 и более компонентов невозможно за реальное время определить по индивидуальным методикам каждый из этих компонентов.

По этой причине зарубежные методики давно уже ориентированы на одновременное определение целых классов органических соединений с использованием традиционных для экоаналитики методов идентификации и количественного анализа (ГХ, ВЭЖХ, ГХ/МС, ВЭЖХ/МС, ГХ/ИК-Фурье и др.).

В отсутствие российских списков приоритетных загрязнителей можно, на наш взгляд, пользоваться аналогичными списками США и стран Европы (списки и методики ЕС, EPA, ASTM, NIOSH и OSHA*), тем более, что загрязнители воды практически одинаковы в различных странах, и их состав в основном определяется промышленными и коммунальными стоками [30].

В монографии мы постарались наиболее полно представить новые технологии анализа загрязненных вод (пробоподготовка и анализ), а также современные экоаналитические методики определения приоритетных загрязнителей воды — как официальные (стандартные), так и оригинальные методики, опубликованные в течение 2000—2008 гг.

Монография предназначена как для профессионалов, работающих в области аналитической химии, так и для аналитиков заводских и отраслевых лабораторий. Она может оказаться полезной студентам и аспиран-

* EPA — Агентство по охране окружающей среды (США); NIOSH — Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья (США); OSHA — Администрация (управление) профессиональной безопасности и здоровья (США); ASTM — Американское общество испытания материалов.

там химических, медицинских и экологических специальностей вузов, а также всем специалистам, соприкасающимся с вопросами охраны окружающей среды.

Авторы выражают благодарность за представленные материалы Г.Г. Васярову, В.А. Калинину, Н.К. Куцевой, Ю.М. Дедкову и фирме «Интерлаб» (США, Московское представительство).

Глава I

Приоритетные загрязнители воды

К приоритетным загрязнителям воды относятся многочисленные органические соединения (легколетучие и малолетучие), металлоорганические соединения, неорганические соли и тяжелые металлы. Загрязнители, которые необходимо контролировать в воде, определяются матрицей, т. е. типом воды. Основные типы вод перечислены в табл. I.1 и I.2.

Таблица I.1. Основные типы вод [1–3]

Тип воды	Характеристика матрицы
Питьевая	Центрального водоснабжения Нецентрального водоснабжения Расфасованная в емкости Минеральная
Природная	Поверхностные источники водоснабжения Подземные источники водоснабжения Водоёмы культурно-бытового назначения Водоёмы рыбохозяйственного назначения Морские воды Подземные воды Артезианские воды Дождевая вода
Сточные воды	Сбрасываемые в природные водоёмы Сбрасываемые с городскую канализацию Ливневые стоки
Вода в плавательных бассейнах	Водопроводная Хлорированная Озонированная

Основными загрязнителями водопроводной воды являются легколетучие хлоруглеводороды, образующиеся при хлорировании воды (в том числе и вторичные продукты хлорирования воды), в то время как в природные воды могут попадать различные органические соединения и тяжелые металлы* из антропогенных источников. Сточные воды содержат многочисленные загрязнители различной природы, состав которых зависит от технологии соответствующих производств. В воде плавательных бассейнов контролируют содержание хлора и вторичных продуктов хлорирования воды [4–10].

* Одна проржавевшая кадмиевая батарея может отравить 600 л воды.

1. Гигиенические нормативы

Контроль за содержанием в воде загрязняющих веществ предполагает его сравнение с гигиеническими нормативами, т. е. с ПДК, которые устанавливаются учреждениями Госсанэпиднадзора России. В России ПДК установлены для 2000 загрязняющих веществ в водных средах [1, 2]*. Основные гигиенические нормативы для различных типов вод представлены в табл. I.2.

Таблица I.2. Российские гигиенические нормативы для различных типов вод [11–29]

Термин	Определение	Требования к качеству (НД)
ТИП ВОДЫ	Совокупность характеристик воды, основанная на ее природе, свойствах и назначении, позволяющая определить методику анализа, нормативы, перечень контролируемых показателей и тариф на анализ каждого показателя	
ВОДА ПИТЬЕВАЯ	Вода, по качеству в естественном состоянии или после подготовки отвечающая гигиеническим нормативам и предназначенная для удовлетворения питьевых и бытовых потребностей человека либо для производства продукции, потребляемой человеком	ГОСТ 30813-2002
Вода питьевая централизованного водоснабжения	Питьевая вода, производимая и подаваемая центральными системами питьевого водоснабжения населенных мест (подземного, поверхностного и смешанного источников водоснабжения)	СанПиН 2.1.4.1074-01
Вода питьевая нецентрализованного водоснабжения	Питьевая вода подземных источников водоснабжения, добываемая при помощи водозаборных устройств без разводящей сети (колодцы, родники и т.п.)	СанПиН 2.1.4.1175-02
Вода питьевая, расфасованная в емкости	Питьевая вода, поставляемая потребителю в расфасованном виде. В зависимости от водоисточника: <ul style="list-style-type: none"> • артезианская, родниковая (ключевая), грунтовая — из подземного источника; • речная, озерная, ледниковая — из поверхностного водоисточника. В зависимости от способов водообработки: <ul style="list-style-type: none"> • очищенная или доочищенная из водопроводной сети; • кондиционированная (дополнительно обогащенная микро- и макроэлементами). В зависимости от дополнительных требований: <ul style="list-style-type: none"> • 1-й категории; • высшей категории 	СанПиН 2.1.4.1116-02

* Для атмосферного воздуха в России существует около 2000 ПДК и ОБУВ, для воздуха рабочей зоны — около 3000, а для почвы — около 200.

Табл. 1.2 (продолжение)

Термин	Определение	Требования к качеству (НД)
Вода питьевая минеральная	Воды с минерализацией не менее 1 г/л, или меньшей минерализации, содержащие биологически активные микроэлементы в количестве не ниже бальнеологических норм	ГОСТ 13273-88
ВОДА СТОЧНАЯ	Вода, образующаяся в процессе жизнедеятельности человека или в результате производственного процесса	
Вода сточная, сбрасываемая в природный водоем	Вода сточная, поступающая в реку, озеро или другой поверхностный водоем после очистных сооружений или без очистки	СанПиН 2.1.5.980-00, Перечень ПДК и ОБУВ по приказу № 96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству, Г.Н.2.1.5.689-98 и Г.Н.2.1.5.690-98 с дополнениями
Вода сточная, сбрасываемая в городскую канализацию	Вода сточная производственная, хозяйственно-бытовая или смешанная, поступающая в канализацию населенного пункта и на очистные сооружения	Правила приема сточных вод в ГК, СанПиН 2.1.5.980-00, Г.Н.2.1.5.689-98 и Г.Н.2.1.5.690-98 с дополнениями
Вода сточная ливневая	Вода, образовавшаяся в результате дождей или таяния снега (льда) и собирающаяся в систему ливневой канализации	Правила определения состава поверхностных сточных вод на территории промышленных предприятий (1992) и Перечень ПДК и ОБУВ по приказу № 96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству
ВОДА ПРОЧАЯ	Все воды, не относящиеся ни к одному из перечисленных выше типов или имеющие индивидуальные требования к качеству	
Вода дистиллированная	Вода очищенная, применяемая для лабораторных работ, которая должна отвечать по качеству требованиям ГОСТа на дистиллированную воду	ГОСТ 6709-72
Вода для аналитических исследований	Вода очищенная, применяемая для лабораторных работ, которая должна отвечать по качеству требованиям стандартов ИСО	ИСО 3696-87 (2 степени очистки)
Вода для приготовления лекарственных средств	Вода очищенная, применяемая для приготовления лекарственных средств	ФС 42-2619-89 ФС 42-2620-89 Приказ МЗ РФ № 309 от 21.10.97
Вода технологическая (техническая, промышленная)	Вода, используемая в производственном процессе и для технических нужд (вода для бетонов и растворов, ГОСТ 23732-79)	МУ 2.1.5.1183-03

Табл. 1.2 (окончание)

Термин	Определение	Требования к качеству (НД)
Вода плавательного бассейна	Вода плавательных бассейнов, в том числе открытых и с морской водой	СанПиН 2.1.2.1188-03
ВОДА ПРИРОДНАЯ	Вода естественного происхождения, кроме используемой для питьевых нужд без дополнительной обработки	
Вода подземного водоисточника	Вода подземная, используемая как исходная для централизованного водоснабжения и поступающая для дальнейшей водоподготовки на очистные сооружения, или другая, необработанная подземная вода, не предназначенная для питьевых нужд	СанПиН 2.1.4.1074-01 СанПиН 2.1.4.544-96 ГОСТ 2761-84
Вода поверхностного источника водоснабжения	Вода поверхностного водоема, используемая для централизованного питьевого водоснабжения	ГОСТ 2761-84 Г.Н.2.1.5.1315-03 Г.Н.2.1.5.1316-03 СанПиН 2.1.5.980-00
Вода водоема культурно-бытового назначения	Вода поверхностных водотоков и водоемов, используемая для культурно-бытовых целей, рекреации, спорта, а также находящихся в черте населенных пунктов	Г.Н.2.1.5.1315-03 Г.Н.2.1.5.1316-03 СанПиН 2.1.5.980-00
Вода водоема рыбохозяйственного назначения	Вода поверхностных водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение	Перечень ПДК и ОБУВ по приказу № 96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству
Вода морская	Вода, сосредоточенная в морях и океанах	ГОСТ Р 30813-2002 Перечень ПДК и ОБУВ по приказу № 96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству, СанПиН «Охрана прибрежных вод морей от загрязнения в местах использования населением»
Подземная вода	Вода, находящаяся в подземных водных объектах	ГОСТ Р 30813-2002
Артезианская вода	Напорная подземная вода, заключенная в глубоких водоносных пластах между водонепроницаемыми слоями	ГОСТ Р 30813-2002
Дождевая вода	Вода, образованная из атмосферных осадков, в которую еще не поступили растворимые вещества из поверхностного слоя земли	ГОСТ Р 30813-2002

Основным гигиеническим нормативом, лимитирующим содержание загрязняющих веществ в воде, является **предельно допустимая концентрация (ПДК)** [1–3].

ПДК — максимальная концентрация вещества в воде, которая при поступлении в организм в течение всей жизни не должна оказывать прямого или опосредованного влияния на здоровье населения в настоящем и последующих поколениях, в том числе в отдаленные сроки жизни, а также не ухудшать гигиенические условия водопользования.

Величины ПДК выражаются в мг вещества на 1 л воды (мг/л).

Ориентировочный допустимый уровень воздействия (ОДУ) химического вещества в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования — временный гигиенический норматив, который разрабатывается на основе расчетных и экспресс-экспериментальных методов прогноза токсичности.

ОДУ устанавливается на срок 3 года, по истечении которого он пересматривается или заменяется значением ПДК. Как и ПДК, величина ОДУ выражается в мг/л.

Кроме того, учреждениями Минздрава РФ нормировано содержание вредных веществ в питьевой воде, ПДК для которых несколько меньше, чем в случае поверхностных вод.

Для рыбохозяйственных водоемов существуют свои нормативы — ПДК и ОБУВ, которые разрабатываются под эгидой Госкомитета по рыболовству. Это ПДК вредных веществ в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей, ОБУВ ядохимикатов в воде рыбохозяйственных водоемов и ПДК пестицидов для воды рыбохозяйственных водоемов. В этих случаях требования к чистоте воды жестче и ПДК в 2–10 раз ниже, чем в случае поверхностных вод.

ПДК для различных типов вод (табл. I.1 и I.2) могут сильно различаться, как это видно из табл. I.3, в которой перечислены ПДК для тяжелых металлов и некоторых приоритетных органических загрязнителей воды.

Госсанэпиднадзор РФ предъявляет жесткие требования к качеству питьевой воды [11, 12, 14, 17–22], подземных [29] и поверхностных вод [14, 16], воде рыбохозяйственных водоемов [15] и плавательных бассейнов [28].

Первые попытки установить стандарты качества воды были предприняты в России в 1916 г. В 1937 г. был принят временный стандарт качества питьевой воды в г. Москве (контроль по 6 показателям)*.

Сейчас питьевая вода поступает в Москву из рек — Москвы и Волги (ежедневно 5 млн м³ воды). Московская водопроводная сеть протянулась на 10 000 км. Точки контроля питьевой воды расположены по всему пути воды от источников до города. В самой Москве ежедневно проводится контроль качества питьевой воды в 170 точках по 220 биологическим и 200 химическим показателям: содержание 28 тяжелых металлов, 14 хлорорганических соединений, 14 ПАУ, а также диоксинов, пестицидов, фенолов, хлорфенолов и др.

* В 1891–1898 гг. в гигиенической лаборатории Московского университета проверялось качество артезианской воды, поступающей из Мытищ в Москву.

За последние 10 лет в московской водопроводной воде не было превышения ПДК по тяжелым металлам, а из 31 пестицида (подлежащих обязательному контролю) не было обнаружено ни одного (средствами, имеющимися в распоряжении лабораторий МГУП «Мосводоканал»). Помимо лабораторных анализов в точках контроля качества водопроводной воды для аналогичных целей задействовано около 200 автоматических анализаторов (для определения остаточного алюминия, мутности, цветности, щелочности, общего количества органики и т. д.). Скоро в Москве будут введены в строй 7 автоматических станций контроля качества воды на водоисточниках (10 показателей). Вся полученная информация поступает в компьютер, что позволяет следить за ситуацией и влиять на нее в случае необходимости.

Таблица I.3. Предельно допустимые концентрации (мг/л)

Показатель	Питьевая вода		Природные воды		Сточные воды
	Централиз. водоснабж.	Бутилированная	Культ./быт	Рыб./хоз	
Алюминий	0,5	0,2	0,5	0,04	1
Барий	0,1	0,7	0,7	0,74	4
Ванадий	0,1	—	0,1	0,001	1,2
Железо	0,3	0,3	0,3	0,1	3
Кадмий	0,001	0,001	0,001	0,005	0,01
Кобальт	0,1	0,1	0,1	0,001	0,3
Литий	0,003	0,003	0,003	0,008	0,003
Марганец	0,1	0,05	0,1	0,01	2
Медь	1	1	1	0,001	0,5
Молибден	0,25	0,07	0,25	0,001	0,5
Мышьяк	0,05	0,001	0,01	0,05	0,05
Никель	0,1	0,02	0,02	0,01	0,5
Ртуть	0,0005	0,0005	0,0005	0,00001	0,005
Свинец	0,03	0,01	0,01	0,006	0,1
Селен	0,01	0,01	0,01	0,002	0,01
Стронций	7	7	7	0,4	2
Хром (3+)	0,5	—	0,5	0,07	1
Цинк	5	5	1	0,01	2
Хлориды	350	250	350	300	350
Сульфаты	500	250	500	100	500
Фосфаты	—	3,5	—	0,05–0,2 (Р)	3,5
Нитраты	45	20	45	40	45
Фториды	1,5	1,5	—	0,75	1,5
Иодиды	—	0,125	0,125	0,4	0,125
Бенз(а)пирен (мкг/л)	0,005	0,005	0,01	—	0,01
ССl ₄	0,006	0,002	0,002	Отсутств. (0,000014)	0,002
Нефтепродукты	0,1	0,05	0,3	0,05	4

Ожидается улучшение качества питьевой воды в Москве после замены жидкого хлора (которым хлорируется вода) на гипохлорит натрия. Аналогичного эффекта можно добиться и заменой хлорирования воды на ее озонирование (озонсорбцию). По этой технологии уже работает Рублевская водопроводная станция, обеспечивая воду на 1/4 потребностей Москвы. При преодолении экономических проблем озонирование можно использовать для обработки всей воды в городе.

2. Перечень приоритетных загрязнителей воды

Выше уже отмечалось (см. Введение), что в России пока нет списка приоритетных загрязнителей воды (а также воздуха и почвы), но необходимость составления таких документов постоянно подчеркивается специалистами в области экологии и экологического химического анализа: «Для обеспечения эффективного контроля за водными средами, обоснованного нормирования химических веществ в воде и правильного определения размеров платежей за пользование водными ресурсами и загрязнение природных водных объектов представляется необходимым создание единого в Российской Федерации по структуре и форме перечня нормируемых химических соединений в соответствии с международной практикой» [4].

Тем не менее этот вопрос пока находится на стадии разработки, и многие аналитики России в исследованиях в области экологической аналитической химии пользуются списком ЕС или США [5, 6].

В 1982 г. ЕС приняло список приоритетных загрязнителей воды (его иногда называют «черным списком»), случайно содержащий то же число соединений, что и аналогичный список Агентства по охране окружающей среды (ЕРА) США, насчитывающий 129 веществ. Позднее к нему было добавлено еще три вещества (табл. I.4). Как видно из табл. I.4, в список ЕС приоритетных загрязнителей входят летучие органические соединения (ЛОС) и органические соединения средней летучести (малолетучие соединения), основные классы которых перечислены в табл. III.2.

3. Определение приоритетных загрязнителей воды

В отличие от американского Агентства по охране окружающей среды Европейский Союз (ЕС) не регламентировал аналитические методы для определения опасных загрязнителей в различных природных средах, полагая, что для этих целей может быть использован любой подходящий метод [5]. ЕРА США, наоборот, разработало и внедрило в обязательную (на территории США) аналитическую практику сотни методик, в том числе для анализа питьевых, природных и сточных вод [7].

В СССР (позднее в России) было разработано множество хроматографических методов для определения в воде нескольких сотен опасных органических соединений, в число которых попадают и основные приоритетные загрязнители ЕС, перечисленные в табл. I.4. Однако за немногими исключениями (ЛОС, нефтепродукты, пестициды) российские методики предполагают, как уже отмечалось выше (см. Введение), определение лишь индивидуальных химических соединений, но не целых классов (групп, видов и т. п.), как аналогичные зарубежные методики.

[. . .]