



УДК 504.054

О.Р. Каратаев – кандидат технических наук, старший преподаватель
Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ХЛОРИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ

АННОТАЦИЯ

В данной статье сделан анализ литературных источников, подтверждающих негативное влияние хлороформа, находящегося в водной и воздушной среде закрытых помещений, на здоровье человека. Экспериментально определялась концентрация хлороформа, содержащегося в воде при растворении в ней химических реактивов на основе хлора: «Хлорификс» (Германия), стабилизирующий хлор СТХ-250 (Испания) и «Хлоритекс» (Россия), – часто применяемых для дезинфекции воды в плавательных бассейнах, с использованием индикаторных трубок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Плавательный бассейн, воздушная среда, хлороформ, индикаторные трубки, организм человека, заболевания, миграция, определение.

O.R. Karataev – candidate of technical sciences, senior lecturer
Kazan State Energy University (KSEU)

COMPARATIVE ASSESSMENT OF CHLORINATING PREPARATIONS USING IN PROCESSING OF SWIMMING POOLS WATER

ABSTRACT

In this article the analysis of literature sources was made, confirming the negative effect of chloroform existing in water and air of closed rooms on the human health. The concentration of chloroform in water was determined experimentally when the following chemicals on the basis of chlorine were dissolved in the water: “Chlorofix” (Germany), stabilizing chlorine STX-250 (Spain) and “Chloritex” (Russia); all are widely used for water disinfection in swimming pools along with display tubes.

KEYWORDS: Swimming-pool, air, chloroform, display tubes, human body, diseases, migration, determination.

Современный плавательный бассейн представляет собой сложную систему, включающую функционально связанные между собой строительные сооружения и технологические устройства. Надлежащее санитарно-гигиеническое состояние в плавательных бассейнах обуславливается эффективной работой системы технологического водоснабжения и водоотведения. Традиционная технология водоподготовки представляет собой совокупность двух основных процессов: удаление взвешенных частиц и обеззараживание [1].

Согласно литературным данным, в мире по-прежнему в 99 из 100 случаев для дезинфекции используют газообразный хлор или хлорсодержащие продукты, которые в большом ассортименте представлены потребителю.

При дезинфекции воды хлорирующими реагентами примеси органических веществ, постоянно присутствующих в воде плавательных бассейнов, реагируют с ними, в результате чего образуются хлорорганические соединения, многие из которых обладают более высокой токсичностью для организма

человека, чем газообразный хлор. Наиболее токсичными являются легколетучие хлорорганические соединения, которые попадают в организм человека через верхние дыхательные пути и оказывают негативное влияние на слизистую оболочку органов дыхания, глаза, кожу, изменяют вкус и запах воды, способствуют накоплению вредных примесей в воздушной среде плавательных бассейнов [2-4]. Кроме того, попадающие в воздушную среду химические соединения под действием различных факторов могут трансформироваться с образованием более токсичных соединений, что необходимо учитывать при оценке влияния загрязнения атмосферного воздуха помещений плавательного бассейна на состояние здоровья человека [5].

Плавательный бассейн, очевидно, можно рассматривать как систему парофазного распределения газ-жидкость, когда летучие вещества при определенных условиях могут находиться в термодинамическом равновесии с водной средой. Поэтому процесс извлечения из воды плавательных бассейнов летучих компонентов можно описать



различными уравнениями, которые основаны на термодинамическом условии существования различных фаз.

В соответствии с этими условиями наблюдается определенная взаимосвязь между концентрациями каждого из присутствующих компонентов в различных фазах гетерогенной системы, находящейся в равновесии. Условием этого равновесного состояния является равенство химических потенциалов каждого из i -го компонентов в каждой из j -равновесных фаз [6].

$$m_i^I = m_i^2 = m_i^3 = \dots = m_i^j \quad (1)$$

Между концентрациями каждого компонента в равновесных фазах I и II существует зависимость.

$$c_i^I = f_i^{I,II}(c_i^{II}) \quad (2)$$

Это приводит к тому, что, зная количественный состав одной фазы, можно определить состав другой.

Одним из основных представителей побочных продуктов дезинфекции является хлороформ, который встречается в воде наиболее часто и в более высоких концентрациях, чем остальные летучие хлорорганические соединения [7].

Установлено, что хлороформ может вызывать рак мочевого пузыря, толстой и прямой кишки, поджелудочной железы, головного мозга и др. [8-9]. При этом его содержание в воздушной среде плавательных бассейнов зависит от времени пребывания в них человека. Воздушная среда плавательных бассейнов содержит тем больше хлороформа, чем выше его концентрация в водной среде, больше температура воды и воздуха и степень перемешивания воды [10]. При контакте человека с водой хлороформ может поступать в организм через неповрежденную кожу. Кроме того, атмосферный воздух, загрязненный газообразным хлором и легкокипящими хлорорганическими соединениями, создает в помещениях плавательных бассейнов агрессивную среду, которая способствует коррозии металлической арматуры ограждающих конструкций. Это может привести к последующему их разрушению, что связано в первую очередь с тем, что газообразный хлор в атмосферном воздухе взаимодействует с парами воды с образованием соляной кислоты, которая проникает в микротрещины строительных конструкций, попадает к арматуре и вызывает её коррозию.

Содержание хлороформа в воздушной среде плавательных бассейнов зависит также от природы реагентов, которые применяют при дезинфекции водной среды.

Для дезинфекции воды плавательных бассейнов применяется достаточно большое количество химических реагентов, которые отличаются по своим эксплуатационным характеристикам и физико-химическим свойствам [11].

Нами были проведены сравнительные экспериментальные исследования трех хлорсодержащих препаратов, широко используемых для дезинфекции воды в плавательных бассейнах. К ним относятся: Хлорификс (Германия), стабилизирующий хлор СТХ-250 (Испания) и Хлоритекс (Россия). Концентрация свободного хлора во всех трех препаратах приблизительно поддерживалась на уровне 50-55 %. Как известно, в интервале рН от 3,5 до 5,5 все соединения активного хлора образуют хлорноватистую кислоту, а хлор выделяется в виде газа. Хлорамины относятся также к соединениям активного хлора. Хлорноватистая кислота обладает уникальной способностью к образованию метастабильных оксидантов, обладающих антимикробным действием.

Газообразный хлор в результате реакции с органическими примесными соединениями может выделяться в окружающую воздушную среду, особенно при изменении температуры. Для оценки этого влияния нами были проведены исследования по определению концентрации газообразного хлора, выделяемого из хлорирующих препаратов при различных температурах. С этой целью была сконструирована установка, которая работает на основе колористического метода анализа (рис. 1)

В емкость для твердофазной экстракции 2 помещали навеску исследуемого препарата, включали термостат 6 и при фиксированной температуре отбирали строго дозированный объем пробы воздуха через фильтр 1 с помощью сильфонного аспиратора АМ-5 4, прокачивая его через индикаторную трубку 5. Процессы, протекающие в индикаторной трубке, происходят на разделе фаз. Неподвижная твердая фаза состоит из зерен адсорбента, которые заполняют трубку. В индикаторной трубке «проявление» происходит в результате колористической реакции. Молекулы исследуемого компонента пробы, увлекаемые потоком воздуха, перемещаются на определенное расстояние по слою наполнителя. В результате этого процесса часть молекул исследуемого вещества адсорбируется и вступает в химическую реакцию с реагентом, нанесенным на твердый носитель. Несвязанные молекулы исследуемого вещества увлекаются потоком просасываемой пробы и вступают далее во взаимодействие со свежей поверхностью реагента, закрепленного на индикаторном порошке. Оптимальное значение расхода воздуха, приведенное к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$Q_{действ.}^{н.у.} = Q_{ном.}^{н.у.} / \sqrt{\frac{P_{ном.} \cdot (273 + t_{действ.})}{(273 + t_{ном.}) \cdot P_{действ.}}} = Q_{ном.}^{н.у.} \cdot k, \quad (3)$$

где $Q_{ном.}^{н.у.}$ – номинальный объемный расход воздуха, приведенный к нормальным условиям, л/мин;

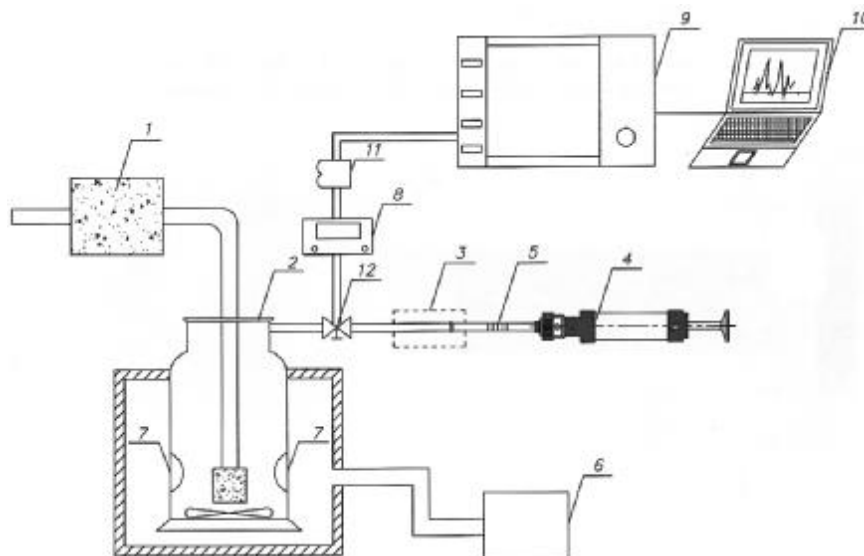


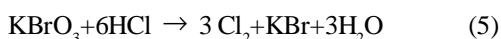
Рис. 1. Экспериментальная установка для определения содержания газообразного хлора и хлороформа в воздушной среде: 1 – фильтр; 2 – емкость для экстракции; 3 – переходник для подсоединения индикаторной трубки; 4 – насос-пробоотборник; 5 – индикаторная трубка; 6 – термостат; 7 – система аэрации; 8 – электрический аспиратор; 9 – хроматограф; 10 – компьютер; 11 – дозировочная петля; 12 – кран переключения

$Q_{действ.}^{н.у.}$ – действительный расход воздуха, приведенный к нормальным условиям, л/мин; $P_{действ.}$ – атмосферное давление в условиях измерения, мм.рт.ст.; $P_{ном.}$ – атмосферное давление 760 мм.рт.ст.; $t_{действ.}$ – температура пробы воздуха, град.С; $t_{ном.}$ – температура пробы воздуха 20°С при нормальных условиях; k – поправочный коэффициент на расход воздуха, приведенный к нормальным условиям.

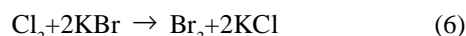
$$k = 1 / \sqrt{\frac{P_{ном.} \cdot (273 + t_{действ.})}{(273 + t_{ном.}) \cdot P_{действ.}}} \quad (4)$$

Длина изменившего окраску столбика будет зависеть как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузии газа через слой продуктов реакции к свежей поверхности реактива. Если внешняя диффузия газа к свежей поверхности индикаторного порошка преобладает над хемосорбцией, то с повышением концентрации газа возрастает только интенсивность окраски порошка.

Колористическая индикаторная трубка для измерения концентрации хлора отградуирована от 0,5 до 20 мг/м³ с погрешностью не более ±25%. Определению концентрации хлора не мешают: аммиак 0,9 мг/м³, ацетон до 5%, декан до 5%, диоксид азота до 90 мг/м³, диоксид серы до 130 мг/м³, оксид углерода до 630 мг/м³, толуола 10%. Значение ПДК_{воз} для хлора составляет 1,0 мг/м³. При определении концентрации хлора в индикаторных трубках происходит окислительно-восстановительная реакция с выделением галогенов. В результате данной реакции получается элементарный хлор:



Затем образуется элементарный бром:



Впоследствии бром реагирует с флуорисцеином с образованием окрашенного в ярко-розовый цвет озона. Индикационный эффект при определении хлора обусловлен образованием брома и бромированием флуорисцеина. Наличие сильных окислителей или восстановителей влияет на показания индикаторной трубки.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации выделившегося хлора из анализируемых препаратов от температуры:

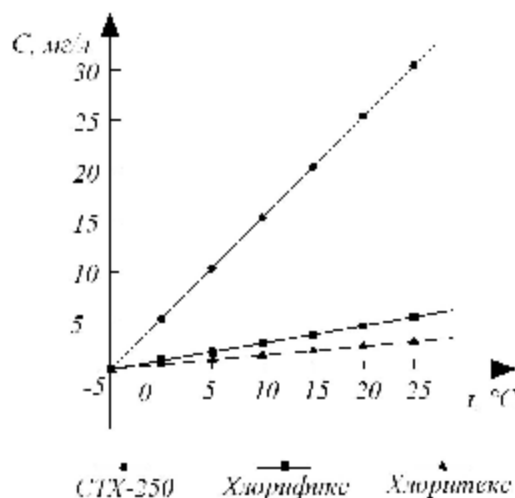


Рис. 2. Зависимость концентрации выделившегося из химических реагентов хлора от температуры эксперимента

Экспериментальные результаты определения хлороформа, мигрирующего из водных растворов хлорирующих реагентов

ХЛОРОФОРМ					
Хлорификс (Германия)		СТХ – 200 (Испания)		Хлоритекс (Россия)	
t, °С	C, мг/л	t, °С	C, мг/л	t, °С	C, мг/л
25	5	25	7	25	10
30	16	30	20	30	12
35	25	35	30	35	15
40	34	40	45	40	17
45	45	45	60	45	20

Как следует из рис. 2, при температуре -5°C выделения газообразного хлора не наблюдалось для всех исследуемых препаратов. Поэтому при этой температуре можно хранить и транспортировать эти реагенты без экологических и материальных потерь. Как видно из рисунка, наиболее сильное выделение в окружающую среду газообразного хлора наблюдается для препарата «СТХ-200», а более слабое – для «Хлоритекс» и «Хлорификс». При этом во всех случаях просматривается линейная зависимость выделения газообразного хлора от температуры. Очевидно, что наиболее предпочтительным химическим реагентом для обработки воды плавательных бассейнов будет «Хлоритекс», который отличается более слабым газовыделением в окружающую среду и поэтому оказывает меньшее влияние на организм человека.

В таблице приведены экспериментальные результаты определения концентрации хлороформа, содержащегося в воде при растворении в ней химических реактивов: Хлорификса (Германия), стабилизирующего хлора СТХ-250 (Испания) и Хлоритекса (Россия) – при различных температурах в интервале от 25 до 45°C . Как видно из таблицы, содержание хлороформа в воздушной среде существенно зависит от температуры практически для всех исследуемых соединений.

Для выявления характера этого влияния был построен график зависимости концентрации хлороформа, мигрирующего в воздушную среду от температуры (рис. 3).

Как видно из рисунка, для всех исследуемых соединений наблюдается линейная зависимость концентрации хлороформа в воздушной среде от температуры в области от 25 до 45°C . При температуре, равной 25°C , все экспериментальные точки группируются близко друг к другу в сравнительно узкой области, и при данной температуре концентрация хлороформа не превышает 10 мг/л. При повышении температуры до 45°C концентрация хлороформа существенно повышается, при этом в разной степени для всех исследуемых соединений. Наиболее

существенно повышается концентрация СТХ – 250 (Испания) и хлоритекс (Германия), когда она при $t = 45^{\circ}\text{C}$ достигает величины 60 мг/л. При этом во всех случаях наблюдается линейная зависимость концентрации от температуры, и она определяется природой изученных соединений и соответствует коэффициенту распределения хлороформа в системе жидкость – газ [5]. Во всех случаях достижение равновесия наступает через 20 минут после начала эксперимента.

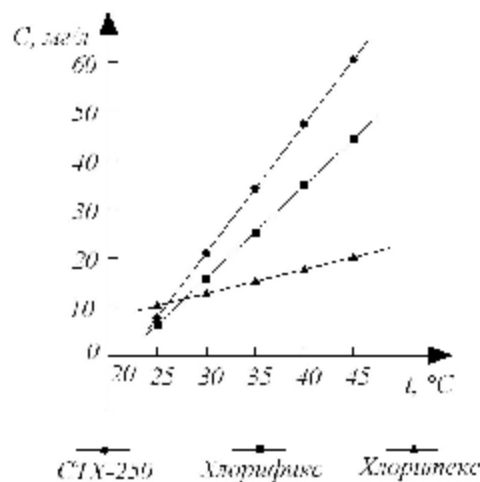


Рис. 3. Зависимость концентрации хлороформа, мигрирующего в воздушную среду с водной поверхности, от температуры

В соответствии с теорией парофазного анализа в системе водная – газовая фаза реализуется равновесное насыщение, когда концентрация компонента в экстрагируемом из водной фазы газе (хлороформ), выходящем из экспериментальной установки, связаны между собой простейшей зависимостью [11]

$$C_g = KC_o, \quad (7)$$

где C_g – концентрация хлороформа, выходящего из установки, C_o – концентрация хлороформа в водной



среде, K – коэффициент межфазного распределения хлороформа между газовой и жидкой фазами. В этом случае режим равновесного насыщения может быть выполнен при условии:

$$W_i / W_g > z + K, \quad (8)$$

где W_i и W_g – объемные скорости потока водной пробы и газа – экстрагента (воздуха) через экспериментальную установку, K – коэффициент распределения хлороформа в системе газовая – водная фаза, z – параметр, который учитывает размытие зоны выделяемого хлороформа в установке (численное значение этого параметра равняется приблизительно коэффициенту распределения между газовой и жидкой фазами).

При этом коэффициент межфазного распределения хлороформа в изученной системе можно определить в соответствии с работой [9]:

$$K = n_k / n_w, \quad (9)$$

где K – коэффициент межфазного распределения хлороформа между газовой и жидкой фазами, n_k и n_w – молярная доля при равновесии микроконцентрации хлороформа в газовой и водной фазах соответственно. При концентрировании хлороформа, при выполнении условия, когда $n_k \gg 1$ между коэффициентом распределения K_a , которая равна отношению равновесных концентраций компонентов в данной системе фаз, имеется соотношение:

$$K = K_w M_k (c_k M_w), \quad (10)$$

где c_w и c_k – плотность воды и концентрата соответственно; M_w и M_k – молекулярная масса воды и концентрата.

В этом случае необходимым условием является линейность изотермы распределения хлороформа между жидкой и газовой фазами.

Установлена линейная зависимость концентрации хлороформа, мигрирующего в воздушную среду из водных растворов хлорирующих реагентов. Показано, что при повышении температуры эксперимента содержание газообразного хлора и хлороформа в воздушной среде возрастает, что ухудшает экологическое состояние плавательного бассейна. Из исследуемых хлорирующих препаратов для обработки воды плавательных бассейнов можно рекомендовать «Хлоритекс» (Россия) и «Хлорификс» (Германия). При этом применение препарата Хлоритекс, изготовленного в России, более предпочтительно, так как он обладает наиболее низкой миграцией хлора в окружающую среду, что повышает экологическую безопасность при его использовании.

Литература

1. Каратаев О.Р., Волоцкой А.Д., Перикова Е.С. Плавательные бассейны. Проектирование, строительство, оборудование и эксплуатация // Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. – 132 с.
2. Гладков В.Н. Заболеваемость пловцов // Плавание. Информационный сборник, 1998, № 2.
3. Иксанова Т.И., Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Егорова Н.А., Красовский Г.Н., Николаев М.Г. Гигиеническая оценка комплексного действия хлороформа питьевой воды // «Гигиена и санитария», 2006, № 2. – С. 8-11.
4. Левандо В.А., Левандо А.М., Левандо Г.А. Некоторые особенности диагностики и лечения заболеваний верхних дыхательных путей и органов слуха у спортсменов водного спорта // Теор. и практ. физич. культуры, 1970, № 6. – С. 68-69.
5. Малышева А.Г. Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде // Гигиена и санитария, 1997, № 3. – С. 5-10.
6. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. – Л.: Химия, 1982. – 280 с.
7. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Ли Бухай. Определение бензола, толуола, хлороформа и тетрахлорида углерода в водных растворах методом хроматомембранного парофазного анализа с газоадсорбционным концентрированием // Ж. анал. Химии, 1998, т. 53, № 11. – С. 1174-1179.
8. Heildesheim M.E. Cantor K.P. Lynch C.F. et al. // Epidemiology, 1998, vol. 9, № 1. – P. 20-35.
9. Levesque V., Ayotte P., Lebbenc A. et al. // Environ Hith Perspect, 1994, vol. 102, № 12. – P. 1082-1087.
10. Дударев А.А., Крупкин Г.Я., Турубаров В.И., Бурцов С.И., Карцев В.В., Никитина В.Н., Дубейковского Л.С., Маркова О.Л. Комплексный подход к гигиенической оценке и управлению качеством воздушной среды современных офисных помещений // Журнал «Медицина труда и промышленная экология», 2004, № 1. – С. 37-40.
11. Харшат И.С. Обеззараживание воды в закрытых плавательных бассейнах электролитическими растворами меди, хлормедью и солями меди // Теория и практика физической культуры, 1958, т. XXI, вып. 12. – С. 940-944.