

УДК 628.113:628.1.033

Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
НА ОБРАЗОВАНИЕ ТРИГАЛОМЕТАНОВ ПРИ  
ПОДГОТОВКЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
samsoni@online.ua

*Исследован характер изменения содержания побочных продуктов обеззараживания в образцах из резервуара чистой воды Днепровской водопроводной станции в зависимости от концентрации общего органического углерода, ультрафиолетовой абсорбции (при  $\lambda = 254$  нм) и удельной ультрафиолетовой абсорбции. Установлено, что с учетом специфических особенностей состава днепровской воды в разные сезоны года наиболее целесообразно использовать концентрацию общего органического углерода в качестве потенциалоопределяющего показателя образования тригалометанов.*

**Ключевые слова:** днепровская вода, коагуляция, общий органический углерод, озонирование, тригалометаны.

**Введение.** Известно, что наличие природных органических соединений (ПОС) в поверхностных водах является основной причиной образования таких вторичных продуктов хлорирования (БПХ), как тригалометаны (ТГМ) при подготовке питьевой воды. Тригалометаны являются одними из наиболее широко распространенных вторичных продуктов, обнаруженных в хлорированной воде [1, 2]. Многие продукты хлорирования токсичны, и поэтому снижение их содержания для уменьшения рисков здоровью людей является актуальной проблемой.

Природные органические соединения в воде водоемов – это сложные смеси органических веществ, имеющих различные размеры, структуры и функциональные свойства. Вследствие сложности строения ПОС для характеристики их качественного и количественного составов исполь-

© Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина, 2016

зуют такие параметры, как содержание общего органического углерода (ООУ), ультрафиолетовая абсорбция при длине волны 254 нм ( $UV_{254}$ ) и удельная ультрафиолетовая абсорбция (SUVA) [3].

Среди этих параметров, по мнению авторов [4], SUVA – наиболее широко используемый показатель для характеристики ПОС и предположения потенциальной возможности образования вторичных продуктов хлорирования при подготовке питьевой воды. SUVA представляет собой среднюю абсорбируемость (при 254 нм) от всех органических молекул, что находятся в составе ООУ. Однако ароматические и гумусовые соединения проявляют большую абсорбируемость при 254 нм, чем алифатические и негумусовые соединения [5]. Следовательно, при помощи SUVA можно вычислить концентрацию ароматических и гумусовых фракций ПОС. Считается, что ароматические органические соединения являются основными прекурсорами образования тригалометанов, галоуксусных кислот и многих других вторичных продуктов хлорирования, так как они содержат значительные количества ароматических частей, которые имеют высокую реакционную способность к хлору и другим окислителям [6]. Таким образом, величина SUVA может быть использована как важный параметр для эмпирической модели предвидения образования тригалометанов при различных условиях. В работах [7,8] получена хорошая корреляция между образованием вторичных продуктов обеззараживания и SUVA.

Помимо параметра SUVA, для оценки вероятности образования ТГМ было предложено также использовать показатели ООУ и  $UV_{254}$  [9, 10].

Количественный и качественный составы природных органических соединений в поверхностных источниках существенно различаются в зависимости от происхождения ПОС и биохимических циклов в окружающей среде. Содержание ПОС в днепровской воде во много раз, а иногда и на порядок, превышает величину ООУ в источниках водоснабжения многих стран [11]. Указанные составы ПОС подвержены существенным сезонным колебаниям, что отражается на изменении их реакционной способности при подготовке воды и, соответственно, на потенциальной возможности образования вторичных продуктов обеззараживания.

Еще одной отличительной способностью воды Днепровского бассейна является наличие в составе гумусовых соединений фульвокислот (ФК), содержание которых примерно в 20 – 40 раз выше, чем гуминовых кислот; молекулярная масса ФК находится преимущественно в диапазоне 200 – 1000 Да [12]. В работе [13] было оценено

изменение характеристик ПОС в днепровской воде по сезонам года на основе таких параметров, как ООУ,  $UV_{254}$  и SUVA. Было показано, что величина SUVA в зависимости от сезона колеблется в интервале 3,0 – 4,0 дм<sup>3</sup>/(м·мг) и характеризует изменение содержания в воде соотношения ароматических, гидрофильных веществ, смеси гумусовых и негумусовых соединений [11]. Мониторинг образования вторичных продуктов хлорирования воды на станции водоподготовки показывает существенную зависимость образования тригалометанов от сезона, содержание которых (на примере хлороформа) может возрасти в летние месяцы до 100 – 250 мкг/дм<sup>3</sup> [14].

Как следует из вышеизложенного, при определенных условиях может наблюдаться корреляция между величинами ООУ,  $UV_{254}$ , SUVA и количеством образующихся ТГМ при хлорировании воды. Однако корреляции между изменением этих величин и количеством образующихся ТГМ не всегда подобны, так как в процессах водоподготовки (при коагуляции, преозонировании, прехлорировании) качественный состав ПОС, характеризующийся этими параметрами, может изменяться, а изменение SUVA не всегда сопровождается существенным изменением ООУ.

Для днепровской воды с ее специфическими особенностями (высокое содержание ПОС, преобладание в их составе фульвокислот и средние значения SUVA) сведения о влиянии параметров ООУ,  $UV_{254}$  и SUVA на количество образующихся продуктов хлорирования в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – изучение влияния параметров ООУ,  $UV_{254}$  и SUVA на количество образующихся вторичных продуктов хлорирования в различные сезоны года для оценки возможности использования этих параметров в качестве критериев предвидения образующихся ТГМ и последующей корректировки технологических параметров процессов водоподготовки на этой основе.

**Методика эксперимента.** В качестве объекта исследования была выбрана вода р. Днепр в районе водозабора Днепровской водопроводной станции в двух точках отбора проб: в ковше водозабора до прехлорирования воды и в резервуаре чистой воды (РЧВ) после коагуляции, отстаивания, фильтрования и постхлорирования.

Образцы воды были проанализированы на содержание растворенного органического углерода по параметрам ООУ,  $UV_{254}$ , SUVA и на содержание вторичных продуктов хлорирования в РЧВ. ООУ определяли методом каталитического сжигания при 800°С на при-

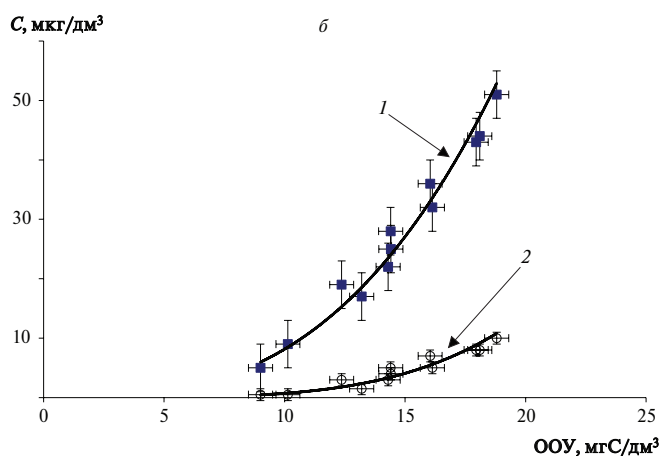
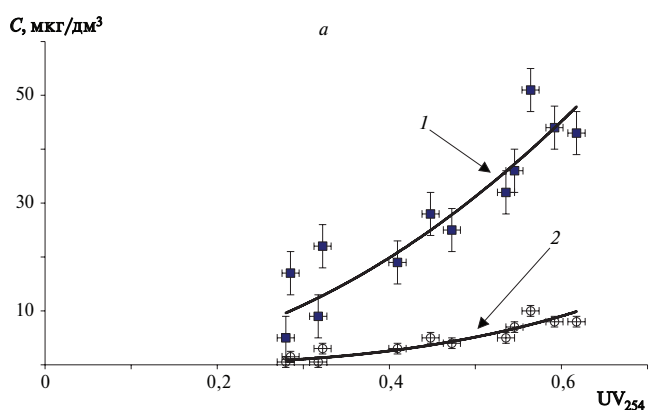
боре Shimadzu TOC-V CSN,  $UV_{254}$  – на двухлучевом спектрофотометре Unicо 4802 при длине волны  $\lambda = 254$  нм с использованием кварцевой кюветы с  $l = 1$  см. Величину SUVA ( $\text{дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ ) рассчитывали по формуле  $SUVA = (UV_{254} \cdot 100) / \text{ООУ}$ . Концентрации ТГМ (хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромоформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен) в воде определяли парофазным методом на газовом хроматографе Цвет-500 с электрозахватным детектором GC-TCD. Во всех исследуемых пробах наличие органических веществ, содержащих бром, не зафиксировано. Концентрация четыреххлористого углерода во всех образцах воды составляла  $< 1$  мкг/дм<sup>3</sup>. Поэтому наличие вторичных продуктов хлорирования в пробах воды отслеживали по концентрациям хлороформа и трихлорэтилена.

**Результаты и их обсуждение.** Для днепровской воды характерны средние значения величин SUVA и достаточно высокое содержание ООУ, что свидетельствует о наличии в воде как гидрофобных, так и гидрофильных соединений гумусового и негумусового характера.

При водоподготовке на Днепровской водопроводной станции используют коагулирование, отстаивание и фильтрование. Как видно из таблицы, наиболее высокая степень удаления ПОС наблюдается по параметру  $UV_{254}$ , что характеризует эффективное извлечение ароматических гидрофобных соединений, являющихся основными прекурсорами образования ТГМ. При этом степень снижения величины  $UV_{254}$  не всегда коррелирует со снижением SUVA и ООУ.

Зависимость изменения содержания хлороформа и трихлорэтилена в очищенной воде от концентрации ООУ и  $UV_{254}$  представлена на рисунке, *a*, *b*, где на точках кривых указаны диапазоны колебания этих величин в течение летних месяцев, поскольку для данного периода характерно наибольшее количество ПОС в воде.

Полученные зависимости могут быть описаны следующими степенными функциями:  $y = 0,009 \cdot x^{3,0}$  ( $R^2 = 0,97$ ) – зависимость концентрации хлороформа от содержания ООУ;  $y = 0,0005 \cdot x^{4,3}$  ( $R^2 = 0,92$ ) – зависимость концентрации трихлорэтилена от содержания ООУ;  $y = 127,3 \cdot a^{2,0}$  ( $R^2 = 0,76$ ) – зависимость концентрации хлороформа от величины  $UV_{254}$ ;  $y = 43,9 \cdot a^{3,1}$  ( $R^2 = 0,79$ ) – зависимость концентрации трихлорэтилена от  $UV_{254}$  ( $y$  – концентрация хлороформа в воде РЧВ, мкг/дм<sup>3</sup>;  $x$  – содержание ООУ в необработанной воде из ковша, мг С/дм<sup>3</sup>;  $a$  – исходная величина  $UV_{254}$ ).



*Зависимость концентрации хлороформа (1) и трихлорэтилена (2) в резервуаре чистой воды от величин  $UV_{254}$  (а) и  $OOУ$  (б) в исходной воде.*

Концентрации хлороформа и трихлорэтилена практически не коррелируют с показателем  $SUVA$ .

Отсутствие четкой корреляционной зависимости между  $UV_{254}$  и  $SUVA$  связано, вероятно, с тем, что в различные сезоны года изменяется соотношение гумусовых и негумусовых соединений с различным содержанием ароматических структур в составе ПОС (см. рисунок, а, б). Наиболее низкое содержание хлороформа наблюдалось в зимние месяцы (10 – 14 мкг/дм<sup>3</sup>), хотя степень удаления ПОС по показателям  $UV_{254}$  и  $SUVA$  составляла соответственно 59,2 – 68,0 и 29,7 – 39,0%. И это было ниже, чем в летние месяцы, что подтверждает предположение об изменении соотношения между различными фракциями ПОС при водоподготовке в разные сезоны года.

*Эффективность извлечения ПОС из днепровской воды в зависимости от сезона года*

Месяц	Степень извлечения, %		
	ООУ	UV <sub>254</sub>	SUVA
Январь	51,7	66,1	29,7
Февраль	50,0	68,0	36,0
Март	52,0	66,0	28,7
Апрель	43,1	64,8	38,2
Май	58,6	74,0	37,3
Июнь	47,9	69,2	41,0
Июль	48,6	64,3	30,5
Август	41,3	64,1	38,8
Сентябрь	36,1	52,0	24,8
Октябрь	32,5	58,4	26,6
Ноябрь	26,0	43,2	23,0
Декабрь	21,0	43,2	28,1

Несколько иная картина наблюдается при изменении концентраций вторичных продуктов хлорирования в РЧВ в зависимости от содержания ООУ в исходной воде. Концентрация образовавшихся хлорорганических веществ хорошо коррелирует с величиной ООУ ( $R^2 = 0,97$  – для хлороформа;  $R^2 = 0,92$  – для трихлорэтилена). Концентрация хлороформа варьирует в интервале 5 – 51, а трихлорэтилена – 3 – 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Максимальные величины были зафиксированы в летние месяцы при достаточно высокой степени снижения UV<sub>254</sub> и SUVA.

Таким образом, учитывая специфические особенности состава днепровской воды (преимущественное содержание фульвокислот с относительно низкой молекулярной массой, изменение соотношения гумусовых и негумусовых фракций и соединений ароматического характера по сезонам года), на наш взгляд, более целесообразно в качестве потенциалоопределяющего показателя образования ТГМ использовать содержание ООУ. Это, в свою очередь, определяет необходимость выяснить возможность интенсификации процессов подготовки воды для снижения концентрации ООУ перед постхлорированием. В [15] показано, что сочетание предварительного озонирования воды с последующей коагуляцией – отстаиванием – фильтрованием позволяет на 23 – 46% повысить степень удаления органических веществ и на 30 – 40% снизить расход коагулянта.

Кроме этого, можно ожидать уменьшения потенциала образования ТГМ вследствие снижения хлоропоглощаемости воды после озонирования. Так, предварительное озонирование воды дозами озона 3,3 – 5,7 мг/дм<sup>3</sup> в зимний период при выходной величине ХПК 17 мгО/ дм<sup>3</sup> приводило к снижению его хлоропоглощаемости на 43 – 60% и концентрации хлороформа на 27% [16]. Хлоропоглощаемость воды, которая прошла обработку озонем, коагулянтном и фильтрованием, снижалась на 49, а концентрация хлороформа – на 50 – 52%.

**Выводы.** Анализ влияния показателей качества днепровской воды на количество образующихся тригалометанов при подготовке питьевой воды свидетельствует, что для оценки концентраций образующихся ТГМ целесообразно использовать показатель содержания ООУ. Получены степенные зависимости концентрации хлороформа и трихлорэтилена в питьевой воде от концентрации ООУ в исходной сырой воде. Предложена возможность интенсификации коагуляции для повышения степени удаления ООУ при водоподготовке путем сочетания предварительного озонирования воды перед коагуляцией.

**Резюме.** Досліджено характер зміни вмісту побічних продуктів знезараження у зразках з резервуару чистої води Дніпровської водопровідної станції залежно від показників якості вихідної дніпровської води: вмісту загального органічного вуглецю, ультрафіолетової абсорбції при  $\lambda = 254$  нм і питомої ультрафіолетової абсорбції. Встановлено, що з урахуванням специфічних особливостей складу дніпровської води у різні сезони року найбільш доцільно використовувати концентрацію загального органічного вуглецю як потенціалвизначальний показник утворення тригалометанів.

*N.A. Klymenko, O.O. Samsoni-Todorova, L.A. Savchyna*

## THE INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC MATTER ON FORMATION OF TRIHALOMETHANES IN DRINKING WATER PREPARING

### Summary

To investigate the behavior of the content of disinfection by-products in the samples from the clean water reservoir of the Dnieper Waterworks, depending

on the quality indicators Dnieper water source: the content of total organic carbon, ultraviolet absorption at  $\lambda = 254$  nm and a specific ultraviolet absorption. It is established that, taking into account the specific characteristics of the composition of the Dnieper water in different seasons of the year, the most appropriate to use the concentration of total organic carbon as an indicator of potential-formation of trihalomethanes.

#### Список использованной литературы

- [1] *Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarina D.M.* // *Mutat. Res.* – 2007. – **636**. – P. 178 – 242.
- [2] *Abouleish M.J., Wells M.* // *Sci. Total Environ.* – 2015. – **521/522**. – P. 293 – 304.
- [3] *Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpaa M.* // *Chemosphere.* – 2011. – **83**. – P. 1431 – 1442.
- [4] *Guanghui Hua., Reckhow D.A., Abusallout I.* // *Ibid.* – 2015. – **130**. – P. 82 – 89.
- [5] *Weishaar J.I., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Farm M.S., Fuji R., Mopper K.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2003. – **37**, N 20. – P. 4702 – 4708.
- [6] *Chow A.T., Dahlgren R.A., Zhang Q., Wong P.K.* // *J. Water Supply Res. Technol. – Aqua.* – 2008. – **57**, N 7. – P. 471 – 480.
- [7] *Wong H., Mok K.M., Fan X.I.* // *Desalination.* – 2007. – **210**. – P. 44 – 51.
- [8] *Kitis M., Karanfil T., Wigton A., Kiduff J.E.* // *Water Res.* – 2002. – **36**, N 15. – P. 3834 – 3848.
- [9] *Platikanov S., Tauler R., Rodrigues P.M.S.M., Pereira D., Esteves da Silva I.C.G.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2010. – **17**, N 8. – P. 1389 – 1400.
- [10] *Rodrigues P.M.S.M., Esteves da Silva I.C.G., Antunes M.C.G.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – **595**, N 1/2. – P. 266 – 274.
- [11] *Klymenko N.A., Samsoni-Todorova E.A., Savchina L.A., Lavrenchuk I.N., Zasyad'ko T.N.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N 3. – P. 154 – 161.
- [12] *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.* // *Гидробиол. журн.* – 1995. – **31**, № 2. – С. 74 – 81.
- [13] *Klymenko N.A., Samsoni-Todorova E.A., Savchina L.A., Chekhovskaya T.P., Lavrenchuk I.N., Zasyad'ko T.N.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N 2. – P. 117 – 123.
- [14] *Пилипенко А.Т., Милюкин М.В., Тулюпа Ф.М.* // *Химия и технология воды.* – 1991. – **13**, № 9. – С. 805 – 843.
- [15] *Klymenko N.A., Samsoni-Todorova E.A., Savchina L.A.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2014. – **36**, N 5. – P. 230 – 236.
- [16] *Гончарук В.В., Клименко Н.А., Вакуленко В.Ф. и др.* // *Химия и технология воды.* – 1999. – **21**, № 2. – С. 173 – 184.

Поступила в редакцию 17.02.2016 г.