

УДК 628.162.8:541.144

М.В. Милокин, В.Ф. Вакуленко, В.В. Гончарук

СОСТАВ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ И O₃/УФ-ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

При анализе методом хромато-масс-спектрометрии проб природной воды Днепра и Десны до и после их обработки озоном, а также озоном и УФ-излучением совместно (O₃/УФ) идентифицированы формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, акролеин, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь (кротоновый альдегид), 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон. Проанализировано изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения. Показано, что O₃/УФ-обработка усиливает образование альдегидов в воде Днепра и снижает — в воде Десны. Основную проблему для изученных водоисточников создает формальдегид, поскольку его максимальные концентрации в 1.4—3.4 раза превышают предельно допустимую. Снижению концентрации карбонильных соединений в воде Днепра способствует двухстадийный процесс окисления (последовательно озоном и O₃/УФ).

Необходимость изучения влияния УФ-излучения на состав продуктов окисления органических примесей природных вод озоном обусловлена интенсивным внедрением O₃/УФ-обработки в практику водоподготовки.

Среди типичных продуктов озонолиза органических примесей природных вод наибольшую опасность представляют карбонильные соединения [1, 2]. Содержание ряда альдегидов и кетонов в питьевой воде регламентируется законодательно по санитарно-токсикологическому признаку [3]; ориентиром для других соединений являются их предельно допустимые концентрации (ПДК) в водоисточниках [4]. ПДК альдегидов и кетонов в питьевой воде составляют: формальдегида — 0.05, ацетальдегида — 0.2, бензальдегида — 0.003, пропаналя — 0.02, глутарового альдегида — 0.07, 2-бутенала — 0.3, ацетофенона — 0.1, 3-пентанона — 0.1, ацетона — 2.2 мг/дм³.

Основными карбонильными соединениями при озонировании природных вод являются формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и метилглиоксаль; значительно реже и в меньших концентрациях обнаруживают алифатические альдегиды C₄—C₁₀, бензальдегид, диметилглиоксаль и другие [5—8].

Образование альдегидов в процессе озонирования природных вод зависит от ряда факторов — состава природных органических примесей, содержания общего органического углерода (ООУ), применяемых доз озона, температуры, рН воды и

других [2, 5, 7, 8]. Согласно [1] концентрации карбонильных соединений при O₃/УФ-обработке модельных растворов гуминовой кислоты зависят от режима УФ-облучения.

Цель данной работы — исследование зависимости концентрации карбонильных соединений от дозы поглощенного озона, режима УФ-облучения и качества природных вод.

Изучен состав карбонильных соединений при обработке воды Днепра и Десны (табл. 1) озоном и озоном с УФ-излучением совместно, а также озоном и O₃/УФ последовательно. Природную воду предварительно фильтровали через бумажный фильтр.

Озонирование и O₃/УФ-обработку природных вод проводили на лабораторной установке по методике [1]. Методики контроля технологических параметров процесса окисления и качества очищенной воды изложены в работе [9]. Скорость подачи озона в первой и второй сериях опытов составляла соответственно 2.75 ± 0.05 и 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин); интенсивность УФ-облучения, создаваемая ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДРБ-8, равнялась 2.72 мДж/(см²·с).

Карбонильные соединения в природной воде до и после озонирования или O₃/УФ-обработки фиксировали в виде стабильных дериватов — 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ) и идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) [1, 10, 11].

Методом ГХ/МС при указанных способах обработки воды Днепра и Десны идентифициро-

Т а б л и ц а 1

Характеристика природной воды Днепра и Десны

Источник и дата отбора воды	T, °C	pH	Цветность, град	ООУ ₃ , мг/дм ³	ХПК	ПО*	Щелочность, мг-экв/дм ³
					мг О/дм ³		
Днепр (20.06.2000)	20	8.0	42	21.2	35	—	2.5
Днепр (04.07.2001)	23	8.3	41	17.9	31	15.8	2.75
Десна (04.07.2001)	23	8.3	30	14.7	26	13.0	3.7

* Перманганатная окисляемость.

ваны формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, акролеин, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь, 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон. Типичная масс-хроматограмма по полному ионному току (ПИС) концентрата микропримесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, образующихся при озонировании природных вод, приведена на рис. 1, а. На рис. 1, б представлены

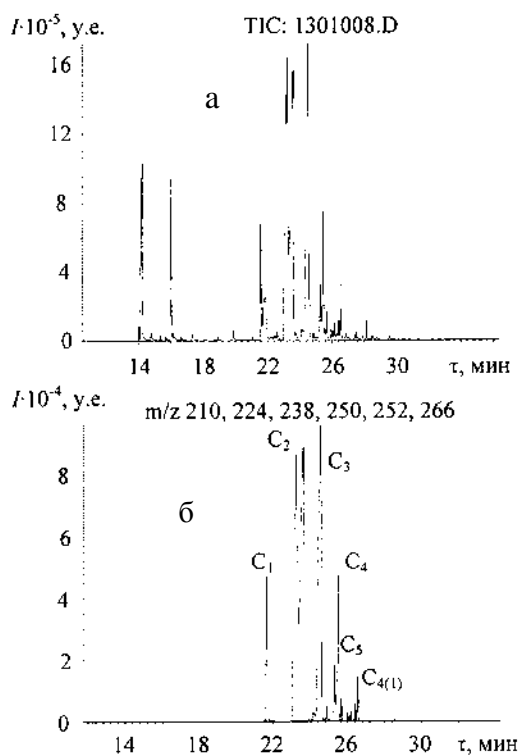


Рис. 1. Масс-хроматограмма по ПИС (а) и характеристическим ионам (б) концентрата микропримесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, образующихся при озонировании воды Днепра. Дата отбора — 20.06.2000, доза O_3 — 4.26 мг/дм^3 , время контакта — 3.5 мин, степень концентрирования — 40.

экстракты из ПИС, построенные по M^+ с m/z 210, 224, 238, 250, 252 и 266 для 2,4-ДНФГ карбонильных соединений следующих групп: C_1 — формальдегид; C_2 — ацетальдегид (*син*-, *анти*-изомеры); C_3 — пропаналь (*син*-изомер), ацетон, пропаналь (*анти*-изомер); C_4 — 2-метилпропаналь (*син*-изомер), 2-бутанон, 2-метилпропаналь (*анти*-изомер), бутаналь (*син*-, *анти*-изомеры); $C_{4(1)}$ — 2-бутеналь; C_5 — 3-метилбутаналь (*син*-, *анти*-изомеры), пентаналь (*син*-, *анти*-изомеры) и C_5 — кетоны.

Этим методом изучено изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропанала, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения исследуемых вод.

В первой серии опытов (июнь 2000 г.) образование карбонильных соединений при озонировании воды Днепра контролировали в широком интервале D_{O_3} ($2.1\text{--}35.7 \text{ мг/дм}^3$), вплоть до максимальной дозы, поглощаемой данной водой при скорости подачи O_3 $2.75 \pm 0.05 \text{ мг/(дм}^3 \cdot \text{мин)}$. Диапазон удельных доз озона, используемых в данном исследовании ($0.1\text{--}1.7 \text{ мг } O_3 \text{ на } 1 \text{ мг ООУ}$), соответствует диапазону, который реализуется в практике водоподготовки [7]. Эта проба воды Днепра отражает период наибольшего содержания органических соединений (табл. 1), включая экзометаболиты сине-зеленых водорослей и, возможно, примеси антропогенного характера, поскольку отобрана в черте Киева. Концентрация ацетальдегида (29.5 мкг/дм^3) и суммарное содержание карбонильных соединений (38.3 мкг/дм^3) в исходной воде — максимальные среди изученных образцов природной воды. Следует отметить, что концентрации формальдегида и ацетальдегида в воде Днепра подвержены значительным сезонным колебаниям — от 2—5 в холодное время года до 20—49 мкг/дм^3 летом [2]. В исходной воде Днепра и Десны, используемой в данном

исследовании, концентрация формальдегида и ацетальдегида находилась в интервалах соответственно 8.5—10.2 и 6.0—29.5 мкг/дм³.

При озонировании и O₃/УФ-обработке воды Днепра и Десны концентрации формальдегида и ацетальдегида повышались по сравнению с исходными в 3–20 раз. В озонированной воде Днепра в 2000 году максимальные концентрации ацетальдегида (~0.5 ПДК) и формальдегида (2.4 ПДК) наблюдались при D_{O₃} соответственно 13 и 18 мг/дм³, то есть превышающих диапазон, используемый при подготовке питьевой воды (рис. 2).

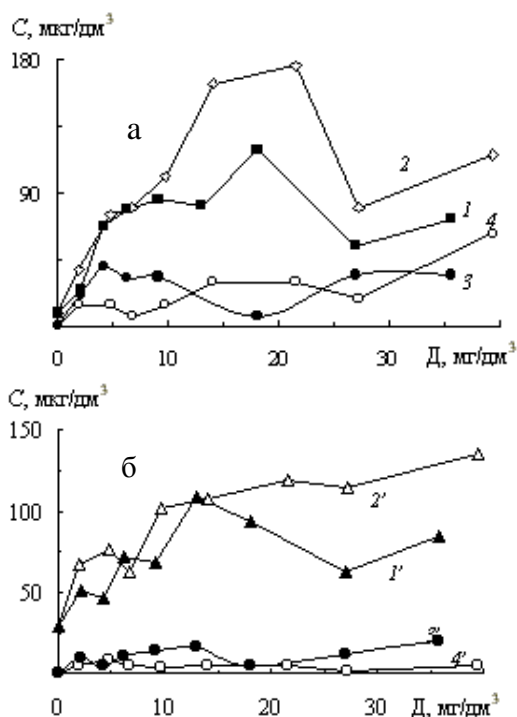


Рис. 2. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), кротонового альдегида (3, 4) (а), ацетальдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и O₃/УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Днепра. Скорость подачи O₃ — 2.75 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

Основную проблему для исследуемых вод создает формальдегид. В воде Днепра его концентрации не превышали ПДК лишь при дозах поглощенного озона ≤ 2 мг/дм³, то есть при соотношении D_{O₃}/ООУ₀ ~ 0.1—0.15 мг O₃/мг ООУ. На стадии обесцвечивания воды Днепра (D_{O₃} — 4–5 мг/дм³, то есть 0.2—0.3 мг O₃/мг ООУ), концентрация формальдегида достигала 1.4—1.6 ПДК, а максимальные его концентрации в озонированной воде Днепра соответствовали 2.0—2.4 ПДК.

При O₃/УФ-обработке воды Днепра в 2000

году концентрации альдегидов повышались по сравнению с озонированием, а концентрация ацетона снижалась (рис. 2, а, б). Концентрация формальдегида достигала максимальных значений (2.6—3.4 ПДК) в том же диапазоне D_{O₃}, что и при озонировании (рис. 2, а). В диапазоне D_{O₃} 4—10 мг/дм³ концентрация формальдегида при O₃/УФ-обработке возрастала на 10—20, а при более высоких D_{O₃} — на 50—100 %. Повышение концентрации ацетальдегида в воде Днепра после O₃/УФ-обработки варьировалось от 30 до 80 % по сравнению с озонированием равными D_{O₃}. Однако максимальная концентрация ацетальдегида в обработанной O₃/УФ воде Днепра (~0.7 ПДК) лишь незначительно превышала таковую в озонированной воде (рис. 2, б).

В отличие от остальных образцов природной воды при озонировании и O₃/УФ-обработке воды Днепра в 2000 году обнаружен 2-бутеналь (рис. 2, а). Его концентрация в воде Днепра после O₃/УФ-обработки не превышала уровень, свойственный озонированной воде и соответствовала 0.02—0.2 ПДК для питьевой воды.

Для второй серии опытов, проведенных в июле 2001 года, воду из Днепра и Десны отбирали в районе водозаборов Днепровской и Деснянской водопроводных станций (ВС) Киева (табл. 1). При ее озонировании и O₃/УФ-обработке дозы озона варьировали от 2.0 до 12.1 мг/дм³ (0.1—0.8 мг O₃/мг ООУ) при продолжительности обработки от 2.5 до 13 мин. Максимальная доза озона, поглощаемая водой Днепра и Десны в этот период, при используемом режиме озонирования (скорости подачи O₃ 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин)) составляла соответственно 21.9 и 16.8 мг/дм³.

В исходной воде Днепра в этот период обнаружены лишь формальдегид и ацетальдегид, при наименьшей среди изученных образцов природной воды суммарной концентрации карбонильных соединений (17.1 мкг/дм³). Концентрации формальдегида и ацетальдегида в озонированной воде Днепра (рис. 3, а) были несколько выше, чем в обозначенном диапазоне D_{O₃} в первой серии опытов, несмотря на меньшее содержание органических примесей (табл. 1).

Из определяемых карбонильных соединений (формальдегид, ацетальдегид, пропаналь и ацетон) концентрация формальдегида заметно (на 40—60 %) повышалась при O₃/УФ-обработке воды Днепра в 2001 году (рис. 3, а, б). Ее значения в обработанной озоном и O₃/УФ воде Днепра при указанных D_{O₃} соответствовали 1.2—2.6 ПДК. Концентрации пропанала и ацетона в озониро-

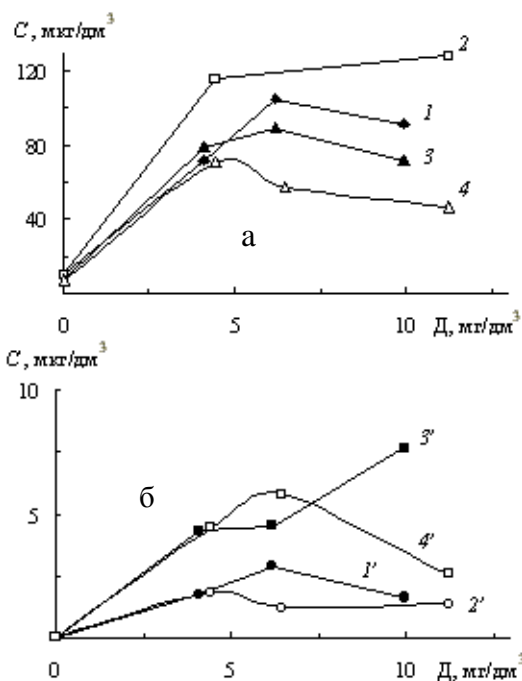


Рис. 3. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), ацетальдегида (3, 4) (а), пропионового альдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и O_3 /УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Днепра. Скорость подачи O_3 — 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

ванной и обработанной O_3 /УФ воде Днепра в этот период (рис. 3, б) были существенно меньшими, чем в 2000 году.

В целом одновременное использование озона и УФ-излучения способствует росту концентрации карбонильных соединений в воде Днепра. Суммарная концентрация карбонильных соединений C_1 — C_3 на стадии ее обесцвечивания в 2000 году на ~20—30, а при более высоких дозах — на 40—50 % выше, чем при озонировании (рис. 4, а), хотя в более узком интервале D_{O_3} в 2001 году суммарные концентрации карбонильных соединений C_1 — C_3 при обоих способах обработки воды Днепра практически не отличались (рис. 4, б).

Влияние двухстадийного процесса окисления (озонирование на первой и O_3 /УФ-обработка — на второй стадии) на концентрацию карбонильных соединений в этой воде показано в табл. 2. При первом режиме УФ-облучение ($\tau=5.75$ мин) применяли сразу после обесцвечивания воды озонном ($\tau=5.0$ мин), при втором — продолжительность стадий озонирования и O_3 /УФ-обработки была увеличена в 1.5 раза.

Также, как и при окислении модельных рас-

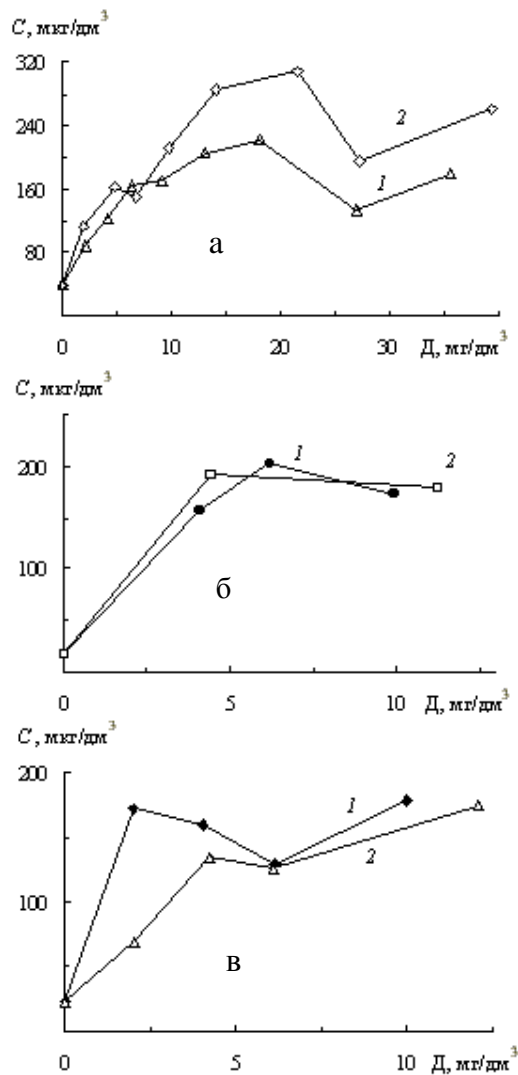


Рис. 4. Изменение суммарной концентрации карбонильных соединений C_1 — C_3 от дозы поглощенного озона при озонировании (1) и O_3 /УФ-обработке (2) воды Днепра в 2000 г. (а) и воды рек Днепра (б) и Десны (в) в 2001 г. Скорость подачи O_3 — 2.75 ± 0.05 (а) и 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин) (б, в).

творов гуминовой кислоты [1], двухстадийная обработка природной воды заметно снижает суммарную концентрацию карбонильных соединений по сравнению с озонированием или O_3 /УФ-обработкой и, в первую очередь, концентрацию наиболее жестко нормируемого среди основных продуктов соединения — формальдегида (табл. 2). При первом режиме двухстадийной обработки ($\tau=10.75$ мин, $D_{O_3}=14.6$ мг/дм³) концентрация формальдегида и ацетальдегида снижалась более, чем в 2 раза по сравнению с одностадийной O_3 /УФ-обработкой, а концентрация ацетона — в 1.5 раза по

Т а б л и ц а 2

Влияние режимов УФ-облучения на концентрацию карбонильных соединений в воде Днепра (2000 г.)

Режим обработки	τ	$\tau_{УФ}$	D_{O_3} , мг/дм ³	Δ ХПК, %	Концентрация, мкг/дм ³					
					мин	Формальдегид	Ацетальдегид	2-Бутеналь	Пропаналь	Ацетон
O ₃	10.75	0.0	13.0	20	81.0	108.4	<0.1	0	16.3	205.7
O ₃ /УФ	10.75	10.75	14.1	31	163.5	107.0	30.3	9.1	5.6	315.5
O ₃ +O ₃ /УФ	10.75	5.75	14.6	29	73.9	45.1	<0.1	0	8.4	127.4
O ₃	15.75	0.0	18.2	26	119.4	93.7	6.3	4.5	4.4	228.3
O ₃ /УФ	15.75	15.75	21.6	37	176.0	119.5	29.7	6.1	5.4	336.7
O ₃ +O ₃ /УФ	15.75	8.25	20.1	34	121.7	122.2	63.3	3.3	4.6	315.1

сравнению с озонированием.

Степень очистки воды Днепра по ХПК при двухстадийной обработке всего на 2—3 % ниже, чем после непрерывной O₃/УФ-обработки, но на 8—9 % выше, чем после озонирования (табл. 2).

В исходной воде Десны обнаружены формальдегид, ацетальдегид, пропаналь и ацетон соответственно в концентрации 9.8, 6.0, 1.7 и 4.8 мкг/дм³, причем уровень содержания последнего значительно выше, чем в исследованных пробах воды Днепра.

Влияние совместного действия озона и УФ-излучения на образование индивидуальных карбонильных соединений и суммарное их содержание отличается для природных вод Днепра и Десны.

В отличие от воды Днепра, в процессе окислительной обработки воды Десны концентрация ацетальдегида заметно превышала концентрацию формальдегида (рис. 5, а).

В озонированной воде Десны концентрация формальдегида соответствовала 0.8—1.6 ПДК и при D_{O_3} 2.0 мг/дм³ (0.14 мг O₃/мг ООУ) достигала 1.2 ПДК, хотя обесцвечивание данной воды

озоном требовало меньших D_{O_3} (≤ 1.5 мг/дм³). Максимальные концентрации ацетальдегида и ацетона в озонированной воде Десны отмечены при D_{O_3} 2.0 и 4.1 мг/дм³ (рис. 5, а, б).

Сочетание озонирования с УФ-облучением воды Десны не сопровождалось заметным повышением концентрации как основных индивидуальных карбонильных продуктов окисления (рис. 5), так и их суммарной концентрации (рис. 4, в). Наиболее важным с практической точки зрения является существенное (в 1.9—2.6 раза) снижение концентрации этих соединений при D_{O_3} 2.0—4.2 мг/дм³ в процессе O₃/УФ-обработки воды Десны, по сравнению с озонированием (рис. 5, а, б). Следовательно, O₃/УФ-обработка воды указанного источника может быть рекомендована для снижения концентрации карбонильных соединений, наряду с уменьшением суммарной концентрации органических примесей [9].

Обобщение результатов исследований, выполненных на ряде промышленных ВС и пилотных установок в США, использующих различные источники воды и дозы озона, показало [7], что вы-

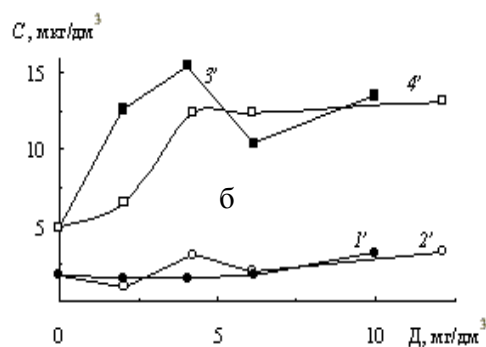
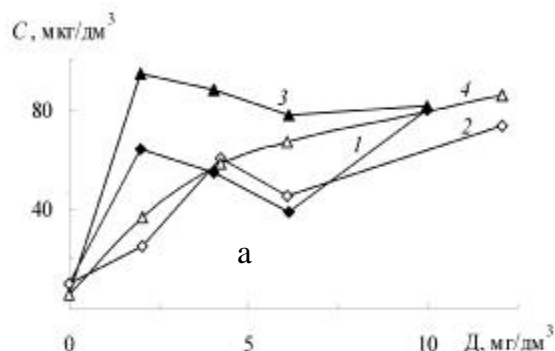


Рис. 5. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), ацетальдегида (3, 4) (а), пропионового альдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и O₃/УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Десны. Скорость подачи O₃ — 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

Т а б л и ц а 3

Выход карбонильных соединений (в расчете на 1 мг ООУ и 1 мг/дм³ поглощенного О₃) при озонировании и О₃/УФ-обработке природных вод Днепра и Десны

Источник воды (период)	Режим обработки	D _{О₃} /ООУ, мг/мг	C/ООУ ₀ , мкг/мг			C/D _{О₃} , мкг/мг О ₃			
			Формальдегид	Ацетальдегид	Соединения C ₁ —C ₃ суммарно	Формальдегид	Ацетальдегид	Соединения C ₁ —C ₃ суммарно	
Днепр (2000 г.)	—	0.0	0.4	1.4	1.8	0.0	0.0	0.0	
		О ₃	0.1	0.7	1.0	2.3	7.4	10.2	23.7
			0.2	2.8	0.8	4.0	14.0	4.1	19.8
			0.3	3.3	2.0	6.0	11.2	6.8	20.3
			0.6	3.4	3.7	7.9	5.6	6.1	12.9
	1.3		2.2	1.6	4.5	1.7	1.3	3.5	
	О ₃ /УФ	0.1	1.4	1.8	3.5	14.4	18.7	37.1	
		0.2	3.2	2.2	5.9	14.2	9.8	26.1	
		0.3	3.3	1.5	5.3	10.6	4.9	16.7	
		0.7	7.3	3.7	11.7	11.0	5.5	17.5	
		1.3	3.4	4.0	7.4	2.6	3.1	5.8	
		О ₃ +О ₃ /УФ	0.7	3.1	0.7	4.2	4.5	1.1	6.1
—			0.0	0.6	0.4	1.0	0.0	0.0	
Днепр (2001 г.)	О ₃	0.2	3.4	4.0	7.8	15.0	17.5	34.0	
		0.6	4.6	3.6	8.7	8.2	6.5	15.6	
	О ₃ /УФ	0.2	5.9	3.6	9.8	23.6	14.3	39.4	
		0.6	6.6	2.2	9.0	10.5	3.5	14.3	
		—	0.0	0.7	0.4	1.5	0.0	0.0	
Десна (2001 г.)	О ₃	0.1	3.7	6.0	10.2	27.0	44.2	75.0	
		0.3	3.1	5.5	9.3	11.1	20.1	33.8	
		0.7	4.8	5.1	10.7	7.1	7.6	15.6	
	О ₃ /УФ	0.1	1.0	2.1	3.2	7.5	15.0	23.0	
		0.3	3.5	3.6	7.6	12.0	12.4	26.4	
		0.8	4.3	5.4	10.4	5.3	6.6	12.6	

ходы формальдегида и четырех основных альдегидов (формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, метилглиоксаль) суммарно при озонировании природных вод изменялись в диапазоне соответственно 1.1—13.0 и 4.9—30.0 мкг в расчете на один миллиграмм ООУ. Среднестатистический выход равнялся приблизительно 12 мкг четырех основных альдегидов суммарно, включая 5 мкг формальдегида.

Максимальные выходы формальдегида, ацетальдегида, ацетона и карбонильных соединений C₁—C₃ суммарно (соответственно 7.9, 6.0, 0.9, 12.7 мкг на один мг ООУ) при озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра и Десны (табл. 3) находятся в приведенном диапазоне значений, характерном для питьевой воды [7]. В диапазоне D_{О₃} 2—12 мг/дм³ (0.1—0.8 мг О₃/мг ООУ) выходы формальдегида, ацетальдегида и суммарный выход карбонильных соединений C₁—C₃ на один

миллиграмм ООУ при озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра (соответственно 1—7, 1—4 и 2—12 мкг) и Десны (соответственно 1—5, 2—6 и 3—11 мкг) практически не превышают среднестатистические выходы формальдегида и четырех основных альдегидов суммарно при подготовке питьевой воды из других источников [7]. Выход ацетона приблизительно на порядок ниже — 0.1—0.7 мкг/мг ООУ.

Выход основных карбонильных продуктов озонирования и О₃/УФ-обработки воды Днепра и Десны в расчете на 1 мг/дм³ поглощенного озона (табл. 3), как правило, ближе к верхней границе диапазона значений, характерного для питьевой воды (1.2—18.0 и 6—42 мкг/мг О₃ соответственно для формальдегида и четырех основных альдегидов суммарно) [7]. Однако следует обратить внимание на тот факт, что значения этого параметра при наименьших D_{О₃} (2—4 мг/дм³) ча-

сто были в 1.5—2.5 раза выше, чем при более высоких (табл. 3). Указанные различия отчетливо проявились для ацетальдегида и суммарной концентрации карбонильных соединений $C_1—C_3$ при $O_3/УФ$ -обработке воды Днепра в июне 2000 г., а также для всех основных карбонильных соединений — при обоих режимах окислительной обработки воды Днепра и озонирования воды Десны в июле 2001 года (табл. 3).

Анализ полученных данных позволяет предположить, что источниками карбонильных соединений в природной воде являются органические примеси различной структуры. Интенсивное образование альдегидов при низких D_{O_3} связано, вероятно, с разложением легкоокисляемых соединений, содержащихся в природной воде. К таким примесям следует отнести амины, непредельные карбоновые кислоты, аминокислоты, а также природные полифенольные соединения (флавоны, флавононы, флавоноиды, антоцианы и др.). Появление пропаналя и 2-бутенала при озонировании изученных вод может быть вызвано присутствием непредельных соединений, например, высших карбоновых кислот ($C_{16}—C_{18}$), содержащих 2–3 двойные связи. При более высоких D_{O_3} образование альдегидов связано с глубокой деструкцией гуминовых и фульвокислот. Из-за близкой их природы диапазон выхода альдегидов в расчете на 1 мг поглощенного O_3 , полученный для различных источников, значительно сужается.

В образцах природной воды, используемых в данном исследовании, доля легкоокисляемых соединений составляла примерно половину (ПО/ХПК ~0.5) (табл. 1). При озонировании воды Днепра такого качества (ПО/ХПК~0.6) концентрация формальдегида существенно повышалась при $D_{O_3} > 3.5$ мг/дм³, а концентрация ацетальдегида при $D_{O_3} > 5$ мг/дм³ превышала ПДК даже в холодное время года ($T < 10$ °С) [2]. В то же время при озонировании воды Днепра в летнее время ($T \sim 20$ °С), характеризующейся высокой цветностью (86 град и ХПК (47 мг О/дм³), но низкой долей легкоокисляемых соединений (ПО/ХПК~0.1), концентрации формальдегида и ацетальдегида не превышали ПДК при D_{O_3} 8.1 мг/дм³ [2]. Более того, при озонировании этой воды дозами O_3 1—3 мг/дм³ концентрации альдегидов были близки к фоновым значениям, свойственным природной воде.

Таким образом, методом ГХ/МС при озонировании и $O_3/УФ$ -обработке природных вод Днепра и Десны идентифицировано 9 альдегидов и 6 кетонов. Показано, что УФ-облучение не влияет на качественный состав основных продуктов озон-

нолиза органических примесей исследуемых вод.

Основными карбонильными соединениями при обработке вод Днепра и Десны озоном и $O_3/УФ$ являются формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Их концентрации зависят от дозы поглощенного O_3 , режима УФ-облучения и качественного состава органических примесей природных вод.

Влияние совместного действия озона и УФ-излучения на образование индивидуальных карбонильных соединений и суммарное их содержание отличается для вод Днепра и Десны. Концентрации формальдегида и суммарная альдегидов и кетонов при $O_3/УФ$ -обработке воды Днепра увеличиваются соответственно в 1.3—2.0 и 1.3—1.5 раза. $O_3/УФ$ -обработка воды Десны продуцирует меньшие концентрации альдегидов и кетонов по сравнению с озонированием.

Среди идентифицированных альдегидов и кетонов лишь концентрация формальдегида превышает ПДК в 1.2—3.4 раза. Уровни концентрации других карбонильных соединений (ацетальдегид, пропаналь, 2-бутеналь, ацетон) колеблются в пределах от <0.01 до 0.7 ПДК.

Выходы альдегидов в расчете на один мг $OOУ$ или 1 мг/дм³ поглощенного озона в воде изученных нами источников и используемых в других странах согласуются удовлетворительно. Однако значительно более высокое, чем в зарубежных водоисточниках, содержание органических примесей в природных водах Днепра и Десны (13—20 мг/дм³ $OOУ$ летом) обуславливает высокие концентрации карбонильных соединений (соответственно 150—300 и 130—180 мкг/дм³) при их озонировании или $O_3/УФ$ -обработке. Получить безопасную питьевую воду за счет снижения дозы озона в процессе окислительной обработки воды такого качества не всегда возможно, поскольку самый высокий выход основных карбонильных соединений в расчете на 1 мг/дм³ поглощенного O_3 наблюдается при наименьших D_{O_3} (2—4 мг/дм³). Для повышения биологической стабильности питьевой воды озонирование и $O_3/УФ$ -обработку исследуемых вод необходимо сочетать с фильтрованием через биологически активный угольный фильтр, хотя бы в период максимального содержания органических примесей.

$O_3/УФ$ -обработка с непрерывным режимом УФ-облучения на стадии обесцвечивания воды Днепра нежелательна, поскольку увеличивает выход альдегидов по сравнению с озонированием. Целесообразнее использовать двухстадийный процесс — озонирование с последующей $O_3/УФ$ -обработкой, способствующий снижению суммарной

концентрации карбонильных соединений и формальдегида в частности.

РЕЗЮМЕ. Методом хромато-мас-спектрометрії при обробці води Дніпра і Десни озonom, а також озonom спільно з УФ-випромінюванням ($O_3/УФ$) ідентифіковані формальдегід, ацетальдегід, пропаналь, акролеїн, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь (кротоновий альдегід), 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон і 2-гексанон. Проаналізовано зміну концентрації формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналу, 2-бутеналу та ацетону в залежності від дози поглиненого озону і режиму УФ-опромінення. Показано, що $O_3/УФ$ -обробка підвищує концентрацію альдегідів у дніпровській воді і знижує — у деснянській. Основну проблему для вивчених джерел водопостачання створює формальдегід, оскільки його максимальні концентрації в 1.4—3.4 рази перевищують гранично допустиму. Зниженню концентрації карбонільних сполук у дніпровській воді сприяє двостадійний процес окиснення (послідовно озonom та $O_3/УФ$).

SUMMARY. Following carbonyl compounds have been identified in the course of oxidative treatment of natural waters from Dnieper and Desna rivers by chromatomass-spectrometry: formaldehyde, acetaldehyde, propanal, acrolein, 2-methylpropanal, butanal, crotonic aldehyde, 3-methylbutyraldehyde, pentanal, acetone, 2-butanone, 3-methyl-2-butanone, 3-pentanone, 2-pentanone, and 2-hexanone. Concentration changes of formaldehyde, acetaldehyde, propanal, 2-butenal and acetone have been studied depending on dose of ozone absorbed and UV irradiation mode. Simultaneous application of O_3 and UV irradiation may both enhance formation of aldehydes (Dnieper) and diminish their concentration (Desna) in comparison with

ozonation. Major problem for the waters studied is posed by formaldehyde, because its maximum concentrations exceed maximum permissible concentration by factor of 1.4—3.4. Concentration of carbonyl compounds in water from Dnieper may be reduced substantially using two-stage process — water ozonation followed by O_3/UV treatment.

1. Миллюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 102—107.
2. Миллюкин М.В., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Химия и технол. воды. -1999. -21, № 3. -С. 245—258.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
4. СанПиН № 4830-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. -М.: Минздрав СССР, 1988.
5. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V. // Environ. Sci. Technol. -1999. -33, № 19. -P. 3368—3377.
6. Glaze W.H., Koga M., Cancelli D. // Ibid. -1989. -23, № 7. -P. 838—847.
7. Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Sclimentti M.J. // J. Amer. Water Works Assoc. -1993. -85, № 5. -P. 72—85.
8. Miltner R.Y., Shukairy H.T., Summers R.S. // Ibid. -1992. -84, № 11. -P. 53—62.
9. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 1. -С. 34—49.
10. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 569—584.
11. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1999. -21, № 1. -С. 23—29.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 01.08.2005

УДК 543.422

К.С. Луговой, А.С. Алемасова

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОЧВАХ

Предложены химические модификаторы для прямого атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия непосредственно в твердых пробах почвы и обсужден механизм их действия. Разработана ускоренная и точная прямая атомно-абсорбционная методика определения свинца и кадмия в почвах на фоновом уровне. Время определения составляет 15 мин, величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 0.1.

Прямое атомно-абсорбционное определение пробоч почв, горных пород, геологических объектов с применением различных типов атомиза-

© К.С. Луговой, А.С. Алемасова, 2007