

УДК 628.146.16

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ ТРИГАЛОГЕНМЕТАНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ВОДООЧИСНИХ ПРИСТРОЇВ З РІЗНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ ОЧИСТКИ

Петренко Н.Ф., Василькевич М.О.

Український НДІ медицини транспорту МОЗ України, м. Одеса

Актуальність

Хлорування природної води приводить до забруднення питної води хлорорганічними сполуками (ХОС). За даними ВООЗ (2004 р.) [1] найбільш поширеними серед них є тригалогенметани (ТГМ), галогеноцтові кислоти, галогенацетонітрили, хлорфеноли, N-хлораміни, галогенфуранони, хлорпикрин та ін. Їх кількість може досягати декілька сотень, а концентрації у хлорованій питній воді можуть перевищувати гігієнічні нормативи у декілька разів.

Для більшості ХОС характерна токсичність та виражені кумулятивні властивості. Найбільш небезпечними серед них є хлороформ, тетрахлорвуглець, трихлоретилен, тетрахлоретан, тетрахлоретилен (перхлоретилен), дихлорметан, 1,2-дихлоретан, тощо. Деякі з них мають мутагенні властивості (тетрахлоретан, трихлоретилен, дибромхлорметан, тетрахлоретилен, 1,2-дихлоретан) [2].

Епідеміологічні дослідження свідчать про наявність прямого зв'язку між рівнем захворюваності на рак нирок, сечового міхура, кишківника та інших локалізацій з тривалим вживанням хлорованої питної води, яка містить ХОС і перш за все, хлороформ [3, 4].

Авторами [5] запропонована критеріальна шкала для безпосереднього визначення канцерогенного ризику для здоров'я населення вживання питної хлорованої води з високим вмістом хлороформу, виходячи із загальноприйнятої методики US EPA. Підраховано, що при вмісті

у воді хлороформа на рівні 120-180 мкг/дм³ (2-3 ГДК) ризик виникнення додаткових випадків онкозахворювань у людей є високим і становить $1,8-2,4 \times 10^{-4}$. Це означає, що за вживання протягом життя питної води із таким вмістом хлороформу можна очікувати 180-240 додаткових випадків захворювання на рак у когорті населення 1 млн.

Так як хлорування залишається провідним засобом знезаражування води, то проблема зниження концентрації хлорорганічних сполук у питній залишається актуальною.

Метою даного дослідження була гігієнічна оцінка технологій, яка застосовується у водоочисних пристроях колективного використання для додаткового очищення хлорованої питної води із водорозподільної мережі централізованого водопостачання.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктами досліджень були:

1. Питна вода з водорозподільної мережі централізованого водопостачання м. Одеса, яка досліджувалась на вміст ТГМ (хлороформ, тетрахлорвуглець, трихлоретилен).
2. Питна вода, яка очищена за допомогою водоочисних пристроїв (ВОП), технологія очищення яких включає:
 - "УДПВ-05" - механічне фільтрування, озонування, адсорбція на активованому вугіллі (АВ), озонування;
 - "Екософт – Ековатор" – механічне фільтрування, зворотно-осмотичне опріснення половини об'єму води, адсорбція

на АВ, УФ-знезаражування;

· “Екософт” (“Rain soft”) - механічне фільтрування, пом'якшення води за допомогою іонно-обмінних смол, адсорбція на АВ, УФ-знезаражування.

Очищена питна вода також досліджувалась на вміст ТГМ: хлороформ, тетрахлорвуглець, трихлоретилен.

Аналіз води на вміст ТГМ проводили методом газової хроматографії [6], статистичну обробку отриманих результатів проводили відповідно до [7]: визначали середньоарифметичні значення (М), середню помилку середньоарифметичного значення (m) та середнє квадратичне відхилення (σ).

Ефективність очищення води від ХОС за допомогою ВОП оцінювали за % видалення (ступінь очищення), який вичисляли за формулою:

$$\frac{C_{\text{водопр.}} - C_{\text{очищ.}}}{C_{\text{водопр.}}} \times 100\%, \text{ где}$$

$C_{\text{водопр.}}$, $C_{\text{очищ.}}$ — концентрації ХОС у водопровідній та очищеній воді.

Результати досліджень

Видалення хлорорганічних сполук, у тому числі тригалогенметанів (ТГМ) із питної води, є достатньо складною технологічною задачею, яка вирішується при додатковому очищенні води у локальних ВОП.

ВОП, які застосовуються для додаткової очистки хлорованої води та підготовки фасованої питної води із водопровідної (хлорованої) води, повинні, насамперед, видаляти із води ХОС, якщо не до рівнів чутливості методу визначення, то до гігієнічних нормативів їх вмісту. Особливо це стосується фасованої питної води, де нормативи вмісту ХОС більш жорсткі [8].

Основними методами очищення від ХОС, які застосовують у ВОП, є адсорбція на АВ, озонування, зворотний осмос та комбінація цих методів [9].

За період проведення досліджень середні концентрації ТГМ у воді з мережі

централізованого господарсько-питного водопостачання м.Одеси (n = 25) мали наступні значення:

- Хлороформ – $50,8 \pm 3,66$ мкг/дм³, $\sigma = \pm 18,6$ мкг/дм³ (ГДК = 60 мкг/дм³);
- Тетрахлорвуглець - $1,7 \pm 0,644$ мкг/дм³, $\sigma = \pm 2,23$ мкг/дм³ (ГДК=2 мкг/дм³);
- Трихлоретилен - $180 \pm 31,7$ мкг/дм³, $\sigma = \pm 159$ мкг/дм³ (ОДР = 60 мкг/дм³).

При дослідженні вмісту ТГМ у 25 зразках водопровідної води виявлено перевищення гігієнічних нормативів наступних речовин:

- Хлороформ – у 4 зразках (16,0%);
- Тетрахлорвуглець – у 7 зразках (28,0%);
- Трихлоретилен – у 18 зразках (72,0 %).

Слід зазначити, що у водопровідній воді м. Одеси серед ХОС переважає трихлоретилен, концентрація якого у 72 % досліджених зразків води перевищувала ОДР.

Результати визначення ТГМ у воді з мережі централізованого господарсько-питного водопостачання до та після очистки за допомогою ВОП: “УДПВ-05”, “Екософт - Ековатор”, “Екософт” (“Rain soft”) представлені у таблицях 1-3.

Ефективність очищення водопровідної води за допомогою ВОП “УДПВ-05”, де застосовується озонування та адсорбція на АВ, від ХОС складає (див. табл. 1):

- від хлороформу від 10% до 99,9%, середнє значення (n = 17) складає $60 \pm 7,77\%$, $\sigma = \pm 32\%$; процес десорбції хлороформу із АВ до очищеної води не спостерігався;
- від тетрахлорвуглецю від -120 % до 99,9 %, середнє значення (n = 8) $69,2 \pm 27,2\%$, $\sigma = \pm 77\%$; процес десорбції тетрахлорвуглецю із АВ до очищеної води спостерігався у 5,88 % досліджених зразків води; 9 зразків вихідної та очищеної води не містили ССl₄;

Таблица 1

Ефективність видалення ТГМ при очищенні водопровідної води за допомогою ВОП "УДПВ-05"

№ п/п	Найменування зразка води	Хлороформ, мкг/дм ³	Тетрахлор-вуглець, мкг/дм ³	Трихлор-етилен, мкг/дм ³
1.	Водопровідна вода	63	0,2	350
	Очищена вода	10	< 0,1	145
	% видалення	84,1	99,9	58,6
2	Водопровідна вода	52	< 0,1	340
	Очищена вода	10	< 0,1	147
	% видалення	80,8	-	56,8
3	Водопровідна вода	63	0,2	350
	Очищена вода	31	< 0,1	210
	% видалення	36,5	99,9	40
4	Водопровідна вода	63	0,2	350
	Очищена вода	50	< 0,1	310
	% видалення	20,6	99,9	11,4
5	Водопровідна вода	76	< 0,1	69
	Очищена вода	29	< 0,1	3,6
	% видалення	61,8	-	94,3
6	Водопровідна вода	76	< 0,1	69
	Очищена вода	63	0,12	74
	% видалення	17,1	-120	-7,2
7	Водопровідна вода	58	0,3	55
	Очищена вода	39	< 0,1	47,4
	% видалення	32,7	99,9	13,3
8	Водопровідна вода	71	< 0,1	68
	Очищена вода	< 5	< 0,1	9
	% видалення	99,9	-	86,8
9	Водопровідна вода	70	< 0,1	68
	Очищена вода	< 5	< 0,1	20
	% видалення	99,9	-	70,6
10	Водопровідна вода	30	< 0,1	60
	Очищена вода	27	< 0,1	54
	% видалення	10	-	10
11	Водопровідна вода	60	< 0,1	23
	Очищена вода	12	< 0,1	46
	% видалення	80	-	-100
12	Водопровідна вода	60	< 0,1	23
	Очищена вода	15	< 0,1	50
	% видалення	75	-	-117,4
13	Водопровідна вода	51	< 0,1	80
	Очищена вода	< 5	< 0,1	23
	% видалення	99,9	-	71,3
14	Водопровідна вода	24	< 0,1	66
	Очищена вода	12	< 0,1	6
	% видалення	50	-	90,9
15	Водопровідна вода	26	5	52
	Очищена вода	< 5	< 0,1	< 5
	% видалення	99,9	99,9	99,9
16	Водопровідна вода	25	2,3	76,7
	Очищена вода	16	< 0,1	56
	% видалення	36	99,9	26,9
17	Водопровідна вода	55	5,4	40
	Очищена вода	35	1,4	< 5
	% видалення	36,4	74,1	99,9
n		17	8	17
M ± m,		60 ± 7,77	69,2 ± 27,2	35,7 ± 15,6
± σ		32	77	64,4

Таблиця 2

Ефективність видалення ТГМ при очищенні води з водогінної мережі за допомогою ВОП "Екософт - Ековатор"

№ п/п	Найменування зразка води	Хлороформ, мкг/дм ³	Тетрахлорвуглець, мкг/дм ³	Трихлоретилен, мкг/дм ³
1	Водопровідна вода	53	0,2	350
	Очищена вода	7	< 0,1	80
	% видалення	86,8	99,9	77,1
2	Водопровідна вода	52	< 0,1	340
	Очищена вода	5	0,3	80
	% видалення	90,4	-200	76,5
3	Водопровідна вода	40	0,2	350
	Очищена вода	15	0,2	36
	% видалення	62,5	0	89,7
4	Водопровідна вода	60	0,4	430
	Очищена вода	5	0,2	77
	% видалення	91,7	50	82,1
5	Водопровідна вода	30	< 0,1	60
	Очищена вода	18	< 0,1	25
	% видалення	40	-	58,3
6	Водопровідна вода	23	< 0,1	53
	Очищена вода	26	< 0,1	14,6
	% видалення	-13	-	27,4
7	Водопровідна вода	60	< 0,1	23
	Очищена вода	< 5	4,7	10
	% видалення	99,9	-97,9	56,2
8	Водопровідна вода	51	< 0,1	80
	Очищена вода	10	0,6	< 5
	% видалення	80,4	-500	99,9
9	Водопровідна вода	23	< 0,1	63
	Очищена вода	< 5	< 0,1	15,6
	% видалення	99,9	-	75,2
10	Водопровідна вода	26	5	52
	Очищена вода	12,3	2,3	17,6
	% видалення	52,7	54	66,1
11	Водопровідна вода	55	5,4	48
	Очищена вода	5	< 0,1	40
	% видалення	90,9	99,9	16,7
n		11	n = 8,	n = 11,
M ± m,		71,1 ± 10,3	-61,8 ± 72,5	65,9 ± 7,61
± σ		34,1	205	25,2

від трихлоретилену від -117,4 % до 99,9 % середнє значення ($n = 17$) $35,7 \pm 15,6$ %, $\sigma = \pm 64,4$ %; процес десорбції трихлоретилену із АВ до очищеної води спостерігався у 17,65 % зразків очищеної води.

Ефективність очищення водопровідної води за допомогою ВОП "Екософт-

Ековатор", де застосовуються зворотно-осмотичне опріснення половини об'єму води та адсорбція на АВ, від ХОС складає (див. табл. 2):

від хлороформу від -13 % до 99,9 %, середнє значення ($n = 11$) складає $71,1 \pm 10,3$ %, $\sigma = \pm 34,1$ %; процес десорбції хлороформу із АВ до очи-

Таблиця 3

Ефективність видалення ТГМ при очищенні води з водогінної мережі за допомогою ВОП "Екософт"

№ п/п	Найменування зразка води	Хлороформ, мкг/дм ³	Тетрахлорвуглець, мкг/дм ³	Трихлоретилен, мкг/дм ³
1.	Водопровідна вода	56	0,25	380
	Очищена вода	2	< 0,1	30
	% видалення	96,4	99,9	92,1
2	Водопровідна вода	50	0,7	410
	Очищена вода	8	0,2	62
	% видалення	84	71,4	84,9
3	Водопровідна вода	58	0,3	55
	Очищена вода	9	5	5,6
	% видалення	84,4	-66,7	89,8
4	Водопровідна вода	70	< 0,1	68
	Очищена вода	75	< 0,1	141
	% видалення	-7,1	-	-107
5	Водопровідна вода	23	< 0,1	63
	Очищена вода	<5	< 0,1	5
	% видалення	99,9	-	92,1
6	Водопровідна вода	56	0,25	380
	Очищена вода	2	< 0,1	30
	% видалення	96,4	99,9	92,1
7	Водопровідна вода	76	< 0,1	69
	Очищена вода	44	< 0,1	< 5
	% видалення	42,1	-	99,9
8	Водопровідна вода	55	5,4	40
	Очищена вода	19	< 0,1	< 5
	% видалення	65,4	99,9	99,9
9	Водопровідна вода	63	0,2	350
	Очищена вода	20	< 0,1	200
	% видалення	68,2	99,9	42,8
10	Водопровідна вода	52	< 0,1	340
	Очищена вода	40	< 0,1	230
	% видалення	23,1	-	32,3
n		10	6	10
M ± m,		65,3 ± 11,3	67,4 ± 27,2	61,9 ± 20,2
± σ		35,6	66,7	63,9

мінних смол та адсорбція на АВ, складає:

- від хлороформу від -7,1 % до 99,9 %, середнє значення ($n = 10$) складає $65,3 \pm 11,3$ %, $\sigma = \pm 35,6$ %; процес десорбції хлороформу із АВ до води спостерігався у 10 % досліджених зразків води;

- від тетрахлорвуглецю від - 66,7 % до 99,9 %, середнє значення ($n = 6$) $67,4 \pm 27,2$ %, $\sigma = \pm 66,7$ %; процес десорбції тетрахлорвуглецю із АВ до води спостерігався у 10% досліджених зразків води;

- від трихлоретилену від -107 %, до 99,9 %, середнє значення (при $n = 10$) $61,9 \pm 20,2$ %, $\sigma = \pm 63,9$ %; процес десорбції трихлоретилену із АВ до очищеної води спостерігався у 10% досліджених зразків води.

щеної води спостерігався у 9,1 % досліджених зразків води;

- від тетрахлорвуглецю від -500 % до 99,9 %, середнє значення ($n = 8$) - $61,8 \pm 72,5$ %, $\sigma = \pm 205$ %; процес десорбції із АВ до очищеної води спостерігався у 27,3 % досліджених зразків води;
- від трихлоретилену від 16,7 % до 99,9 %, середнє значення ($n = 11$) $65,9 \pm 7,61$ %, $\sigma = \pm 25,2$ %; процес десорбції трихлоретилену із АВ до очищеної води не спостерігався.

Як видно із табл. 3, ефективність очищення води від ХОС за допомогою ВОП "Екософт", де застосовуються пом'якшення води за допомогою іонно-об-

Отримані результати свідчать, що ступені очищення водопровідної води від ХОС знаходяться у широкому інтервалі значень у межах одного ВОП, а процес очищення має рівновісний динамічний характер, незалежно від заявленого ресурсу ВОП.

ВОП, незалежно від технології очистки, мають близькі середні значення ступенів очищення водопровідної води від хлороформу, трихлоретилену, тетрахлорвуглецю (рис. 1), за виключенням ВОП «Екософт-Ековатор», в якій на період проведення досліджень переважали процеси десорбції тетрахлорвуглецю із АВ до очищеної води. Це свідчить про те, що методом очистки води від ХОС є пе-

реважно адсорбція на АВ.

В умовах проведення озонування води практично не відбувається окислення ХОС, по-перше, ці сполуки стійкі до окислення, по-друге, концентрації їх та озону у воді низькі; видалення летких ХОС відбувається в результаті барботування води озono-повітряною сумішшю.

Озонування води збільшує кількість функціональних кисеньвмісних груп на поверхні АВ, підвищує полярність АВ, внаслідок чого знижується адсорбція ХОС, які є неполярними речовинами. Крім того, на відмінну від кисеньвмісних сполук, які сорбуються на АВ, ХОС не підлягають біохімічному окисленню.

Процеси десорбції ХОС із АВ до очищеної води свідчать про те, що має місце фізична адсорбція, яка має низьку енергію зв'язку АВ-ХОС та завжди зворотна [9, 10].

Введення методу зворотного осмосу у технологію очищення води (ВОП "Екософт-Ековатор") не впливає суттєво на ефективність видалення ХОС.

Висновки

1. Виявлено перевищення гігієнічного нормативу ТГМ у водопровідній воді м. Одеси:
 - хлороформ – у 16,0 % зразків;
 - тетрахлорвуглець – у 28,0 % зразків;
 - трихлоретилен – у 72,0 % зразків.
2. При очищенні води за допомогою ВОП мають місце процеси десорбції ТГМ із активованого вугілля до очищеної води.

Це означає, по-перше, що ці пристрої не гарантують хімічну нешкідливість очищеної питної води по відношенню до

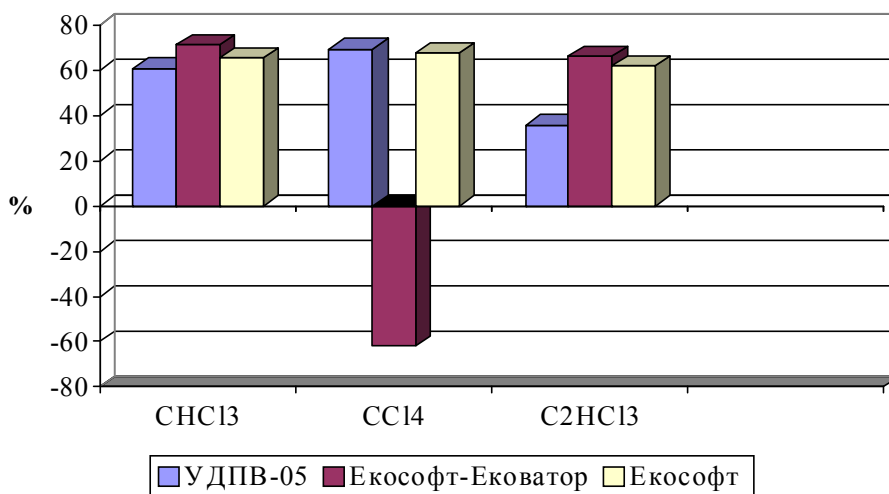


Рис. 1. Порівняльна ефективність видалення ТГМ із водопровідної води за допомогою ВОП.

ТГМ, по-друге, що необхідний систематичний контроль якості очищеної води за вмістом ТГМ.

Література

1. Guidelines for drinking water quality.- The 3rd ed.- Vol.1. Recommendations.-World Health Organisation. - Geneva. - 2004. – 495 p.
2. Munson A.E., Sain L.E., Sanders V.M. Toxicology of organic drinking water contaminants: trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane // Environ. Health Perspect. - 1982. - № 46. - P. 117-126.
3. Williamson L.J. Epidemiological studies on cancer and organig compounds in USA drinking waters //The Science of the Total Enviroment. - 1981. - № 18. - P. 187-203.
4. Дмитренко Е.А., Ермаченко А.Б., Копуль Ж.Л. Влияние хлорированной питьевой воды на заболеваемость населения болезнями органов пищеварения // Гігієна населених місць. - вип. № 52, с. 104-109, 2008.
5. Прокопов В.О., Чичковська Г.В. Хлороформ у хлорованій воді України та канцерогенний ризик для здоров'я населення від її споживання //Мат-ли науково-практ. конфер. IV Міжнарод.

- водного форуму «АКВА Україна-2006» - Київ, 2006. - С. 276-278.
6. ДСТУ ISO 10301: 2004 Якість води. Визначення високо летких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії.
 7. Минцер О.П., Угаров Б.Н., Власов В.В. Методы обработки медицинской информации: Учеб.пособие, 2-е изд., перераб. и доп. - К.: Вища школа, 1991. - 271 с.
 8. Державний гігієнічний норматив "Показники безпеки та якості фасованої питної води", затверджено Постановою МОЗ України № 12 від 04.09.08 р.
 9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды.- Ленинград: "Химия", 1982.- 168 с.
 10. Петренко Н.Ф., Винницкая Е.Л., Лагода О.В., Андрейцова Н.И., Дмитриева Т.Н. Мониторинг качества воды в локальных водоочистных установках // Актуальные проблемы транспортной медицины.-2006.- № 1(3).- С.74-78.

Резюме

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ ТРИГАЛОГЕНМЕТАНОВ С ПОМОЩЬЮ ВОДООЧИСТНЫХ УСТРОЙСТВ С РАЗНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ ОЧИСТКИ

Петренко Н.Ф., Василькевич М.А.

В статье приведены результаты загрязнения воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Одессы тригалогенметанами (ТГМ). Обработаны и представлены результаты мониторинга качества очищенной питьевой воды по отношению к ТГМ в водоочистных установках (ВОУ) с разными технологиями очистки.

Дана сравнительная оценка эффективности удаления из питьевой воды хло-

роформа, четыреххлористого углерода и трихлорэтилена в ВОУ, которые применяют адсорбцию на активных углях, озонирование, обратный осмос, УФ-обеззараживание, ионный обмен.

Акцентируется внимание, что локальные ВОУ, которые предназначены для дополнительной очистки хлорированной водопроводной воды, должны прежде всего эффективно удалять хлорорганические соединения.

Summary

RESEARCHES OF EFFICIENCY OF REMOVAL TRIHALOMETHANE BY MEANS OF WATER-PURIFYING DEVICES WITH DIFFERENT TECHNOLOGIES OF CLEARING

Petrenko N.F., Vasilkevich M.A.

In article results of pollution of water of the centralized drinking water supply of Odessa trihalomethane (THM) are resulted. Results of monitoring of quality of the cleared potable water in relation to THM in water-purifying devices (WPD) with different technologies of clearing are processed and presented. The comparative estimation of efficiency of removal from potable water of chloroform, four-chloride carbon and trichloroethylene in WPD which apply adsorption on active coals, ozonation, return osmos, UV - disinfecting, an ionic exchange is given.

The to a focus is brought, that local WPD which are intended for additional clearing the chlorinated water, should delete effectively first of all chlororganic substances.

*Впервые поступила в редакцию 22.12.2009 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*