

## ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ НІТРАТ-ІОНАМИ ТА СУЧАСНІ МЕТОДИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ

Марина Кравченко<sup>1</sup>, Леся Василенко<sup>2</sup>

Київський національний університет будівництва і архітектури  
31, пр. Повітрофлотський, м. Київ, Україна, 03037

<sup>1</sup>канд. техн. наук, marina-diek@ukr.net, orcid.org/0000-0003-0428-6440

<sup>2</sup>канд. техн. наук, lesya.kiev@ukr.net, orcid.org/0000-0003-4201-5481

DOI: 10.32347/2524-0021.2022.41.42-51

**Анотація.** В статті розглянуто різні нормативні документи, які регламентують вміст нітрат-іонів у питній воді, а також вплив нітратів на здоров'я та безпеку життєдіяльності людини. Наведено результати досліджень щодо забруднення нітрат-іонами джерел питного водопостачання у 5 регіонах України. Фізико-хімічний аналіз проводився для джерел води з колодязів сільської місцевості, межах міст та на прилеглих до міст територіях. Доведено актуальність проблеми забруднення води нітрат-іонами, що потребує пошуку, реалізації та вдосконалення методів очистки води від нітратів. Проведено порівняльний аналіз переваг, недоліків та особливостей використання різних методів видалення нітрат-іонів з питної води, в тому числі води з нецентралізованих джерел водопостачання. Для очищення води від нітрат-іонів застосовують біологічний, іонообмінний, адсорбційний, електрохімічний метод, а також баромембранні методи, зокрема метод зворотного осмосу. Досліджено закономірності процесу зворотного осмосу при видаленні нітрат-іонів з модельних розчинів та води з колодязів. Для експериментальних досліджень використовувались зворотноосмотичні мембрани виробництва США фірми Filmtec типу TW30-1812-50. В якості досліджуваної води використовували модельні розчини  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  та, безпосередньо, воду з нецентралізованих джерел водопостачання. За відомою методикою було визначено селективність мембрани та коефіцієнт відбору пермеату. Побудовано параметральні криві залежності селективності мембрани по відношенню до  $NO_3^-$  від зростання робочого тиску від 0,5 МПа до 1,9 МПа для модельних розчинів різної концентрації. Отримано залежності зміни концентрації нітрат-іонів води з колодязя та селективності ( $\phi$ , %) мембрани по відношенню до  $NO_3^-$  від робочого тиску. На підставі отриманих результатів досліджень зроблено висновок про високу ефективність очищення води від нітратів зворотним осмосом низького тиску (в діапазоні від 0,5 МПа до 1,9 МПа) та визначено параметри досліджуваного процесу, що дозволить досягати норм ГДК нітратів у питній воді.

**Ключові слова:** питна вода, нітрати, нітрат-іони, зворотний осмос, мембрана, селективність, залежність, робочий тиск.

### ВСТУП

Сьогодні проблема забруднення питної води нітрат-іонами стає все більш важливою та актуальною, особливо для споживачів колодязної води у сільській місцевості.

У поверхневі водні об'єкти нітрат-іони потрапляють з атмосферними опадами, з твердими відходами, з побутовими стічними водами та стічними водами від підприємств різних галузей промисловості, а також при внесенні мінеральних добрив.

Вміст нітрат-іонів у воді джерел централізованого питного водопостачання в Україні регламентується вимогами нормативних документів, зокрема [1] та не повинно перевищувати гранично-допустимої концентрації (ГДК)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$ . Для порівняння, ВООЗ регламентує вміст нітрат-іонів у питну воду на рівні нижче  $50 \text{ мг/дм}^3$ , а в США концентрація нітрат-іонів у питній воді не повинна перевищувати  $10 \text{ мг/дм}^3$  [2], у країнах ЄС –  $50 \text{ мг/дм}^3$ , у Данії регламентований рівень нітрат-іонів становить  $5,6 \text{ мг/дм}^3$ , у

Німеччині та Південній Африці – 4,4 мг/дм<sup>3</sup> [3].

Потрапляючи до організму людини в значних кількостях, нітрати можуть викликати набряк легенів, токсичний нефрит і гепатит. Небезпечні наслідки для людини викликають не самі нітрати, а їх метаболіти. При тривалому вживанні питної води та харчових продуктів, що містять значну кількість нітрат-іонів (23,7 – 100 мг/кг), підвищується метгемоглобін, погіршуються функції крові, особливо у дітей, різко підвищується ймовірність захворювання на метгемоглобінемію [4]. Під впливом деяких видів шлункових мікроорганізмів нітрати відновлюються до нітрит-іонів, які блокують утворення гемоглобіну тим, що, відновлюючись, переводять залізо з двовалентного до тривалентного стану [5]. Якщо до 60-х років головною небезпекою надлишку нітрат-іонів вважалася метгемоглобінемія, то зараз більшість дослідників виділяють виникнення та розвиток ракових захворювань, насамперед шлунково-кишкового тракту.

Проблема нітратного забруднення водних ресурсів, що використовуються для питних потреб, стоїть гостро і в Україні. З дощовими та талими водами до річки Дніпро та його басейну потрапляє близько 500 тис. т сполук азоту. Київське, Канівське та Дніпродзержинське водосховища забруднені нітрат-іонами у кількості, що перевищує ГДК в 11-16 разів. У басейні річки Дунай спостерігається забруднення нітрат-іонами до 12–15 ГДК, Дністер та його притоки забруднені мінеральними сполуками азоту із середньою концентрацією близько 13-19 ГДК [6].

Забруднення поверхневих вод значною мірою впливає на якість підземних вод. Нітратні забруднення, що перевищують ГДК, сьогодні можна спостерігати практично на всій території України.

### МЕТА ТА ЗАДАЧІ РОБОТИ

Метою роботи є проведення аналізу сучасних методів видалення нітрат-іонів з питної води та дослідження основних закономірностей очистки води від нітрат-іонів зворотним осмосом при низькому тиску.

Для поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- провести фізико-хімічний аналіз води з колодязів сільської місцевості, межах міст та на прилеглих до міст територіях;
- зробити порівняльний аналіз переваг, недоліків та особливостей використання різних методів видалення нітрат-іонів з питної води, в тому числі води з нецентралізованих джерел водопостачання;
- дослідити закономірності процесу зворотного осмосу при видаленні нітрат-іонів з модельних розчинів та води з колодязів;
- за спеціальною методикою визначити селективність мембрани та коефіцієнт відбору пермеату;
- отримати параметральні криві залежності селективності мембрани по відношенню до NO<sub>3</sub><sup>-</sup> від зростання робочого тиску від 0,5 МПа до 1,9 МПа для модельних розчинів різної концентрації та води з колодязя.

### ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Протягом 2021 року (з березня по листопад) проводились дослідження щодо забруднення нітрат-іонами джерел питного водопостачання у 5 регіонах України. Фізико-хімічний аналіз проводився для джерел води в колодязях сільської місцевості, межах міст та на прилеглих до міст територіях. Аналіз отриманих результатів (табл. 1) показав, що 3 (27%) досліджених колодязів виявилися чистими (до 50 мг/дм<sup>3</sup> нітрат-іонів), а 8 (73%) колодязів були забруднені нітрат-іонами, концентрація яких становила понад 150 мг/дм<sup>3</sup>. Хоч аналізи проводилися з різною щільністю у різних населених пунктах, очевидним виявилось те, що нітратні забруднення виявляються в усіх регіонах України. Крім того, в теплий період року вміст нітрат-іонів у воді був значно нижчим, ніж у холодний період.

Питання нітратного забруднення дуже гостро стоїть у Ружинському районі Житомирської області, де перевищення допустимої норми нітрат-іонів сягнуло до 8 разів (421,0 мг/дм<sup>3</sup>).

Не досить сприятлива ситуація із забрудненням вод нітрат-іонами склалася також у

Новомиргородському районі Кіровоградської області. У деяких колодязів на території району зафіксовано вміст нітрат-іонів на рівні 350 мг/дм<sup>3</sup>, тобто в 7 разів більше від максимального допустимого вмісту.

У Семенівському районі Полтавської області було проведено обстеження показників якості води у 2 колодязях громадського користування шляхом експрес-аналізу на нітратні забруднення, в результаті чого було встановлено, що концентрація нітрат-іонів у воді перевищувала встановлену норму у 2 – 5 разів. Найбільш забрудненими нітрат-іонами колодязі виявилися ті, що розташовані недалеко від сільськогосподарських угідь, ферм, птахофабрик, що свідчить про недотримання санітарно-гігієнічних норм ведення приватного господарства.

Враховуючи актуальність проблеми забруднення води нітрат-іонами, сьогодні все більше постає питання пошуку, реалізації та вдосконалення методів очистки води від нітратів. Універсальних методів очищення води від нітрат-іонів не існує, оскільки вони є стабільними і добре розчинними сполуками, які володіють низькою здатністю до адсорбції, що ускладнює процес їх видалення. Крім того, нітрат-іони є стійкими до дії високої температури, тому їх не можна виділити з води кип'ятінням. Для очищення води від нітрат-іонів застосовують біологічний, іонообмінний, адсорбційний, електрохімічний метод, а також баромембранні методи, зокрема метод зворотного осмосу [7].

**Табл. 1.** Фізико-хімічні показники якості води джерел нецентралізованого водопостачання населених пунктів різних регіонів України, мг/дм<sup>3</sup>

**Table 1.** Physico-chemical indicators of water quality of non-centralized water supply sources in settlements of different regions of Ukraine, mg/dm<sup>3</sup>

Кількість колодязів	pH	Нітрат-іони, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Нітрит-іони, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Аміак, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
<i>Весняний період</i>				
11	6,27 – 8,2	23,75 – 388,0	0,08 – 11,0	0,008 – 0,42
<i>Літній період</i>				
11	6,3 – 8,3	2,5 – 78,1	0,09 – 11,2	0,01 – 0,5
<i>Осінній період</i>				
11	6,4 – 8,4	45,3 – 421,0	0,06 – 10,4	0,01 – 0,5
<i>Зимній період</i>				
11	6,8 – 8,4	21,5 – 215,0	0,02 – 8,5	0,009 – 0,47
<i>ДСанПіН 2.2.4-171-10</i>	6,5-8,5	≤50,0	≤3,3	≤2,6

Найбільш простим та поширеним методом очищення води від нітрат-іонів є *іонообмінний метод*, який полягає в пропусканні води через фільтри, заповнені синтетичною аніонообмінною смолою, внаслідок чого відбувається обмін нітрат-іонів, що містяться у вихідній воді, на еквівалентну кількість аніонів, що містяться в смолі [8].

Широке застосування на практиці отримав метод хлор-аніонування, при якому замість нітрат-іонів, що поглинаються, у воду виділяються хлорид іони, а для регенерації

іоніту використовується розчин хлориду натрію як найдешевший і найдоступніший реагент. Однак вміст хлорид-іонів у питній воді також лімітується і не повинен перевищувати 250 мг/дм<sup>3</sup>, тому, якщо сумарна концентрація аніонів сильних кислот (нітрат-, хлорид- і сульфат-іонів) у вихідній воді перевищує цю величину, метод хлор-аніонування застосовуватись не може.

При високій загальній жорсткості води та необхідності її пом'якшення, доцільно спочатку проводити пом'якшення води, а потім очищення від нітрат-іонів. Неприпустимо

проводити видалення нітрат-іонів та пом'якшення в одному фільтрі, тому що в процесі регенерації утворюються нерозчинні солі, які викликають злипання смоли та виводять тим самим фільтр із ладу. Ще один фактор, який слід враховувати при застосуванні іонообмінного способу видалення нітрат-іонів – відпрацьований розчин регенеранта з високим вмістом концентрації нітрат-натрію, який необхідно утилізувати чи скидати [9].

Отже, іонообмінний метод дозволяє видаляти із води 90% нітрат-іонів. Однак, застосування даного методу полягає в тому, що нітрат-іони заміщаються хлорид-іонами, а тому в очищеній воді при певних концентраціях нітрат- та хлорид-іонів може виникнути перевищення концентрації останніх. У такому разі даний метод незастосовний і перевагу слід надати іншим методам очистки, наприклад, системам зворотного осмосу.

*Адсорбційні методи очищення* води від нітрат-іонів, в порівнянні з іншими методами очистки, мають ряд переваг, насамперед доступність та невисока вартість адсорбентів і простота апаратного оформлення.

Ефективність їх застосування, в першу чергу, визначається правильним підбором адсорбенту. Одним із найбільш поширених та універсальних адсорбентів, що застосовують у всьому світі, є активоване вугілля, однак виробництво цього сорбенту потребує великої кількості природної сировини. З огляду на це, авторами [10] розроблено та протестовано установку для електрохімічної регенерації відпрацьованого активованого вугілля після використання на водоочисних спорудах, яка показала ефективність відновлення на 95–99 %, що вказує на доцільність застосування цього методу з меншими економічними затратами, більшою стійкістю процесу та меншим впливом на навколишнє середовище.

Відомо, що нітрат-іони досить успішно видаляються з водних розчинів адсорбцією на активному вугіллі типу АГ-3 та БАВ [11]. До групи глинистих мінералів як адсорбентів нітрат-іонів відносять бентоніт, монтморилоніт, каолініт і галоїзит. Бентоніт, зазвичай, модифікують кислотною термоактива-

цією з допомогою соляної та сірчаної кислоти, а потім використовують для адсорбції нітрат-іонів з водного розчину. Ступінь очищення від нітрат-іонів у цьому випадку становить біля 25%.

Однак, у деяких дослідженнях [12, 13] виявлено, що очищення води від нітрат-іонів на побутовому рівні є неможливим, тому населення, закупаючи дорогі фільтри, не може забезпечити себе якісною водою відносно нітратів. Дана проблема була досліджена в роботах, в рамках яких експерименти проводилися з використанням медичного активованого вугілля, і було виявлено, що після контакту із сорбентом вода стала непридатною для вживання як питна за такими показниками як вміст водорозчинних солей, органічних сполук, лужності та рН.

*Біологічна денітрифікація.* Для видалення з води окислених форм азоту, а саме нітрит- і нітрат-іонів, що утворюються в результаті нітрифікації, здійснюється процес денітрифікації, сутність якого полягає в тому, що гетеротрофні бактерії-денітрифікатори в процесі своєї життєдіяльності для окислення органічної речовини використовують зв'язаний кисень нітрат- і нітрит-іонів, відновлюючи їх до молекулярного азоту.

Мікробна денітрифікація [14] здавна широко використовується в очищенні побутових і промислових стічних вод. Для цього застосовують складні, комплексні біоценози типу активованих мулів, до складу яких входять найрізноманітніші мікроорганізми, переважно бактерії роду *Pseudomonas*. Зрозуміло, що для звільнення питної води від нітратів такі біоценози використовувати неможливо з огляду на їх епідемічну небезпеку для здоров'я людини.

В роботі [14] було досліджено ефективність пробіотичних бактерій в очищенні питної води від нітратів у підвищених концентраціях. У досліджах використовували пробіотичні бактерії видів *Bacillus subtilis* і *Bacillus licheniformis*, що входять до складу лікувальних пробіотичних препаратів «Біоспорин-Біофарм» та «Біоспорин-Дніпрофарм» (Україна). Ці бактерії, крім того, що

мають відмінні денітрифікаційні властивості, ефективні як антагоністи щодо багатьох клінічних штамів патогенних бактерій, зокрема збудників кишкових захворювань і мікроскопічних грибів [15].

Результати експериментальних досліджень показали, що ступінь біологічного доочищення питної води від нітрат-іонів пробіотичними бактеріями становить 97—98%, а запропонована пробіотична денітрифікація питної води є високоефективним, екологічно безпечним, економічно вигідним і корисним для здоров'я людей способом очищення води від нітратів.

Крім того, автором [16] в ході досліджень біологічної фільтрації виділив наступні її переваги: відпадає необхідність створення за допомогою дорогих пристосувань безперервного повільного потоку води, що денітрифікується, через біофільтр; споживач отримує можливість періодично подавати великі порції води на біофільтрацію і одночасно отримувати таку ж кількість денітрифікованої води; біофільтр має просту конструкцію і може бути зібраний з матеріалів з мінімальним вуглецевим слідом.

Проте недоліком біологічної денітрифікації є потреба у великих робочих площах. Крім того, цей метод застосовується в технологіях централізованої водопідготовки, але не набув поширення в індивідуальних пристроях децентралізованого питного водозабезпечення (наприклад, вода з колодязів, свердловин сільської місцевості). Це пов'язано зі специфікою біофільтраційного відновлення нітратів до азоту гетеротрофною і автотрофною мікрофлорами.

*Електродіаліз.* Електродіаліз, як спосіб очистки води, отримав широке поширення завдяки використанню селективних іонообмінних мембран. Особливість таких мембран полягає в тому, що вони здатні пропускати під впливом електричного струму лише іони одного знака. Так, катіонообмінні мембрани пропускають лише позитивно заряджені іони (катіони), а аніонообмінні мембрани – лише негативно заряджені іони (аніони). Ця властивість називається селективністю іонообмінних мембран.

Електродіаліз є ефективним методом при видаленні з води солей, проте для молекул, які не мають заряду, колоїдних частинок, органічних речовин та мікроорганізмів цей процес не є доцільним, з чого випливає висновок, що електродіаліз можна використовувати тільки на заключних стадіях очистки води. До переваг електродіалізу належить його економічна доцільність, так як він не потребує застосування додаткових реагентів. Загальний обсяг води на виході з установки містить ті ж хімічні елементи, що і на вході різницею лише у їх розподілі. Метод простий в експлуатації та технічному обслуговуванні установок, а також не вимагає великих витрат електроенергії.

Сьогодні одними з найбільш перспективних та економічно доцільних методів коригування складу води за нітрит-іонами є мембранні методи (зворотний осмос, нанофільтрація, електродіаліз), які виключають використання хімічних реагентів та вторинного забруднення, тим самим зменшуючи витрати на очищення. Підбір матеріалів та робочих параметрів мембранних процесів дозволяє оптимізувати ефективність роботи, видаляти домішки та отримувати воду, фізіологічно придатну для споживання.

Серед мембранних методів найбільш популярними є баромембранні процеси, у яких перенесення речовини через напівпроникну мембрану відбувається під впливом різниці тисків [17].

Завдання, які вирішуються за допомогою баромембранних процесів, можуть переслідувати різні цілі. В одному випадку це може бути глибоке очищення забруднених вод. В іншому – не менше значення, ніж ступінь очищення води, має ступінь концентрування домішок, коли багатоступінчастий процес із застосуванням мембран різного типу дозволяє максимально збільшити вміст речовини, що виділяється при відносно низьких робочих тисках. У третьому – з'являється можливість об'єднання у одному процесі очищення, концентрування та фракціонування речовин [18]. Звідси випливає, що потреби у різноманітних за властивостями мембранних матеріалах, що поєднують ви-

соку роздільну здатність і питому продуктивність із стійкістю у розчинах із широким діапазоном рН і агресивних середовищах постійно зростатимуть, а асортимент мембран має постійно розширюватися.

Зворотний осмос – баромембранне розділення істинних розчинів, з розміром частинок 0,0001-0,001 мкм, та під дією тиску 3,0-10 МПа. Широко використовується для знесолення розчинів та отримання «особливо чистої» води. У промисловості процес зворотного осмосу почали застосовувати після 1962 р., коли С. Лоеб та С. Соуріраджан отримали асиметричні ацетилцелюлозні мембрани, що складаються з тонкого і щільного активного шару з вузькими порами, і товстого шару з широкими порами [19]. Оскільки фактичною товщиною такої мембрани є товщина активного шару, потік через таку анізотропну мембрану значно більший, ніж через однорідну ізотропну мембрану.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для експериментальних досліджень використовувались зворотноосмотичні мембрани виробництва США фірми Filmtec типу TW30-1812-50. Це напівпроникна зворотноосмотична мембрана на основі поліаміду, з робочим тиском до 2,0 МПа (максимальний тиск – 6 МПа). В якості досліджуваної води використовували модельні розчини  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  та, безпосередньо, воду з колодязів 1 та 2.

Селективність  $\varphi$  (%) процесу розділення через напівпронику мембрану визначали наступним чином:

$$\varphi = \left( \frac{C_{вх} - C_{вих}}{C_{вх}} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{C_{вих}}{C_{вх}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $C_{вих}$  – концентрація суміші (компонента суміші) на виході із мембрани (концентрація фільтрату або пермеату);  $C_{вх}$  – концентрація суміші (компонента суміші) на вході в мембрану [20].

Коефіцієнт відбору пермеату  $K$  (%) визначали за формулою (2):

$$K = \frac{Q_{перм}}{Q_{вих}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

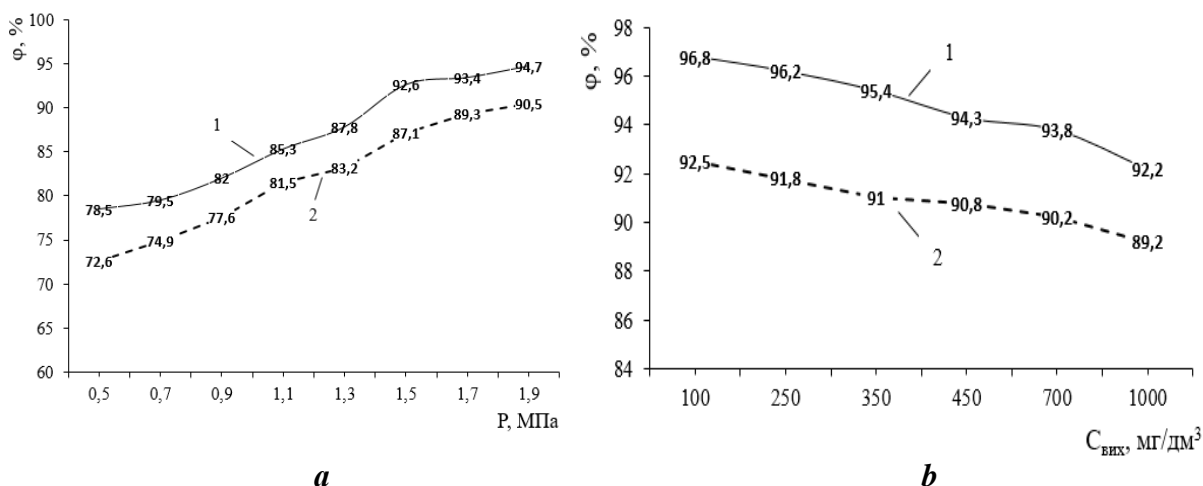
де  $Q_{перм}$  та  $Q_{вих}$  – об'єми, відповідно, пермеату та вихідного розчину.

Як видно з рис. 1, **a** коефіцієнт затримання (селективність мембрани)  $NO_3^-$  з підвищенням тиску збільшувався від 78,5 % при тискові 0,5 МПа до 94,7 % – при тискові 1,9 МПа для розчину  $Mg(NO_3)_2$  (крива 1, вихідна концентрація  $NO_3^-$  400 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 80%). Крім того, селективність мембрани щодо  $NO_3^-$  з підвищенням тиску збільшувалась від 72,6 % при тискові 0,5 МПа до 90,5 % – при тискові 1,9 МПа для розчину  $Zn(NO_3)_2$  (крива 2, вихідна концентрація  $NO_3^-$  300 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 70%). Тобто, можна зробити висновок, що при збільшенні концентрації  $NO_3^-$  від 300 до 400 мг/дм<sup>3</sup> значення  $\varphi$  змінювалося у діапазоні максимальних значень від 90,5 до 94,7 %.

Як видно з рис. 1, **b** селективність мембрани щодо  $NO_3^-$  з підвищенням концентрації вихідного розчину  $Mg(NO_3)_2$  (крива 1) зменшується від 96,8 % при концентрації 100 мг/дм<sup>3</sup> до 92,2 % – при вихідній концентрації 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Для розчину  $Zn(NO_3)_2$  (крива 2) селективність мембрани щодо  $NO_3^-$  зменшується від 92,5 % при концентрації 100 мг/дм<sup>3</sup> до 89,2 % – при вихідній концентрації 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

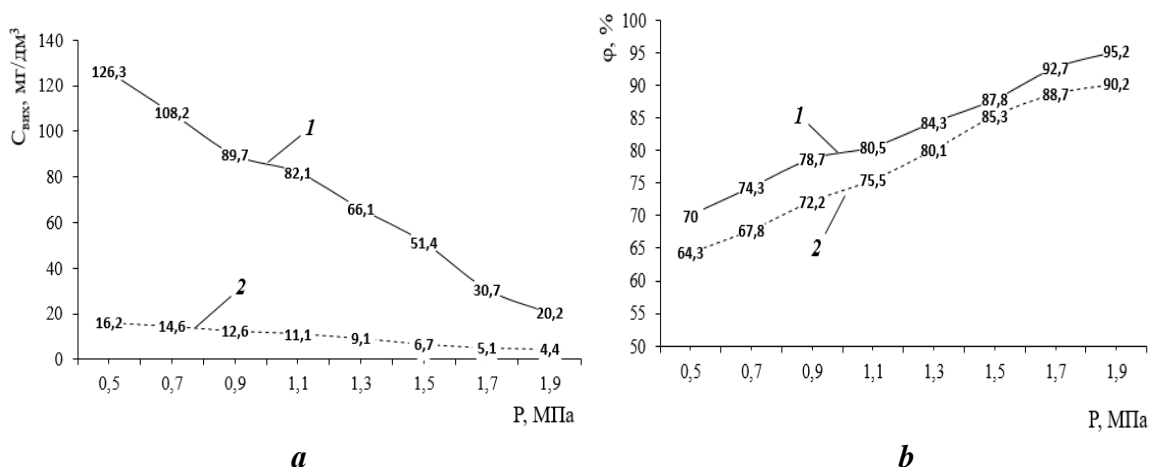
Окрім експерименту з модельними розчинами, було проведено ряд досліджень на воді з двох колодязів, вихідна концентрація нітрат-іонів в яких становила 421,0 мг/дм<sup>3</sup> та 45,3 мг/дм<sup>3</sup>, відповідно.

Як видно з рис. 2, **a** концентрація  $NO_3^-$  з підвищенням тиску зменшувалась від 126,3 мг/дм<sup>3</sup> при тискові 0,5 МПа до 20,2 мг/дм<sup>3</sup> – при тискові 1,9 МПа для води з колодязя 1 (крива 1, вихідна концентрація  $NO_3^-$  421,0 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 78%). Крім того, для води з колодязя 2 (крива 2, вихідна концентрація  $NO_3^-$  45,3 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 65%) концентрація  $NO_3^-$  з підвищенням тиску зменшувалась від 16,2 мг/дм<sup>3</sup> при тискові 0,5 МПа до 4,4 мг/дм<sup>3</sup> – при тискові 1,9 МПа.



**Рис. 1.** Залежність селективності ( $\phi$ , %) мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 по відношенню до  $\text{NO}_3^-$  від робочого тиску  $P$ , МПа (**a**) та від концентрації вихідного розчину при робочому тиску 2,0 МПа (**b**). Початкова концентрація  $\text{NO}_3^-$  в розчині  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  – 400 мг/дм<sup>3</sup>; коефіцієнт відбору пермеату – 80%. Початкова концентрація  $\text{NO}_3^-$  в розчині  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  – 300 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 70%

**Fig. 1.** Dependence of the selectivity ( $\phi$ , %) of the Filmtec membrane type TW30-1812-50 in relation to  $\text{NO}_3^-$  on the working pressure  $P$ , МПа (**a**) and on the concentration of the initial solution at the working pressure of 2.0 МПа (**b**). The initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  in the  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  solution is 400 mg/dm<sup>3</sup>; the permeate selection coefficient is 80%. The initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  in the  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  solution is 300 mg/dm<sup>3</sup>, the permeate selection coefficient is 70%



**Рис. 2.** Залежність зміни концентрації нітрат-іонів води з колодязя (**a**) та селективності ( $\phi$ , %) мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 (**b**) по відношенню до  $\text{NO}_3^-$  від робочого тиску. Початкова концентрація  $\text{NO}_3^-$  у воді колодязя 1 (крива 1) – 421,0 мг/дм<sup>3</sup>; коефіцієнт відбору пермеату – 78%. Початкова концентрація  $\text{NO}_3^-$  у воді колодязя 2 (крива 2) – 45,3 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату – 65%. Цифри на кривих відповідають концентрації нітратів в пермеаті

**Fig. 2.** The dependence of the change in the concentration of nitrate ions from the well water (**a**) and the selectivity ( $\phi$ , %) of the Filmtec membrane type TW30-1812-50 (**b**) in relation to  $\text{NO}_3^-$  on the operating pressure. The initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  in the water of well 1 (curve 1) is 421.0 mg/dm<sup>3</sup>; the permeate selection coefficient is 78%. The initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  in the water of well 2 (curve 2) is 45.3 mg/dm<sup>3</sup>, the permeate selection coefficient is 65%. The numbers on the curves correspond to the concentration of nitrates in the permeate

Як видно з рис. 2, *b* селективність мембрани щодо  $\text{NO}_3^-$ , при вихідній концентрації нітратів у воді  $421,0 \text{ мг/дм}^3$  (крива 1), з підвищенням тиску збільшувалась від 70,0% при тиску 0,5 МПа до 95,2% при тиску 1,9 МПа. Для колодезя 2 (крива 2), при вихідній концентрації нітратів у воді  $45,3 \text{ мг/дм}^3$ , селективність мембрани щодо  $\text{NO}_3^-$  збільшувалась від 64,3% при тиску 0,5 МПа до 90,2% при тиску 1,9 МПа.

## ВИСНОВКИ

Такі методи очистки води від нітрат-іонів, як біологічний, іонообмінний, адсорбційний, електрохімічний метод, забезпечують ефективне видалення нітрат-іонів з питної води, але вони не завжди є екологічно досконалыми та оптимальними з точки зору їх життєвих циклів (вуглецевого сліду). Перспективним та економічно доцільним є баромембранні методи, зокрема метод зворотного осмосу, який дозволяє отримати фільтрат високої якості. На підставі отриманих результатів досліджень можна зробити висновок про високу ефективність очищення води від нітратів зворотним осмосом низького тиску (в діапазоні від 0,5 МПа до 1,9 МПа). Крім того, визначено параметри досліджуваного процесу, що дозволить досягати норм ГДК нітратів у питній воді. Єдиним недоліком зворотного осмосу є проблема знешкодження концентрату, що має високу концентрацію нітратів, яку необхідно вирішувати в подальших дослідженнях.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **ДСанПіН 2.2.4-171-10** (ДСанПіН 2.2.4-400-10). Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: затверджено Наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>. – Дата звернення: 18.11.2022.
2. **Secondary Drinking Water Regulation: Guidance for Nuisance Chemicals; National Primary Drinking Water Regulations – EPA's Drinking Water Standards; Appendix A – Regulated contaminants** // Ground Water and Drinking Water – EPA 810/K-92-001.

3. **Kross V. C.** Nitrate toxicity and drinkind water srandarts / V. C. Kross // A review the journal of preventive medicine. 2002. Vol. 10 (1). P. 3–10.
4. **Кравченко М. В.** Нові погляди і обґрунтування підготовки питної води – як основа екобезпеки життєдіяльності і здоров'я людини / М. В. Кравченко, Я. М. Заграй // Екологічна безпека та природокористування. 2012. Вип. 9. С. 5-18.
5. **Патика В. П.** Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів. / В. П. Патика, Н. А. Макаренко, Л. І. Моклячук // Монографія. 2005. 300 с.
6. **Иевлева О. С.** Методы удаления нитратов их природных и питьевых вод / О. Иевлева, В. Гончарук // Химия и технология воды. 2006. Т. 28, № 3. С. 256 – 273.
7. **Кравченко М. В.** Застосування методу зворотного осмосу для доочистки питної води / М. В. Кравченко, О. С. Волошкіна, Л. О. Василенко // Екологічна безпека та природокористування: збірник наукових праць. 2021. №4 (40). С. 32 - 45.
8. **Остапов К. Т.** Анализ методов очистки подземных вод от избыточных нитратов / К. Т. Остапов, Б. Аубекерова // Вестник КазНТУ им. К. И. Сапгаева. 2012. № 5.
9. **Митченко Т. Е.** Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т. Е. Митченко, Н. В. Макарова, Л. П. Федотова // Вода і водоочисні технології. 2002. № 2/3. С. 61–65.
10. **Ferrández-Gómez B.** Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors / B. Ferrández-Gómez, R. Ruiz-Rosas, S. Beaumont, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón // Chemosphere. 2020. Vol. 264, part 1. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128399.
11. **Mena-Duran C. J.** Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation / C. J. Mena-Duran, M. R. Sun Kou, T. Lopez et al. // Applied Surface Science. 2007. V. 253. P. 5762–5766.
12. **Стороженко Д. О.** Вивчення адсорбційних властивостей активованого вугілля та їх впливу на стан природної води / Д. О. Стороженко, Н. Б. Сененко, А. Ю. Шимченко, Г. І. Бутенко, А. С. Оспіщева // Дисперсные системы: материалы конференции. 2008. 400 с.
13. **Шимченко А. Ю.** Вивчення впливу адсорбційних властивостей активованого вугілля на хімічний склад природної води / А. Ю. Шимченко, Д. О. Стороженко, Н. Б. Сененко // Актуальні питання теоретичної та прикладної біофізики, фізики та хімії «БФФХ2008»: матеріали IV Всеукраїн. наук.-техн. конф. 2008. 292 с.



14. Сапура О. В. Пробиотичні бактерії в очищенні питної води від нітратів / О. В. Сапура, П. І. Гвоздяк // Наукові праці НУХТ. 2014. Том 20, № 1. С. 30 – 33.

15. Archana. Nitrate Removal from Ground Water: A Review / Archana, S.K. Sharma, R.Ch. Sobti // E-Journal of Chemistry. 2012. 9, № 4. P. 1667 – 1675.

16. Гевод В. С. Очищення питної води від нітратів методом витіснювальної біофільтрації / В. С. Гевод, А. С. Чернова // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції: чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти. 2019. С. 82 – 85.

17. Кравченко М. В. Баромембранні процеси при підготовці питної води (аналіз гіпотез і механізмів) / М. В. Кравченко, О. В. Гапула, Я. М. Заграй // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки: науково-технічний збірник. 2008. №11. С. 12 – 24.

18. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг // М.: Химия, 1991. 336 с.

19. Cevaal J. N. Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado / J. N. Cevaal, W. B. Suratt, J. E. Burke // Desalination. 1995. № 103. P. 101–111.

20. Protsenko S. A. Chemical and thermal stability of membranes / S.A. Protsenko // Chemistry and technology of water. 1992. V.14 (10). P. 764 - 768.

## REFERENCES

1. **Ministries of health care of Ukraine (2010).** State sanitary standards and rules "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption" (DSanPiN 2.2.4-171-10) Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> [in Ukrainian].

2. **United States Environmental Protection Agency (2022).** Secondary Drinking Water Regulation: Guidance for Nuisance Chemicals; National Primary Drinking Water Regulations – EPA’s Drinking Water Standards. Ground Water and Drinking Water – EPA 810/K-92-001. Retrieved from <https://www.epa.gov/sdwa/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals>

3. **Kross, B. C. (2002).** Nitrate toxicity and drinkind water srandarts. *A review of the journal of preventive medicine*, 10(1), 3–10.

4. **Kravchenko, M. V., & Zagrai, Ya. M. (2012).** New look and training for the preparation of drinking water - as the basis of eco-security of life and health of people. *Ecological safety and environmental protection*, 9, 5-18. [in Ukrainian]

5. **Patyka, V. P., Makarenko, N. A., & Moklyachuk, L. I. (2005).** Agroecological evaluation of mineral additives and pesticides. *Monograph*, 300 p. [in Ukrainian]

6. **Ievleva O., & Goncharuk V. (2006).** Methods for removing nitrates from natural and drinking waters. *Chemistry and technology of water*, 28 (3), 256 - 273. [in Ukrainian]

7. **Kravchenko, M. V., Voloshkina, O. S., & Vasylenko, L. O. (2021).** Application method of reverse osmosis for post-treatment of drinking water. *Ecological safety and environmental protection: a collection of scientific practices*, 4 (40), 32-45. <https://doi.org/10.32347/2411-4049.2021.4.32-45>

8. **Ostapov, K. T., & Aubekerova, B. (2012).** Analysis of methods of underground water purification from excess nitrates. *Bulletin of KazNTU named after*, 5. [in Russian]

9. **Mitchenko, T. E., Makarova, N. V., & Fedotova, L. P. (2002).** Features of the process of purification of drinking water from nitrates. *Water and water treatment technologies*, 2/3, 61–65. [in Russian]

10. **Ferrández-Gómez, B., Ruiz-Rosas, R., Beaumont, S., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (2021).** Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. *Chemosphere*, 264, 128399 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128399>

11. **Mena-Duran, C. J., Sun Kou, M. R., Lopez, T., Azamar-Barrios, J. A., Aguilar, D. H., Domínguez, M. I., Odriozola, J. A., & Quintana, P. (2007).** Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Applied Surface Science*, 253(13), 5762–5766. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.103>

12. **Storozhenko, D. O., Senenko, N. B., Shimchenko, A. Yu., Butenko, G. I., & Ospishcheva, A. S. (2008).** Vivchennya adsorption powers of the activated coal and its injection into the natural water station. *Disperse systems: conference materials*, 400 p. [in Ukrainian]

13. **Shimchenko, A. Yu., Storozhenko, D. O., & Senenko, N. B. (2008).** Vivchennya vplivu adsorption power of activated water on the chemical warehouse of natural water. *Actual nutrition of theoretical and applied biophysics, physics and chemistry BFFH2008*, 292 p. [in Ukrainian]

14. **Sapura, O. V., & Hvozdyak P. I. (2014).** Probiotic bacteria in purified drinking water in the form of nitrates. *Scientific practices of NUHT*, 20 (1), P. 30 - 33. [in Ukrainian]

15. **Archana, Sharma, S. K., & Sobti, R. C. (2012).** Nitrate Removal from Ground Water: A

Review. *E-Journal of Chemistry*, 9 (4), 1667 - 1675 . <https://doi.org/10.1155/2012/154616>

16. **Gevod V. S., & Chernova A. S. (2019)**. Purification of drinking water from nitrates by the method of vitiform biofiltration. *Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference: Pure Water. Fundamental, applied and industrial aspects*, 82 - 85.

17. **Kravchenko, M. V., Hapula, O. V., & Zahray, YA. M. (2008)**. Baromembrane processes in the preparation of drinking water (analysis of hypotheses and mechanisms). *Problems of water supply, water supply and hydraulics: scientific and technical collection*, 11, 12 - 24. [in Ukrainian]

18. **Kesting, R. E. (1991)**. *Synthetic polymeric membranes*. Moskva: Khimiya. [in Russian]

19. **Cevaal, J. N., Suratt, W. B., & Burke, J. E. (1995)**. Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado. *Desalination*, 103, 101–111. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(95\)00091-7](https://doi.org/10.1016/0011-9164(95)00091-7)

20. **Protsenko, S. A. (1992)**. Chemical and thermal stability of membranes. *Chemistry and technology of water*, 14 (10), 764 - 768. [in Russian]

### The problem of pollution of drinking water with nitrate ions and modern methods of its solution

*Marina Kravchenko, Lesya Vasylenko*

**Abstract.** The article discusses various regulatory documents that regulate the content of nitrate ions in drinking water, as well as the impact of nitrates on human health and safety. The results of studies on nitrate ion contamination of sources of drinking water supply in 5 regions of Ukraine are presented. Physico-chemical analysis was carried out for water sources from wells in rural areas, city limits and in the territories adjacent to cities. The relevance of the problem of water pollution with nitrate ions, which requires the search, implementation and improvement of water purification methods from nitrates, has been proven. A comparative analysis of the advantages, disadvantages and features of the use of various methods of removing nitrate ions from drinking water, including water from non-centralized sources of water supply, was carried out. Biological, ion-exchange, adsorption, electrochemical methods, as well as baromembrane methods, in particular the reverse osmosis method, are used to purify water from nitrate ions. The regularities of the reverse osmosis process during the removal of nitrate ions from model solutions and water from wells were studied. Reverse osmosis membranes manufactured in the USA by Filmtec type TW30-1812-50 were used for experimental studies. Model solutions of  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  and, directly, water from non-centralized sources of water supply were used as the tested water. Membrane selectivity and permeate selection coefficient were determined according to the known method. Parametric curves of the dependence of the selectivity of the membrane in relation to  $NO_3^-$  on the increase of the working pressure from 0.5 MPa to 1.9 MPa for model solutions of different concentrations were constructed. The dependences of the change in the concentration of nitrate ions in well water and the selectivity ( $\phi$ , %) of the membrane in relation to  $NO_3^-$  on the working pressure were obtained. On the basis of the research results, a conclusion was made about the high efficiency of water purification from nitrates by low-pressure reverse osmosis (in the range from 0.5 MPa to 1.9 MPa) and the parameters of the researched process were determined, which would allow reaching the MPC standards for nitrates in drinking water.

**Key words:** drinking water, nitrates, nitrate ions, reverse osmosis, membrane, selectivity, dependence, working pressure.

*Стаття надійшла до редакції 01.12.2022*