



Андрей Викторович Мокиенко, доктор медицинских наук, старший научный сотрудник, ассистент кафедры гигиены и медицинской экологии Одесского национального медицинского университета.

Область научных интересов: гигиенические, биологические, технологические, токсикологические, эпидемиологические, медико-экологические аспекты водоснабжения и водоотведения объектов коммунального хозяйства и транспорта, использования и охраны природных лечебных ресурсов; экспертиза поверхностных, минеральных, питьевых вод, водочистного оборудования, вопросы регламентации технологий обработки и разлива фасованных минеральных и питьевых вод; проблемы контроля и нормирования качества фасованных минеральных и питьевых вод.

Автор свыше 600 научных трудов, включая 12 монографий, фрагментов 4 монографий и учебного пособия.

Автор фундаментальных и прикладных концепций, гипотез и обобщений: персистирующе-мультивариантного риска патогенов питьевой воды; формирования мультиантибиотикобиоцидорезистентности бактерий на основе принципов супрамолекулярной химии; обоснования важности гормонов как фундаментальной биомедицинской парадигмы и ключевого звена формирования резистентности микроорганизмов; роли биопленок госпитальных экосистем в возникновении нозокомиальных инфекций; реформатирования значимости биопленок в жизни человека от антагонизма к синергизму; формирования в водной среде органоминеральных комплексов цианотоксинов с катионами тяжелых металлов как нового класса ксенобиотиков; математического моделирования влияния воды поверхностных водоемов как фактора риска для здоровья населения; необходимости отмены нормирования кремния и магния в питьевой воде; концепции токсико-, пато- и социогенеза.

Соучредитель (с проф. С. Э. Шибановим) нового научного направления «Рекреационная экогигиена».

Основатель и научный редактор нового научного журнала «Вода: гигиена и экология» (издается с 2013 года).

А. В. МОКИЕНКО

А. В. МОКИЕНКО

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ ГИГИЕНИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Том 4

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ
ГИГИЕНИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Том 4

А. В. МОКИЕНКО

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ

**ГИГИЕНИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Том 4

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ
И КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ**

Одесса
«Фенікс»
2020

УДК 628.162:613.34.:502.65+546.134

М 74

Рекомендовано к печати Ученым советом ГП «Украинский научно-исследовательский институт медицины транспорта» Министерства здравоохранения Украины (протокол № 9 от 27.12.2019 года).

Рецензенты:

Прокопов В. А. – доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией природных, питьевых вод ГУ «Институт общественного здоровья им. А.Н. Марзеева НАМН Украины», Заслуженный деятель науки Украины;

Гаркавий С. И. – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой гигиены и экологии № 3 Национального медицинского университета им. А.А. Богомольца, лауреат Государственной премии Украины, премии НАМН Украины в области профилактической медицины.

Мокиенко А. В.

М 74 Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Том 4: Ультрафиолетовое облучение и комбинированные методы. – Одесса : «Фенікс», 2020. – 378с.

ISBN 978-966-928-542-3

Монография посвящена актуальной проблеме обеззараживания питьевой воды как основы обеспечения ее эпидемической безопасности. В четвертом томе изложены основные гигиенические и медико - экологические аспекты применения ультрафиолетового облучения (УФО) и комбинированных средств обеззараживания воды. Представлены результаты исследований механизмов реакций при комбинированном обеззараживании воды диоксидом хлора и хлором (гипохлоритом натрия), натуральных исследований по комбинированному применению диоксида хлора и хлора для обеззараживания воды на некоторых водопроводных станциях Украины. В обсуждении представлено обобщение данных литературы, результатов собственных аналитических и экспериментальных исследований по гигиеническим и медико - экологическим аспектам применения хлора, диоксида хлора, озона, УФО и комбинированных методов как средств обеззараживания воды.

Монография рассчитана на широкий круг читателей, в том числе, гигиенистов, экологов, технологов водоочистки.

Автор выражает искреннюю признательность директору ООО «Лаваль» Валерию Александровичу Молочкову за помощь в издании этой книги.

ISBN 978-966-928-542-3

УДК 628.162:613.34.:502.65+546.134

© А. В. Мокиенко, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

С.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ		5
РАЗДЕЛ 1	КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА	6
РАЗДЕЛ 2	КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (УФО)	9
РАЗДЕЛ 3	БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ УФО	20
3.1.	Бактерицидное действие УФО	20
3.2.	Вирулицидное действие УФО	70
3.3.	Протозооцидное действие УФО	94
3.4.	Спороцидное действие УФО	117
3.5	Сравнительная и комплексная оценка биоцидного действия УФО	136
КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ		158
РАЗДЕЛ 1	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ	159
1.1	Комбинированное применение окислителей (пероксида водорода и/или озона) и УФО (Advanced Oxidation Processes /AOP/)	169
1.2	Комбинированное применение озона и хлора	193
1.3	Комбинированное применение УФО с хлором	199
1.4	Другие варианты комбинации сильных окислителей	219
РАЗДЕЛ 2	КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА И ХЛОРА (ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ) ПРИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИИ ВОДЫ	232
2.1	Исследование механизмов реакций, которые протекают при обеззараживании воды комбинированным действием диоксида хлора и хлора (гипохлорита натрия)	232

2.1.1	Последовательное комбинированное применение диоксида хлора и хлора для обеззараживания воды	233
2.1.2	Исследования кинетики реакции взаимодействия хлорит-аниона и гипохлорит-аниона при различных молярных соотношениях	241
2.1.3	Последовательное комбинированное применение хлора или гипохлорита натрия и диоксида хлора для обеззараживания воды	245
2.1.4	Обоснование оптимального соотношения диоксида хлора и гипохлорита натрия при одновременном введении для обеззараживания воды	251
2.2	Натурные исследования по комбинированному применению диоксида хлора и хлора для обеззараживания воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (на примере отдельных водопроводных станций Украины)	257
2.2.1	Водопровод КП «Водоканал» (ДВС-2) г. Запорожье	260
2.2.2	Водопровод ГКП «Энерговодоканал», г. Желтые Воды Днепропетровской обл.	271
2.2.3	Водопровод КП «Кременчугводоканал», г. Кременчуг Полтавской обл.	279
2.2.4.	Водопровод ГП «Приднепровская железная дорога» (ОС Нд-Узел СМЕУ 5), г. Днепропетровск	287
2.2.5.	Водопровод КП «Севастопольский городской водоканал», г. Севастополь	292
2.3.	Экспресс - токсикологические исследования образцов воды, обеззараженных по разным схемам применения окислителей, на бактериальных тест-системах	299
ОБСУЖДЕНИЕ		316

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

РАЗДЕЛ 1 КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Ультрафиолетовое излучение (ультрафиолетовые лучи, УФ-излучение) — электромагнитное излучение, занимающее спектральный диапазон между видимым и рентгеновским излучениями. Длины волн УФ-излучения лежат в интервале от 10 до 400 нм. Термин происходит от лат. *ultra* — сверх, за пределами и фиолетовый (*violet*).

После открытия инфракрасного излучения немецкий физик Иоганн Вильгельм Риттер начал поиски с противоположного конца видимого спектра, с длинами волн короче, чем у излучения фиолетового цвета.

В 1801 году он обнаружил, что разложение хлорида серебра ускоряется под действием невидимого излучения за пределами фиолетовой области спектра. Хлорид серебра белого цвета в течение нескольких минут темнел на свету. Разные участки спектра по-разному влияли на скорость потемнения. Быстрее всего это происходило перед фиолетовой областью спектра. Тогда многие учёные, включая Риттера, высказали предположение, что свет состоит из трёх отдельных компонентов: окислительного или теплового (инфракрасного) компонента, осветительного компонента (видимого света), и восстановительного (ультрафиолетового) компонента.

Идеи о единстве трёх различных частей спектра впервые появились лишь в 1842 году в трудах Александра Беккереля, Мачедонио Меллони и др.

Давно было замечено, что свет отрицательно влияет на развитие большинства бактерий. Это свойство приписывалось всему солнечному спектру и природа его на протяжении многих лет оставалась невыясненной. В результате тщательного изучения этого явления было

установлено, что бактерицидным действием обладает в основном коротковолновой свет.

В конце XIX ст. русский ученый А. Н. Маклаков, изучая различные участки спектра, установил бактерицидное действие УФ-лучей с длинами волн 200—295 нм, причем оказалось, что максимально эффективными являются лучи с длиной волны 260 нм. Результаты работы свидетельствовали о том, что все виды бактерий и спор гибли уже через несколько минут после облучения.

Бактерицидные свойства УФ-лучей объяснялись по-разному. Одни исследователи указывали на возможность образования в воде под действием УФ-лучей озона, другие — пероксида водорода. В настоящее время наиболее вероятной считается гипотеза, согласно которой УФ-лучи, воздействуя на белковые коллоиды цитоплазмы клеток, изменяют их структуру и дисперсность, что и приводит к гибели самой клетки.

Установлено также, что вода под действием УФ-лучей в течение относительно короткого времени полностью обеззараживается. Быстрое обеззараживание воды достигается при наличии всех видов бактерий, в том числе и споровых. Поскольку физические и химические свойства облученной воды не изменяются, последняя совершенно безвредна. Обеззараживать УФ-лучами лучше всего очищенную прозрачную воду, так как взвешенные и коллоидные примеси рассеивают свет и препятствуют проникновению УФ-лучей в толщу воды [1, 2].

Уже почти век известно, что ультрафиолетовый свет определенных длин волн - эффективный бактерицидный агент. Однако производство ультрафиолетового света в надлежащем диапазоне было дорогим. С разработкой ламп высокой интенсивности и длительности эксплуатации возобновился интерес к использованию ультрафиолетового излучения как

дезинфекционному агенту для различных жидкостей, прежде всего воды.

За предыдущие почти пятьдесят лет исследователи выполнили обширную экспериментальную работу по оценке летальных ультрафиолетовых доз для множества микроорганизмов. Патогенные микробы обычно были целью номер один. В результате сейчас можно проектировать оборудование для ультрафиолетового облучения (обеззараживания), которое может удовлетворить фактически любое требование дезинфекции [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды Киев: Наукова думка, 1991. 568 с.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. 2-е изд. перераб. и доп. Киев Вища школа. Головное изд-во, 1986. 352 с.
3. Disinfection of water by ultraviolet light. International water' guard industries inc. The water knowledge company. 2002. 16 p. www.waterknowledge.com

РАЗДЕЛ 2

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Один из способов обеззараживания воды – обработка ультрафиолетовым излучением. Она применяется в различных сферах для водоподготовки, а также при очистке сточных вод

УФ-облучение (УФО) наиболее перспективный метод обеззараживания воды с высокой эффективностью по отношению к патогенным микроорганизмам, не приводящий к образованию вредных побочных продуктов. УФ - оборудование легко вписывается в типовые технологические схемы, не требуется проведения значительных строительных работ на существующих сооружениях.

Принцип действия

Метод УФ-дезинфекции воды впервые был испытан еще в начале XX века. В первых работах по исследованию воздействия ультрафиолетового излучения на живые организмы был обнаружен оптимум длин волн для инактивации микроорганизмов, находящийся в области 250–266 нм, и построена кривая бактерицидного действия (рис. 2.1). Установлено, что наибольшим бактерицидным действием обладают ультрафиолетовые лучи с длиной волны от 200 до 295 нм. Максимум эффективности располагается около 254 нм.

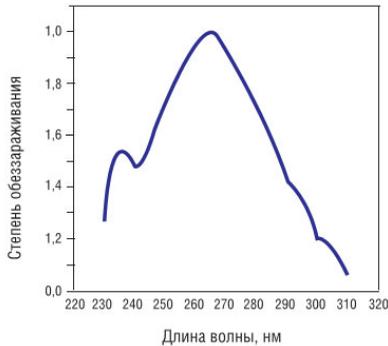


Рис. 2.1. Кривая бактерицидного действия УФ-лучей

Понимание механизма УФ-обеззараживания было достигнуто в 1960-х гг. при сопоставлении действия ультрафиолета с реакциями, происходящими в молекулах. Так, установлено, что инактивация бактерий происходит в основном за счет необратимых повреждений ДНК. Другим воздействием УФ-облучения на микроорганизмы является повреждение клеточных мембран. Формула для вычисления степени обеззараживания выглядит следующим образом:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k \cdot I \cdot t},$$

где N_0 – количество клеток до облучения;
 N – количество клеток после облучения;
 I – интенсивность УФ-излучения;
 t – время облучения;
 k – коэффициент, зависящий от вида микроорганизмов.

Сопrotивляемость многих типов микроорганизмов к УФ-излучению значительно меняется: от малых доз (для бактерий) до сравнительно больших (для спор). В большинстве случаев микроорганизмы по степени сопротивляемости к УФ-излучению располагаются следующим образом: вегетативные бактерии < цисты простейших < вирусы < бактериальные споры.

Доза облучения D или количество энергии, сообщаемое микроорганизмам, является главной характеристикой установки УФ-обеззараживания. Она равна произведению средней интенсивности (I) облучения на среднее время нахождения под облучением (t):

$$D = I \cdot t.$$

Поскольку, в отличие от вариантов с использованием химических реагентов, при применении УФ-обеззараживания отсутствует необходимость в ограничении верхнего предела дозы облучения, можно всегда выбрать оптимальную дозу для конкретных условий. Рекомендуется обеспечение в промышленных условиях доз УФ-облучения 25–40 мДж/см², в зависимости от качества подвергаемой обеззараживанию воды в эпидемической ситуации.

Время обеззараживания при УФ-облучении составляет 1–10 с в проточном режиме (отсутствует необходимость создания контактных емкостей). При этом современные УФ-лампы имеют высокий эксплуатационный ресурс.

Источники излучения

Основной элемент установки УФ-обеззараживания – лампа, служащая источником ультрафиолетового излучения. Существует два основных вида бактерицидных ламп: ртутные, газоразрядные низкого (НД), среднего (СД) и высокого (ВД) давления. Лампы низкого давления имеют высокий КПД преобразования электрической энергии в

излучение и сравнительно невысокую (до 200 Вт) единичную мощность, чаще всего – от 15 до 30 Вт (табл. 2.1).

Таблица 2.1
Характеристики ламп низкого и среднего давления

Параметр	Лампы НД	Лампы СД
КПД преобразования электрической энергии в бактерицидную, %	До 40	До 20
Единичная мощность лампы	До 350 Вт	До 10 кВт
Рабочая температура поверхности, °С	40–140	Более 600
Срок службы, часов	До 16 000	До 8000
Спад интенсивности излучения к концу срока эксплуатации, %	15–30	30–50

УФ-лампы высокого давления обладают большой (до 10 кВт) мощностью, что позволяет сократить их число и уменьшить габариты установки, но меньшим энергетическим КПД использования излучения. В спектре этих ламп присутствует коротковолновое излучение, способное приводить к образованию озона.

Все лампы для снижения потерь энергии выполнены из увиолевого стекла (обладающее повышенным пропусканием ультрафиолетового излучения) и имеют интенсивное излучение в области от

200 до 300 нм с максимумом при длине волны 253 нм. В процессе работы мощность УФ-лампы падает. Важные динамические характеристики УФ-лампы – скорость изменения мощности и срок службы источника излучения.

Влияние качества воды на эффективность работы УФ-установок зависит от типа ламп. При использовании ламп с высокой энергией излучения и «размытым» спектром излучаемых волн (СД) наряду с бактерицидным эффектом существует вероятность образования побочных продуктов, например, нитритов. В связи с этим, в Западной Европе нормативными документами запрещено использование ламп, имеющих в своем спектре излучения длину волн ниже 240 нм. Кроме того, вследствие высокой температуры лампы СД кварцевый чехол сильно подвержен загрязнению.

В настоящее время чаще используют амальгамные лампы низкого давления повышенной (до 350 Вт) мощности.

Известными производителями УФ-ламп являются: Atlantic Ultraviolet (США), UV-technik (Германия), Philips (Голландия), Nanovia (Великобритания).

Оборудование

Для обеззараживания воды наибольшее распространение получили установки проточного типа (рис. 2.2), которые состоят из камеры облучения и щита управления. Как правило, камера облучения представляет собой цилиндрический корпус из нержавеющей стали, в котором располагаются один или несколько кварцевых «чехлов» для УФ-ламп. В корпусе имеются два штуцера для протока воды. Основные характеристики камеры – производительность и доза облучения, выраженная в количестве световой энергии, падающей на единицу площади (мДж/см^2) водяного потока.

В мировой практике требования к минимальной дозе облучения варьируются от 16 до 40 мДж/см²: не менее 25 мДж/см² для воды поверхностных источников и не менее 40 мДж/см² для любого типа вод (при неблагоприятной эпидемической ситуации).



Рис. 2.2. Установка для УФ-обеззараживания

Доза определяется интенсивностью потока лучистой энергии, временем нахождения потока в зоне облучения (обычно 1–3 с) и прозрачностью обрабатываемой воды. Дело в том, что прозрачность воды влияет на количество поглощенной световой энергии, которая не расходуется на обеззараживание, и зависит также от толщины водного слоя.

Поэтому реальные величины дозы облучения пропорциональны коэффициенту пропускания ультрафиолетовых лучей. Для воды из подземного источника он составляет 0,95–0,80, для воды из реки – 0,85–0,70, а для сточной воды – 0,40–0,60.

Следует обратить особое внимание, что многие производители УФ-оборудования указывают дозу облучения, рассчитанную для коэффициента пропускания 0,9–0,96, что соответствует воде с высокой прозрачностью, и в реальных условиях такие установки могут проводить недостаточно эффективную обработку.

Как правило, чтобы обеззараживание воды проходило эффективно, ее прозрачность в УФ-диапазоне должна быть не ниже 70% (для питьевой воды); количество взвешенных частиц – не более 1,5 мг/л; жесткость – менее 7 ммоль/л; общее содержание железа – не более 0,3 мг/л; марганца – не более 0,1 мг/л; сероводорода – не более 0,05 мг/л; твердых взвешенных частиц – менее 10 мг/л; мутность – не более 2 мг/л по каолину; цветность – не более 35 градусов; число бактерий группы кишечной палочки – не более 10000 в 1 л.

Конечно, УФ-обработке можно подвергать и воду, имеющую значительные примеси, но в этом случае необходимо учитывать, что часть энергии будет утеряна. Помимо прозрачности воды, на эффективность облучения оказывают влияние конструкция и расположение кварцевых кожухов УФ-ламп: наличие турбулентности потока позволяет продлить время воздействия на воду. В проточной камере возможно и возникновение застойных зон.

Форма потока зависит от количества ламп, их размещения, диаметра и расположения патрубков, а также собственно формы и размеров камеры облучателя. Электрическая часть УФ-обеззараживателя включает пускорегулирующий аппарат, обеспечивающий зажигание лампы, пульт управления и датчик контроля ультрафиолетового излучения, который откалиброван на максимум эффективного излучения, соответствующий длине волны 254 нм.

Особенности применения

Исходя из экономических соображений, УФ-оборудование наиболее рационально располагать в конце очистных сооружений, чтобы облучению подвергалась вода, имеющая наиболее высокий коэффициент пропускания УФ-лучей. Но это не единственный вариант.

Применение ультрафиолетового облучения на различных этапах водоподготовки позволяет (помимо основной задачи – повышения барьерной роли) попутно решать и другие задачи, связанные с обеззараживанием.

В ряде случаев использование УФ-облучения на этапе первичного обеззараживания позволяет создать условия для сокращения хлорирования и снижения, таким образом, образования хлорорганических соединений в еще неочищенной воде. По результатам исследований и опыта эксплуатации УФ-станций на воде поверхностного источника под воздействием облучения общее микробное число снижается не менее чем на 2 порядка.

Применение УФ-обеззараживания на этапе первичной обработки воды поверхностных водоисточников снижает нагрузку на последующие этапы водоподготовки, повышает барьерную роль сооружений в отношении обеспечения эпидемиологической безопасности, в том числе, в отношении устойчивых к хлорированию микроорганизмов. При этом качество воды, приемлемой для УФ-обеззараживания, имеет достаточно широкий диапазон.

В тех случаях, когда параметры жидкости не позволяют использовать УФ-облучение на этапе первичного обеззараживания, возможен вариант размещения блока ультрафиолетового обеззараживания в середине схемы водоподготовки (после осветления).

УФ-облучение на заключительном этапе водоподготовки обеспечивает надежное обеззараживание по всем показателям, в том числе и в отношении вирусов и возбудителей паразитарных заболеваний. Однако это не исключает необходимости применения хлорсодержащих реагентов перед подачей воды в сеть.

Удачным решением является сочетание УФ-обеззараживания и хлораммонизации. Связанный хлор в

меньшей степени способствует образованию хлорорганических соединений и дольше сохраняется в сети, а его недостаточно высокая эффективность в отношении устойчивых микроорганизмов полностью компенсируется УФ-облучением.

Применение схем глубокой очистки (озонсорбции и мембранной фильтрации) также не исключает использования УФ-облучения. В таких схемах УФ-обеззараживание, наряду с обеспечением дополнительного барьера в отношении возбудителей заболеваний, решает проблему увеличения общего микробного числа после угольных фильтров.

Таким образом, современный подход к обеспечению эпидемиологической безопасности питьевой воды подразумевает использование многоступенчатой схемы очистки и обеззараживания, а применение УФО позволяет обеспечить соответствие обработанной воды требуемым нормативным значениям по микробиологическим показателям и, в ряде случаев, решить ряд эксплуатационных задач, а также проблему образования побочных продуктов дезинфекции.

В УФ-установках должна предусматриваться очистка кварцевых чехлов (без выемки из камеры обеззараживания), т.к. в процессе их работы накапливаются отложения органического и минерального происхождения на внутренней поверхности бактерицидной лампы. На практике применяются системы очистки двух типов: механическая и химическая. В первом случае очистка производится с помощью щеток и электропривода, во втором – путем циркуляции через установку воды с добавлением небольших доз пищевых кислот при помощи промывочного насоса, входящего в комплектацию УФ-установки (рис. 2.3).

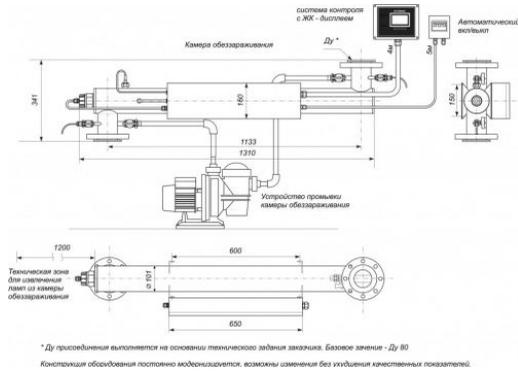


Рис. 2.3. УФ-установка с блоком промывки

Помимо устройств для очистки кварцевых чехлов, установки большой производительности рекомендуется оснащать: датчиками измерения интенсивности УФ-излучения в камере обеззараживания; системой автоматики, гарантирующей звуковой и световой сигналы при снижении минимальной заданной дозы; счетчиками времени наработки ламп и индикаторами исправности каждой лампы; кранами для отбора проб воды на бактериологический анализ.

При выборе схемы обеззараживания необходимо учитывать возможность повторного роста микроорганизмов в сетях. Дело в том, что вода после обеззараживания на очистных сооружениях не является стерильной, и в ней остается некоторое количество микроорганизмов. В ряде случаев в распределительных сетях возможно возникновение условий (например, неблагоприятное техническое и санитарное состояние), способствующих их активному размножению.

Мероприятия, направленные на предотвращение такого повторного роста микроорганизмов, включают в

себя удаление из воды в процессе очистки органических веществ и добавление химических реагентов, обеспечивающих «консервирующий» эффект перед подачей воды в распределительную сеть и периодическую обработку потенциально опасных участков распределительной сети.

В качестве вторичного обеззараживания обычно применяют хлор и хлорсодержащие соединения. Концентрации содержания реагентов в воде нужны значительно ниже, чем для удаления патогенных микроорганизмов, однако важна длительность их наличия.

В Украине метод ультрафиолетового обеззараживания при подготовке питьевой воды пока не нашел широкого применения в крупных масштабах. На ряде водоканалов, например, в Киеве в районе Бортнички, такие проекты находятся в стадии реализации, либо подготовлены проекты.

В то же время установки применяются на небольших водоканалах и на промышленных предприятиях, в фермерских хозяйствах, как для водоподготовки, так и при очистке стоков.

Так, системы продуктивностью свыше 200 м³/час воды несколько лет используются на станции водоснабжения г. Вознесенск (Николаевская обл.). Они обеззараживают воду с помощью совместного действия УФ-лучей и гипохлорита натрия. Воздействие ультрафиолета также применяется на водоканалах населенных пунктов Снятин, Красилов, Надворная и др.

ЛИТЕРАТУРА

4. Горелова Н. Ультрафиолетовое обеззараживание воды. Режим доступа: <https://aw-therm.com.ua/ultrafiolotovoe-obezzarazhivanie-vody/>

РАЗДЕЛ 3 БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ УФО

3.1 Бактерицидное действие УФО

В работе [1] изучена чувствительность к УФО 254 нм кишечных патогенов *Campylobacter jejuni* и *Yersinia enterocolitica* серогруппы 0:3 по сравнению с *Escherichia coli*. Доза УФО-инактивации на 3 log (на 99,9 %) для *C. jejuni*, *Y. enterocolitica* и *E. coli* составила 1,8, 2,7 и 5,0 мДж/см² соответственно.

Результаты инактивации УФО *C. jejuni*, *Y. enterocolitica* и *E. coli* представлены на рис. 3.1.1. Каждая точка представляет результат одного эксперимента, а линии - обобщенную интерпретацию.

Результаты показывают небольшие, но значимые различия в чувствительности этих трех бактерий, которая ранжировалась следующим образом: *C. jejuni* > *Y. enterocolitica* > *E. coli*.

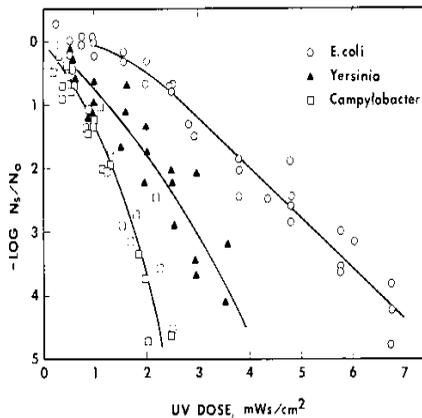


Рис. 3.1.1 Кривые инактивации УФО *C. jejuni*, *Y. enterocolitica* и *E. coli*. Исходные концентрации составляли $10^6 - 10^7$ КОЕ/мл.

Установленные дозы инаktivации на 99,9 % на 3 log приемлемо согласуются с дозами, о которых сообщают для других бактерий. Например, Chang и соавт. [2] показали, что *E. coli*, *Salmonella typhi*, *Shigella sonnei* и *Staphylococcus aureus* инаktivируются на 3 log дозой 7 мДж/см², сопоставимой с данными авторов [1] для *E. coli*. Carlson и соавт. [3] получили подобные дозы (7 - 10 мДж/см²) на 3 log для *E. coli* и неvirulentного штамма *Y. enterocolitica*. Чувствительность к УФО *Legionella pneumophila* в исследовании [4] оказалась подобной для *Y. enterocolitica* в этом эксперименте. Вместе с тем, для 3 log инаktivации получены и другие результаты: для *E. coli* 14 мДж/см² [5] и для virulentного штамма 0:8 *Y. enterocolitica* 22 мДж/см² [3].

Известно, чтобы плазмиды virulentности у микроорганизмов могут быть связаны с обеспечением повышенной устойчивости к дезинфекции [6]. Эта возможная ассоциация изучена при анализе различий в чувствительности изолированной плазмиды 42-MDa и изолированного от этой плазмиды штамма *Y. enterocolitica* 1526/81. Предыдущие исследования продемонстрировали косвенную корреляцию между плазмидой 40-48-MDa и virulentностью *Y. enterocolitica* 1526/81 [7, 8]. Результаты инаktivации опосредовано подтвердили, что плазида virulentности усиливала устойчивость *Y. enterocolitica* 1526/81 к УФО. В отличие от данных Carlson и соавт. [3], согласно которым два неvirulentных штамма были значительно более чувствительными к УФО, чем virulentный (наличие плазмиды) штамм *Y. enterocolitica*. В этом исследовании virulentный штамм *Y. enterocolitica* серогруппы 0:8 содержал две плазмиды 41 и 73 MDa, которые отсутствовали в неvirulentных штаммах.

Исследование Kay и соавт. [9] показало возможность связи плазмиды 82-MDa с virulentностью *Y.*

enterocolitica. Поскольку эта плазмида присутствовала в штамме, проверенном Carlson и соавт. [3] а не в этом исследовании [1], существует возможность, что прочная резистентность у вирулентного штамма Carlson и соавт. [3], могла быть связана с экспрессией вирулентности. Однако, эксперименты по трансконъюгации Heeseman и Laufs [10] позволили убедительно показать, что вирулентность, судя по смертности мышей, такая же как у Kay и соавт., связана с плазмидой 42-MDa.

Эти исследования подтверждают: если плазмида вирулентности действительно обеспечивает защиту от дезинфекции, это является определяющим фактором для штамма бактерии, типа дезинфекционного средства, и окружающих условий (например, pH и температуры).

Изучена фотореактивация *E. coli* после инактивации УФО низкого (LP) (254 нм), среднего (MP) (220 - 580 нм) и фильтрованного среднего (MPF) (300 - 580 нм) давления. Использован тест «чувствительный участок эндонуклеазы» (an endonuclease sensitive site ESS) для определения числа измененных УФО димеров пиримидина в геномной ДНК *E. coli*. Обычный анализ культивирования использовался для исследования способности к образованию колоний (CFA) *E. coli*. Установлено восстановление более чем 80 % димеров пиримидина, LP или MPF, в то время как после MP репарация димеров практически не наблюдалась. Судя по показателю способности к образованию колоний (colony-forming-ability CFA) CFA *E. coli* уровни реактивации были эквивалентны 0,9, 2,3 и 1,7 после инактивации на 3 log LP, MP и MPF соответственно. Авторы предположили, что MP с длиной волны 220 - 300 нм разрушает эндогенную фотолиазу – фермент, определяющий фотореактивацию [11].

Механизмы инактивации УФО при разных длинах волн различны. Бактерицидный эффект коротковолнового УФО (УФО-С и УФО-В; 220 - 320 нм) [12] обусловлены формированием димеров цис-син циклобутана пиримидина в ДНК. Это замедляет нормальное реплицирование, в результате происходит инактивация микроорганизмов. Помимо геномов, белки и ферменты с ненасыщенными связями, как известно, поглощают УФО-С и УФО-В, что может привести к их деструкции. С другой стороны, длинноволновое УФО (УФО-А; 320 - 400 нм [13]), как, известно, повреждает бактерии, главным образом, вследствие образования активных радикалов, таких как O_2^{\cdot} , H_2O_2 и $\cdot OH$, которые повреждают геном и другие внутриклеточные элементы, вызывая летальные и сублетальные эффекты, такие как мутации и задержка роста [14-18].

Некоторые микроорганизмы, как известно, обладают механизмами восстановления УФО поврежденной ДНК. Фотореактивация - один из механизмов репарации ДНК, в то время как другие механизмы обычно рассматриваются как темновое восстановление в отличие от фотореактивации [19].

Фотореактивации уделяется особое внимание, поскольку она может значительно снизить эффективность УФО-дезинфекции в течение нескольких часов после обработки. Фотореактивация - явление, при котором УФО-инактивированные микроорганизмы восстанавливают свою жизнедеятельность путем фоторепарации повреждений в ДНК, используя энергию УФ волн в диапазоне 310 - 480 нм и фермент фотолиазу [14].

Поэтому, УФО-А является незаменимым для фотореактивации, несмотря на летальные и сублетальные эффекты для микроорганизмов, как упомянуто выше. Jagger назвал эту фотореактивацию сопутствующим

обстоятельством, потому что у света как источника инактивации есть потенциал к фоторепарации [15].

Способность к фотореактивации отличается у различных видов микроорганизмов. Как известно, большинство штаммов *E. coli*, индикаторных бактерий, используемых в контроле качества воды, способно к фотореактивации. Фототиаза *E. coli* предназначена, в основном, для репарации димеров пиримидина, в то время как у других микроорганизмов есть другие ферменты фотореактивации [20-22]. Разнообразие и распределение фототиазы - все еще спорные проблемы, и поэтому важно исследовать способность фотореактивации ключевых микроорганизмов, таких как бактерии индикатора. Кроме того, количественное определение фотореактивации позволяет вычислить дозы УФО, необходимые для ее компенсации.

Обычные лампы УФО, используемые для дезинфекции, работают при низком (LP) и среднем (MP) давлении. УФ лампы LP генерируют свет с длиной волны 254 нм, которая наиболее эффективно поглощается нуклеотидами ДНК [12]. С другой стороны, УФ-лампы MP являются источником света в широком диапазоне длин волны от 200 до 600 нм с высокой интенсивностью, что позволяет эксплуатировать их при более высоких объемных скоростях потока, чем УФ-лампы LP [13, 23]. Как известно УФ-лампы MP столь же или более эффективны при инактивации микроорганизмов, как и УФ-лампы LP [24-26]. Вместе с тем, и в этом случае наблюдается фотореактивация, что влияет на результаты дезинфекции и требует дальнейшей инактивации.

Цель этого исследования [11] состояла в сравнении уровней и сроков фотореактивации *E. coli* после обработки УФО, генерируемого полихроматической УФ-MP (220 - 580 нм) и монохроматической УФ-LP (254 нм)

лампой. Также исследована фотореактивация *E. coli* после воздействия света в диапазоне 300 - 580 нм, генерируемого лампами MPF. Наряду с обычным культивированием использовали тест ESS для определения числа димеров пиримидина в ДНК *E. coli* [27]. Это позволяет оценить инактивацию и последующую фотореактивацию *E. coli* и на геномном уровне, и на уровне CFA.

Результаты инактивации *E. coli* УФО [11] состоят в следующем (рис. 3.1.2). Установлено, что высокие дозы УФО вызывают дефрагментации ДНК на более короткие молекулы.

Анализ рис. 3.1.2 позволил получить рис. 3.1.3, где представлены числовые профили ESS *E. coli* во время воздействия УФО, генерируемого лампами LP, MP или MPF. Как показано на рисунке, число ESS под влиянием УФО увеличилось параллельно с увеличением доз УФО от каждой лампы. Рис. 3.1.4 иллюстрирует линейное уменьшение CFA под влиянием УФО LP, MP или MPF с увеличением доз УФО для всех ламп. Как показано на рис. 3.1.3 и 3.1.4, существенные отличия в уровнях ESS и CFA для трех типов ламп отсутствовали.

Как показано на рис. 3.1.5 зависимости между уровнями ESS и CFA во время воздействия LP, MP или MPF линейные однотипные.

Фотореактивация после воздействия УФО, генерируемого лампами LP, MP или MPF.

На рис. 3.1.6 представлены типичные изображения геля для *E. coli* во время воздействия флуоресцентного экспонирования после инактивации УФО, генерируемого лампами LP, MP или MPF.

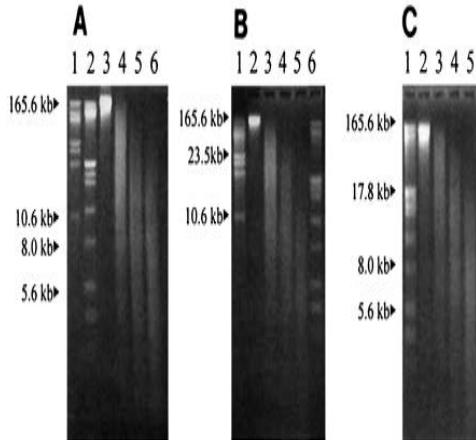


Рис. 3.1.2 Изображение геля для теста ESS при воздействии на *E. coli* УФО, генерируемого лампами LP, MP или MPF. (А) УФО LP: линии 1 и 2, стандартные маркерные гены; линия 3, отсутствие воздействия; линии 4 - 6, дозы УФО 1,9; 3,8; 5,7 мДж/см², соответственно. (В) УФО MP: линии 1 и 6, стандартные маркерные гены; линия 2, отсутствие воздействия; линии 3 - 5, дозы УФО 2,1; 4,2; 6,3 мДж/см², соответственно. (С) УФО MPF: линия 1, стандартный маркерный ген; линия 2, отсутствие воздействия; линии 3 - 5, дозы УФО 1,8; 3,6; 5,4 мДж/см², соответственно

Как показано на рис. 3.1.2, ESS, индуцированная LP и MPF, постепенно восстанавливалась во время воздействия флуоресцентного света; в среднем 84 и 83 % ESS восстановлено за 3 часа, соответственно. С другой стороны, после воздействия MP уровень ESS практически не восстанавливался.

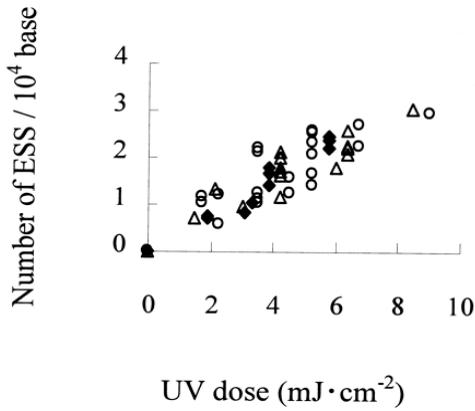


Рис. 3.1.3 Уровни ESS в *E. coli* после воздействия УФО, генерируемого лампами LP(♦), MP (△) или MPF (○). Результаты пяти независимых экспериментов для каждого типа лампы

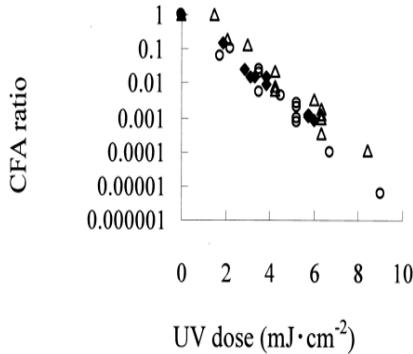


Рис. 3.1.4 Уровни CFA *E. coli* после воздействия УФО, генерируемого лампами LP(♦), MP (△) или MPF (○). Результаты пяти независимых экспериментов для каждого типа лампы.

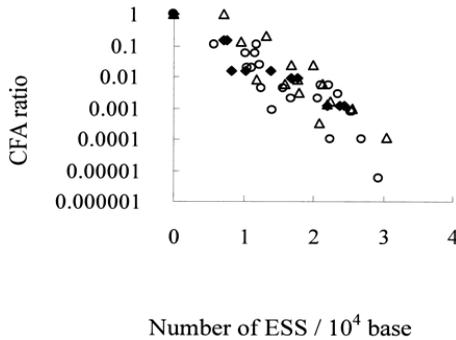


Рис. 3.1.5 Зависимости между уровнями ESS и CFA для *E. coli* после воздействия УФО, генерируемого лампами LP(◆), MP (△) или MPF (○). Результаты пяти независимых экспериментов для каждого типа лампы.

Рис. 3.1.8 иллюстрирует результаты фоторепарации *in vivo*, *in vitro* с неповрежденной фотолиазой и *in vitro* с фотолиазой после воздействия УФО MP. Полученные данные свидетельствуют, что *E. coli* фотореактивируется во всех случаях, поэтому репарация ESS не связана с деструкцией эндогенной фотолиазы.

Рис. 3.1.9 показывает профили CFA *E. coli* под влиянием флуоресцентного света после инактивации УФО LP, MP, MPF. После инактивации УФО LP на 3-log реактивация после воздействия флуоресцентного света в течение 3 часов была эквивалентна 0,9- и 1,7-log инактивации. После инактивации УФО MP установлено небольшое восстановление, в среднем эквивалентное 2,3 log инактивации при тех же условиях. Характеристики фотореактивации после инактивации УФО LP, MP, MPF представлены в табл. 3.1.1. Зависимости между уровнями ESS и CFA после инактивации УФО LP, MP, MPF показаны на рис. 3.1.10.

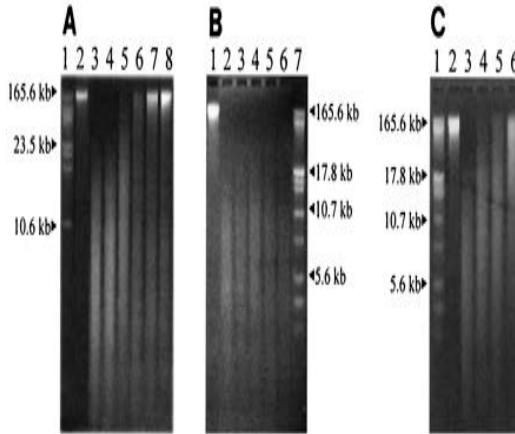


Рис. 3.1.6 Изображения геля для теста ESS с *E. coli* под влиянием флуоресцентного света после инактивации УФО, генерируемого лампами LP, MP или MPF. (А) УФО LP: линия 1, стандартный маркерный ген; линия 2, отсутствие воздействия; линия 3, доза УФО 5,7 мДж/см², линии 4 – 8, доза УФО 5,7 мДж/см², сопровождаемая воздействием флуоресцентного света в течение 30, 60, 90, 120, 180 минут, соответственно. (В) УФО MP: линия 1, отсутствие воздействия; линия 2, доза УФО 6,3 мДж/см², линии 3 – 6, доза УФО 6,3 мДж/см², сопровождаемая воздействием флуоресцентного света в течение 60, 90, 120, 180 минут соответственно; линия 7, стандартный маркерный ген. (С) УФО MPF: линия 1, стандартный маркерный ген; линия 2, отсутствие воздействия; линия 3, доза УФО 5,4 мДж/см², линии 4 - 6, доза УФО 5,4 мДж/см², сопровождаемая воздействием флуоресцентного света в течение 60, 120, 180 минут соответственно

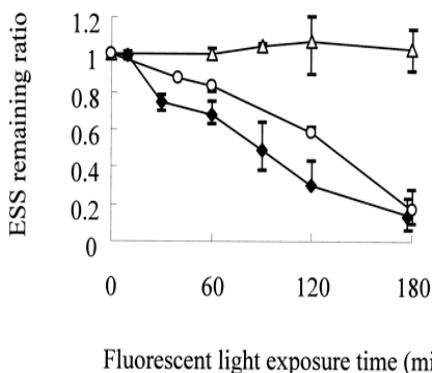


Рис. 3.1.7 Уровни ESS под влиянием флуоресцентного света после воздействия УФО LP UV (◆), MP UV (△), or MPF UV (○). Символы указывают средние результаты двух или трех независимых экспериментов, бруски показывают максимальные и минимальные значения

Таким образом, авторы [11] приходят к выводу, что инактивация УФО в широком диапазоне длин волны более эффективна в контексте уменьшения последующей фотореактивацию *E. coli*, что можно рассматривать как преимущество этого типа ламп перед остальными.

Исследование [28] посвящено оценке потенциала реактивации непатогенного лабораторного штамма *E. coli* после обработки УФО низкого и среднего давления. Образцы были облучены дозами 5, 8, и 10 мДж/см² при низком давлении, 3, 5, 8 и 10 мДж/см² при среднем давлении. После облучения образцы инкубировали при 37 °C на свету или в темноте. Подсчет колоний производили через 4 часа после инкубации. Результаты этого исследования показали, что *E. coli* подвергается фотореактивации после экспонирования УФО низкого

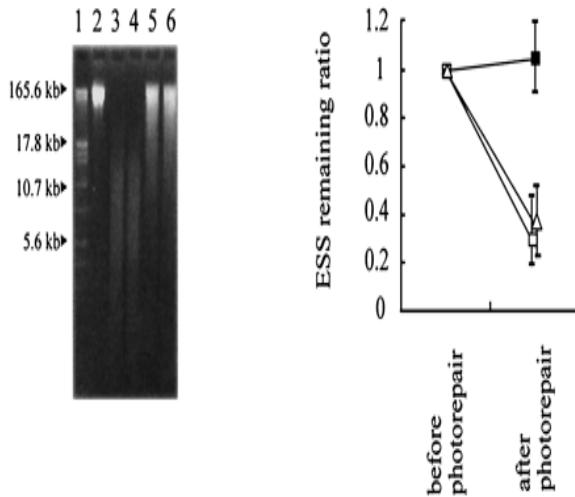


Рис. 3.1.8 Фоторепарация ESS *in vivo* (■), *in vitro* с неповрежденной фотолиазой(□) и *in vitro* с фотолиазой после после инактивации УФО МР (△). Линия 1, стандартный маркерный ген; линия 2, отсутствие воздействия; линия 3, доза УФО 6,3 мДж/см², линия 4, доза УФО 6,3 мДж/см², сопровождаемая фоторепарацией *in vivo*; линии 5 и 6, доза УФО 6,3 мДж/см², сопровождаемая фоторепарацией *in vitro* с неповрежденной фотолиазой (линия 5) или с обработанной УФО МР фотолиазой (линия 6). Для фоторепарации *in vivo* образцы *E. coli* после УФО МР были впоследствии подвергнуты воздействию флуоресцентного света. Для фоторепарации *in vitro*, ДНК *E. coli* после УФО МР была подвергнута воздействию флуоресцентного света *in vitro* с неповрежденной или обработанной УФО МР фотолиазой. Символы указывают результаты двух или трех независимых экспериментов, бруски показывают максимальные и минимальные значения давления, в отличие от УФО среднего давления в исследованных дозах. Минимальная реактивация в последнем случае наблюдалась при дозах 3 мДж/см²

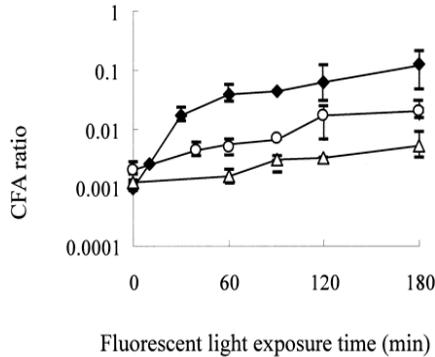


Рис. 3.1.9 Уровни CFA под влиянием флуоресцентного света после инактивации УФО LP (◆), MP (△), MPF (○). Символы указывают результаты двух или трех независимых экспериментов, бруски показывают максимальные и минимальные значения.

Как показано ранее, УФО эффективно инактивирует болезнетворные микроорганизмы [29], формируя ограниченные количества побочных продуктов дезинфекции [30]. Эффективность УФО при биологической инактивации объясняется, прежде всего, абсорбцией молекулами ДНК УФО фотонов в диапазоне 200 - 300 нм с пиковым поглощением при 260 нм. Как отмечалось выше [19], это поглощение создает повреждение оснований нуклеотида ДНК, создавая, таким образом, новые связи между смежными нуклеотидами на той же самой нити ДНК. Это повреждение особенно свойственно основаниям пиримидина. Если повреждение не восстанавливается, блокируется репликация ДНК, что, в конечном счете приводит к гибели клетки.

Таблица 3.1.1
Характеристики фотореактивации *E. coli* после инактивации УФО LP, MP, MPF

УФО	Репарация ESS (%)	Репарация CFA ^a (log ₁₀)	Финальная инактивации CFA ^b (log ₁₀)
LP	84,2 (72,6-94,8) ^c	2,09 (2,00-2,18)	0,92 (0,83-1,02)
MP	<0 (<0-3,2)	0,61 (0,53-0,83)	2,29 (2,07-2,51)
MPF	83,1 (75,1-93,1)	1,02 (0,95-1,38)	1,70 (1,67-1,73)

Примечания:^a log (уровень CFA после фотореактивации)–log (уровень CFA до фотореактивации); ^b log (уровень CFA после фотореактивации); ^c представлены результаты двух или трех независимых экспериментов. Числа в круглых скобках являются минимальными и максимальными значениями.

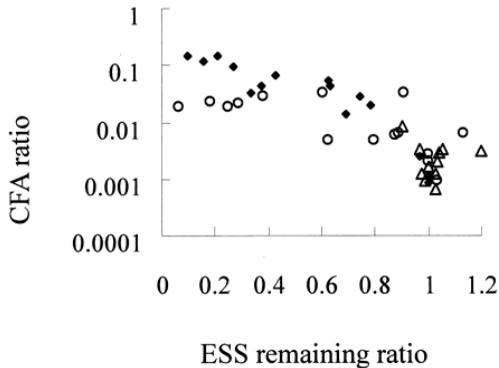


Рис. 3.1.10 Зависимости между уровнями ESS и CFA под влиянием флуоресцентного света после инактивации УФО LP (◆), MP (△), MPF (○). Данные показывают три независимых результата для каждого типа лампы

В очистке воды традиционно использовались ртутные УФО лампы низкого давления со спектром излучения 254 нм [31]. Работающие при низком давлении лампы считают бактерицидными из-за этой почти монохроматической эмиссии, которая близка поглощающей длине волны ДНК. Микробная инактивация и последующая способность определенных микроорганизмов реактивироваться после воздействия УФО низкого давления подробно освещены в работах [12, 19].

УФО лампы среднего давления в последнее время считают эффективной альтернативой лампам низкого давления. В отличие от систем низкого давления лампы среднего давления полихроматические: диапазон длин волны колеблется в пределах от ультрафиолетового (185 нм) до инфракрасного (1 367 нм) [32]. Пример различия в относительной спектральной излучательной способности между УФО низкого и среднего давления в длинах волны между 200 и 400 нм представлен на рис. 3.1.11 [31]. Увеличенное использование УФО среднего давления в установках очистки воды вызвало необходимость оценки относительной эффективности полихроматического УФО при инактивации и потенциальной реактивации микроорганизмов.

В результате воздействия УФО как компонента солнечного света многие микроорганизмы разработали различные механизмы компенсации, которые реализуются двумя главными путями: восстановление нуклеотида и фотореактивация [33]. Темновое восстановление нуклеотида включает действие более чем дюжины протеинов, которые координируют удаление поврежденного фрагмента ДНК [34]. В процессе фотореактивации используется фермент фотолиаза, который полностью изменяет УФО-повреждение ДНК.

Фотореактивация – зависимый от света процесс, для которого необходимы определенные длины волн света в пределах от 300 до 500 нм [35].

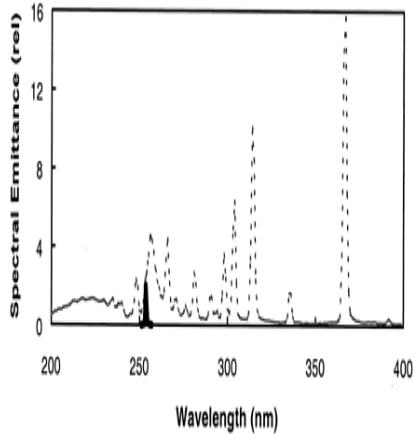


Рис. 3.1.11 Сравнение относительной спектральной эмиссии для УФО-ламп низкого (—) и среднего(----) давления [12].

Цель этого исследования [28] состояла в сравнении потенциала реактивации *E. coli* после воздействия УФО низкого и среднего давления.

В прошлом исследования реактивации касались УФО ламп низкого давления [34, 36-38], что нельзя сказать об УФО ламп среднего давления.

Начальные \log инактивации *E. coli* после воздействия различных доз УФО низкого - и среднего давления представлена в табл. 3.1.2.

Таблица 3.1.2

Начальные log инактивации *E. coli* после воздействия УФО низкого - и среднего давления

Источник УФО	Доза УФО, мДж/см ² ^a		Число опытов	Начальные log инактивации (M ± m)
	взвешенные	невзвешенные		
Лампы низкого давления	NA	5	3	1,6 ± 0.32
	NA	8	2	4,2 ± 0.27
	NA	10	3	5,0 ± 0.21
Лампы среднего давления	3	4	2	4,7 ± 0.15
	5	6,6	2	4,9 ± 0.71
	8	10,6	2	5,0 ± 0.11
	10	13,3	2	5,2 ± 0.35

Примечания: ^a дозы УФО выражены как (weighted) и (unweighted) величины в мДж/см²; NA - не применялось

Как показано в табл. 3.1.2, есть общие черты в log инактивации между УФО ламп среднего и низкого давления в дозах 8 и 10 мДж/см², но не при 5 мДж/см²: различия весьма существенные - 4,9 и 1,6 соответственно.

Сравнение светового и темнового восстановления после воздействия УФО ламп низкого и среднего давления представлено на рис. 3.1.12. Все образцы, подвергнутые действию доз УФО 5, 8 и 10 мДж/см², источником которого являлись лампы низкого давления, показали фотореактивацию (световую). Тогда, как все образцы, культивированные в темноте, показали ограниченную реактивацию или ее отсутствие. Максимальная фотореактивация наступала через 2 часа после воздействия дозы УФО низкого давления 5 мДж/см² и через 3 часа при дозах 8 и 10 мДж/см². Облученные УФО среднего давления образцы в тех же самых дозах показали ограниченную реактивацию или ее отсутствие при 4 часах инкубации в световых или темновых условиях.

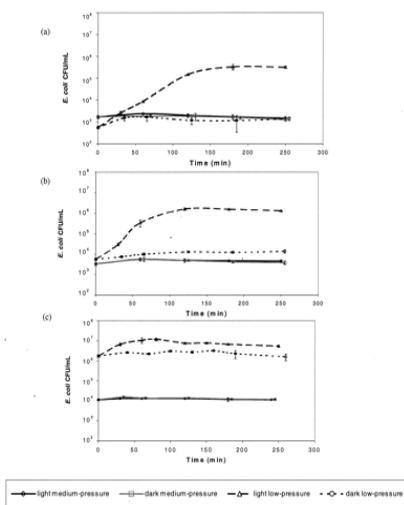


Рис. 3.1.12 Фотореактивация и потенциал темнового восстановления *E. coli* после воздействия УФО низкого и среднего давления в дозах 10 (а), 8 (б), и 5 (с) мДж/см².

Рис. 3.1.13 показывает сравнение исходного уровня *E. coli* до и после обработки УФО при световом и темновом восстановлении за максимальное время 180 мин после дозы 10 мДж/см² УФО низкого и среднего давления. Данные представляют средние числа от двух экспериментов.

Далее исследовали возможность репарации после УФО среднего давления со сниженной дозой 3 мДж/см². После инкубации в условиях фотореактивации (световых) наблюдался несколько больший уровень репарации, чем при других дозах среднего давления (рис. 3.1.14). В отличие от УФО низкого давления не наблюдалась немедленная репарация облученных образцов в условиях фотореактивации: она обнаруживалась через 60 минут

после экспонирования. Максимальный уровень репарации 0,6 log отмечен через 240 минут на свету, тогда как в темноте репарация отсутствовала.

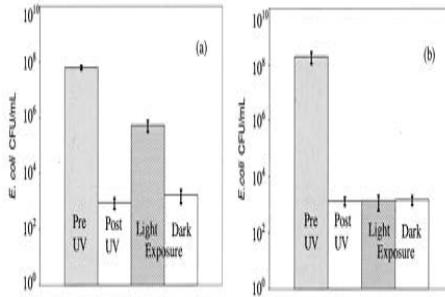


Рис. 3.1.13 Облучение *E. coli* в дозе 10 мДж/см²; источники УФ лампы низкого (а) и среднего (б) давления; показаны средние концентрации до, после облучения и после инкубации при фотореактивации в световых и темновых условиях в оптимальное время 180 мин. Средние числа и допустимые отклонения основаны на двух отдельных экспериментах, в каждом используя три опыта с соответствующими разбавлениями (n = 6).

В табл. 3.1.3 и 3.1.4 представлены данные «эффективных» значений репарации при световых и темновых условиях и дозах 5, 8, и 10 мДж/см². Эффективную репарацию определяли как разницу между log КОЕ/мл после репарации и log КОЕ/мл немедленно после воздействия УФО.

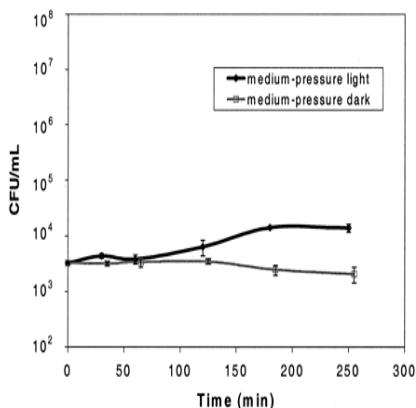


Рис. 3.1.14 Потенциал светового и темнового восстановления *E. coli* после обработки УФО среднего давления в дозе мДж/см².

Таблица 3.1.3

Средняя эффективная репарация в log *E. coli* при световых условиях инкубации

Доза УФО, мДж/ см ²	Источ- ник УФО	Время максималь ной репарации, min	Log КОЕ/мл (M ± m) после:		Сред- ние log репа- рации ^a
			УФО	световой реакти- вации	
5	Низкое	120	6,1 ± 0,12	6,8 ± 0,18	0,7
5	Среднее	120	3,8 ± 0,90	3,9 ± 0,71	0,1
8	Низкое	180	3,6 ± 0,38	6,2 ± 0,03	2,6
8	Среднее	180	3,4 ± 0,32	3,5 ± 0,44	0,1
10	Низкое	180	3,0 ± 0,24	5,7 ± 0,25	2,7
10	Среднее	180	3,1 ± 0,17	3,1 ± 0,18	0,0

Примечание: ^a рассчитаны как разница между log КОЕ/мл после инкубации в световых условиях и log КОЕ/мл после воздействия УФО.

Таблица 3.1.4

Средняя эффективная репарация в $\log E. coli$ при инкубации в темновых условиях

Доза УФО, мДж/ см ²	Источ- ник УФО	Время максималь- ной репарации, min	Log КОЕ/мл ($M \pm m$) после:		Сред- ние log репа- рации ^a
			УФО	световой реакти- вации	
5	Низкое	120	$6,1 \pm 0,12$	$6,2 \pm 0,19$	0,1
5	Среднее	120	$3,8 \pm 0,90$	$3,9 \pm 0,81$	0,1
8	Низкое	180	$3,6 \pm 0,38$	$3,9 \pm 0,28$	0,4
8	Среднее	180	$3,4 \pm 0,32$	$3,4 \pm 0,52$	0,0
10	Низкое	180	$3,0 \pm 0,24$	$3,2 \pm 0,18$	0,3
10	Среднее	180	$3,1 \pm 0,17$	$3,2 \pm 0,13$	0,0

Примечание: ^a рассчитаны как разницы между \log КОЕ/мл после инкубации в темновых условиях и \log КОЕ/мл после воздействия УФО.

Самое значимое различие в потенциале репарации между УФО низкого и среднего давления наблюдалось при дозах 10 и 8 мДж/см². После УФО низкого давления в дозе 10 мДж/см² эффективная репарация на 2,8 \log наблюдалась в световых условиях, в то время как для УФО среднего давления какая-либо фотореактивация в той же дозе отсутствовала (табл. 3.1.3 и рис. 3.1.14). Экспонирование образцов в световых условиях после УФО низкого давления в дозе 8 мДж/см² показало эффективную репарацию на 2,6 и 0,1 \log после УФО среднего давления (табл. 3.1.3). При дозе 5 мДж/см² эти цифры составляли 0,7 и 0,1 (табл. 3.1.3). Инкубация в темновых условиях после УФО и низкого, и среднего давления показала ограничение или отсутствие эффективного восстановления (табл. 3.1.4).

В обсуждении авторы отмечают следующее. Прежде всего, объясняется выбор использованного штамма *E. coli* (ATCC 11229; American Type Culture Collection, Manassas, Va.), который, как показано ранее, подвергается фотореактивации после обработки УФО низкого давления до дозы 28 мДж/см^2 [36]. Учитывая, что фермент фотореактивации фотолиаза активен при определенных длинах волн (300 - 500 нм) и определенной интенсивности света [19], предварительное исследование определяло соответствующий источник света для фотореактивации. Установлено, что *E. coli* подвергалась фоторепарации только после экспонирования определенных длин волн.

Результаты этого исследования подтверждают предыдущие исследования относительно фоторепарации *E. coli* после воздействия УФО низкого давления [34-37].

Фотореактивация *E. coli* после УФО низкого давления быстро увеличивалась, достигая максимальных уровней приблизительно через 2 - 3 часа. Задержка во времени репарации была обнаружена при более высоких дозах, поскольку время, необходимое для репарации, увеличивалось с увеличением дозы УФО (рис. 3.1.14). Вследствие того, что с увеличением дозы УФО закономерно возрастает повреждение ДНК. Поэтому, возрастает время репарации, так как в каждой *E. coli* есть порядка 20 фотолиаз [19, 38], и каждый фермент может восстановить только приблизительно 5 димеров в минуту [19, 39].

Хотя фоторепарация наблюдалась после каждой дозы УФО низкого давления, никогда не достигалась исходная концентрация *E. coli* до обработки УФО. То есть, полной репарации не происходило, что указывает на необратимое повреждение клеток. Все образцы, культивированные в темных условиях, показали намного

более низкие уровни репарации (рис. 3.1.14), как ранее сообщалось [37].

Ранее предполагалось, что более широкие длины волн, испускаемые лампами УФО среднего давления, могут вызвать дополнительное повреждение микроорганизмов, приводя впоследствии к более высоким уровням инактивации, по сравнению с УФО низкого давления [13, 40].

Исследования показали, что длины волн, кроме испускаемых лампами, работающими при низком давлении, могут вызвать повреждение ДНК до различных степеней [12, 41].

При обработке полихроматическим УФО в дополнение к ДНК могут также повреждаться другие биологические молекулы. Длины волн, испускаемые лампами среднего давления, включают УФ-А (320 - 400 нм), УФ-В (290 - 320 нм) и УФ-С диапазоны (190 - 290 нм). Длины волн в УФ-А диапазоне могут воздействовать на мембраны и мембранную проницаемость, длины волны в УФ-В и УФ-С диапазонах поглощаются белками [12, 42].

Некоторые исследования показали сопоставимые уровни инактивации при обработке УФО низкого и среднего давления [24, 43]. В данном исследовании [28] УФО в дозах 8 и 10 мДж/см² УФО низкого и среднего давления привело к сопоставимым уровням инактивации, но в дозах 5 мДж/см² это подобие не наблюдалось (табл. 3.1.3). Эта более низкая доза продемонстрировала намного более высокую степень инактивации после УФО среднего давления.

Большинство исследований по оценке уровней инактивации УФО среднего давления не учитывали уровни репарации после облучения [24, 29, 43-45]. Результаты этого исследования [28] дают понять о реальном отличии

между фоторепарацией после УФО низкого и среднего давления.

Для определения возможности фоторепарации после УФО среднего давления доза была снижена от 5 до 3 мДж/см². В этой более низкой дозе наблюдался более высокий уровень фотореактивации *E. coli* (рис. 3.1.15). Это демонстрирует порог, ниже которого после УФО среднего давления фоторепарация возможна.

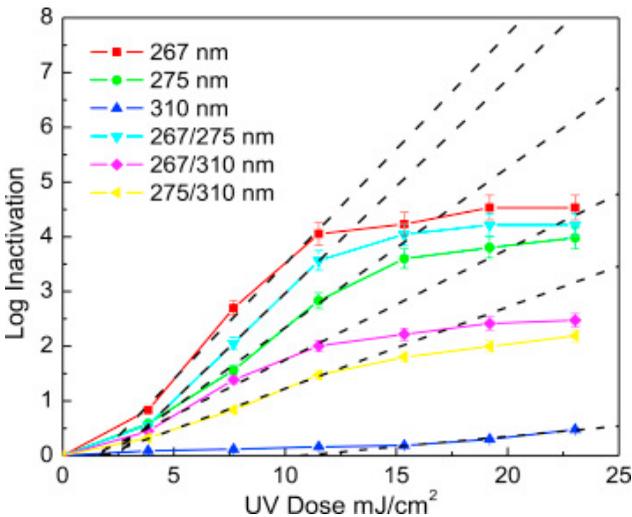


Рис. 3.1.15 Профиль инактивации *E. coli* под воздействиями UV-LEDs 267, 275, 310, 267/275, 267/310 и 275/310 nm. Пунктирные линии показывают линейную зависимость. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных.

Ранее сообщалось об ингибировании репарации после облучения определенными длинами волн УФО [46-48]. Например, ингибирование наблюдалось при очень высоких дозах УФ-А [48] вследствие синергических эффектов между двумя УФ-А длинами волн [47].

Ингибирование репарации могло бы отразить определенную способность УФ-А вызывать необратимые изменения, включая метаболическое ингибирование [46]. Судя по результатам этого исследования [28], могут быть синергические эффекты между многими длинами волны, испускаемыми лампами среднего давления, которые не происходят с работающими при низком давлении лампами.

Другое возможное объяснение ингибирования репарации могло бы состоять в повреждении ферментов, участвующих в репарации. УФ длины волн ниже 230 нм (в УФ-С диапазоне) интенсивно поглощаются белками. Поглощение белками в этих длинах волны эквивалентно таковому ДНК при 260 нм [12]. Хотя УФ поглощение белками рассматривается как незначительная доля в общем объеме инактивации [42], любое повреждение ферментов следует рассматривать как значимое [38].

Результаты этого исследования [28] показывают, что полихроматическое УФО обладает преимуществом перед монохроматическим при очистке воды в низкой дозе. УФО среднего давления может обеспечить лучшую защиту против фотореактивации в течение 30 - 180 минут в отличие от УФО низкого давления.

Авторы рекомендуют дальнейшие исследования с УФО среднего давления с целью определения, какие длины волны и где вызывают дополнительное повреждение. Это касается также исследования других микроорганизмов. Необходимо изучение эффективности УФО среднего давления в реальных условиях обработки воды на станциях водоочистки.

УФО, источником которого являются ультрафиолетовые светодиоды UV-LEDs, является все более очевидной потенциальной заменой традиционных ультрафиолетовых ламп для дезинфекции воды. Однако

исследований для любых выводов не достаточно. В работе [49] были применены UV-LEDs с простой - UVS-LEDs (267, 275, 310 нм) и комбинированной - UVC-LEDs (267/275, 267/310 и 275/310 нм) длиной волны в пилотной системе дезинфекции воды. В обоих случаях наблюдалась эффективная инактивации с последующей реактивацией (фотооживление и темновое восстановление). Тест-микроорганизмом служил модельный штамм *E. coli*. Установлено, что UVS-LEDs с длиной волны 267 нм наиболее эффективно по сравнению с другими вариантами. Подтверждено доминирование фотореактивации в процессах ревитализации микроорганизмов после обработки УФО. UVS-LEDs 275 nm показало большую стабильность инактивации, что можно объяснить денатурацией белков. Синергетический эффект для UVC-LEDs в этом исследовании отсутствовал.

Результаты и их обсуждение в этой работе выражаются в следующем.

Профиль инактивации *E. coli* UV-LED традиционно представлен «плечом» и «хвостом» (рис. 3.15). «Плечо», возможно, объясняется УФО-зависимым процессом восстановления, и пороговое значение представляет количество инаktivированных микроорганизмов [5, 50, 51]. Наличие «хвоста», вероятно, связано с индивидуальной чувствительностью микроорганизмов в популяции и наличием микробных агрегатов во время обработки [52].

Уровень обеззараживания получен из log-линейной части кривой инаktivации. Для длины волны 267 нм установлена наиболее высокая инаktivация, для 310 нм - наименьшая (рис. 3.1.15). Кроме этого, для 267 нм выявлен более высокий уровень константы k 0,42 (рис. 3.16), что совпадает с сообщениями об уровнях 0,43 и 0.41 по данным литературы [53, 54]. Значение k при 275

нм составляло 0,292, то есть ниже 0,422 согласно [55]. Это может произойти из-за различных условий эксперимента и использования различных штаммов *E. coli*. Однако уровень k 0,292 при 275 нм в этой работе [49] был подобен 0,29 и 0,30 при 280 нм по данным [53, 54] соответственно. Это очевидно, поскольку длины волн 275 и 280 нм близки по размерам. Следует обратить внимание, что для UVC-LEDs 267/275 нм $k = 0,391$ была больше, чем $k = 0,292$ для UVS-LEDs 275 нм. Это, возможно, вызвано более высоким бактерицидным эффектом 267 нм в UVC-LEDs, как ранее сообщалось в литературе [56]. Уровни k не использовались ранее [57], поэтому эффективность инактивации UV-LEDs при 259, 268, 275, 289 и 370 нм была сравнена с таковой для ртутных ламп низкого давления при 253,7 нм для *E. coli*, *Listeria* и *Salmonella* с использованием Log Count Reduction (LCR). В эквивалентной ультрафиолетовой дозе (7 мДж/см^2) UV-LEDs при 259 и 268 нм достигло самого высокого LCR из проверенных длин волны, что согласуется с результатами авторов [49] при 267 нм. В этой работе [49] доза для инактивации свыше 3,0 и 4,0 log была 8,78, 10,09, $12,26 \text{ мДж/см}^2$ и 11,52, 15,35 и $23,04 \text{ мДж/см}^2$ соответственно для 267, 267/275, 275 nm соответственно. В то время, как для других вариантов UV-LEDs требовались относительно высокие дозы при тех же log инактивации, что согласуется с предыдущими исследованиями [53-55, 58-61]. По сравнению с другими UV-LEDs при 267 нм требовал более низкой дозы $8,78 \text{ мДж/см}^2$ для инактивации свыше 3,0 log для *E. coli*.

Фотореактивация

Проценты фотореактивации для образцов, обработанных UV-LED при 275 нм были статистически ниже ($p < 0,005$), чем для других вариантов в этом исследовании [49] при инактивации на 3,0 и 4,0 log (рис. 3.1.16). Следует обратить внимание, что облучение при

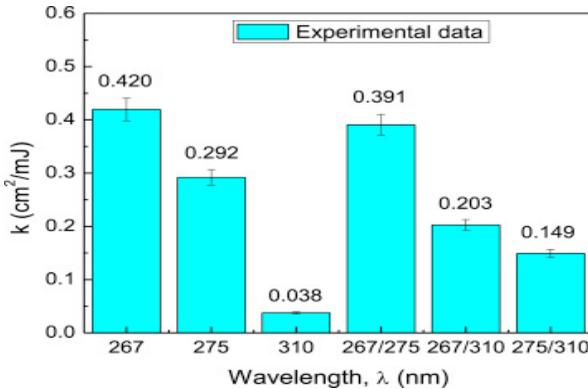


Рис. 3.1.16 Константы уровня инактивации, k ($\text{cm}^2/\text{мДж}$) для *E. coli* при различных длинах волн UV-LEDs. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных.

267 нм UV-LED было более эффективным, чем при 310/275 и 267/257 нм. Однако проценты фотореактивации после облучения при 310/275 и 267/275 нм были статистически ниже ($p < 0,05$), чем при 267 нм (рис. 3.1.17). Это может объясняться влиянием длины волны 275 нм в комбинации 310/275 нм, которая помогла снизить проценты фотореактивации. Это согласуется с предыдущим исследованием [54], где фотореактивация *E. coli* была значительно угнетена при 280 нм, что близко 275 нм в этом исследовании [49]. В другом исследовании аденовирус был эффективно инактивирован 285 нм, что было объяснено повреждением белков [53]. Механизм инактивации лампой среднего давления (MP UV) может быть частично связан с повреждением белков в диапазоне волн 275 и 280 нм [62]. Инактивация значительно уменьшилась, поскольку время фотореактивации увеличилось. Для 275 нм установлена значительно более высокая инактивация на 3-4 \log ($p < 0,005$), чем для 267, 267/275 и 275/310 нм UV-LED (рис.

3.1.17a и 3.1.17b). Поэтому репрессивный эффект при 275 nm в этом [49] исследовании может быть связан с необратимым повреждением белка и репарации ДНК. Более низкий процент фотореактивации в обоих UV-LEDs при более высокой дозе (инактивация на 4,0 log) (рис. 3.1.18b) сравнительно ниже дозы для инактивация на 3,0 log (рис. 3.1.18a), что объясняют необходимостью увеличения дозы при уменьшении фотореактивации, что также согласуется с предыдущими исследованиями [63, 64].

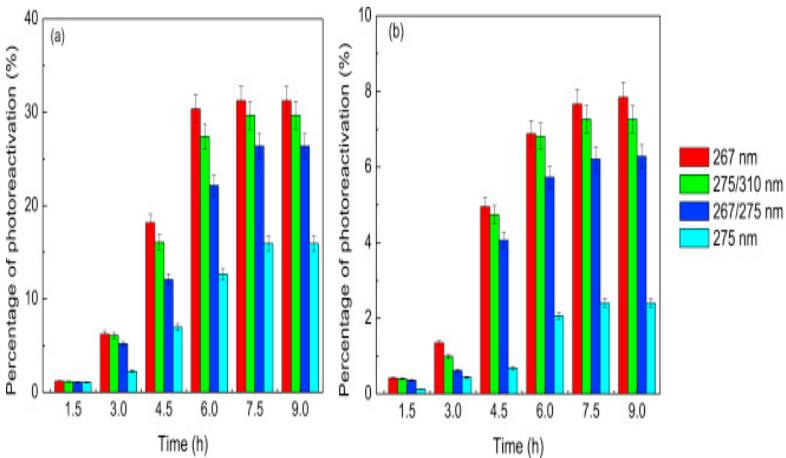


Рис. 3.1.17 Процент фотореактивации *E. coli* за период 9 часов после инактивации УФО на (a) 3,0-log и (b) 4,0-log для различных UV-LEDs. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных.

Разработанная кинетическая модель фотореактивации с использованием параметров S_m и k_2 показала их низкие числа и указывает, что фотореактивация может быть ингибирована ультрафиолетовыми светодиодами UV-LEDs в 275 нм.

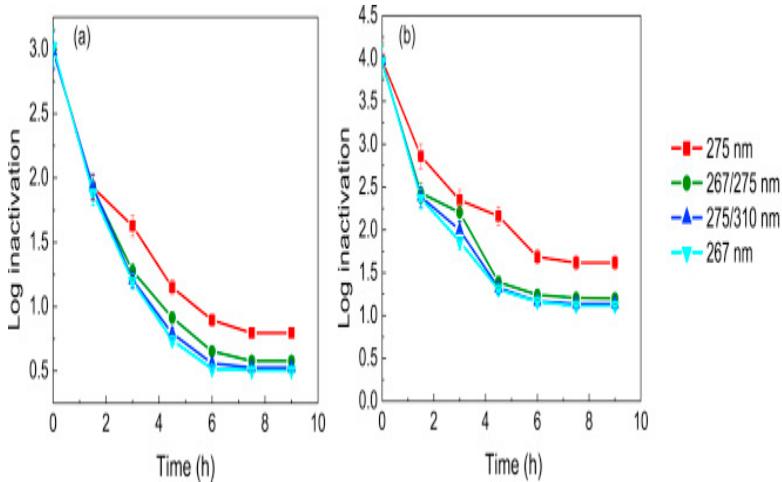


Рис. 3.1.18 Log инактивации на (a) 3,0-log и (b) 4,0-log для различных UV-LEDs при условии фотореактивации за период 9 часов. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных.

Темновое восстановление

Наиболее низкие проценты темнового восстановления обнаружены при длине волны 275 нм по сравнению с 265, 275/310 и 265/275 нм при инактивации на 3,0-log и 4,0-log. Отрицательные величины процентов темнового восстановления указывают на фазу распада, когда количество колоний было ниже начального количества перед хранением в темноте (рис. 3.1.19). Хотя проценты темнового восстановления (ниже 0,02 %) были намного ниже, чем проценты фотореактивации (выше 0,13%), это не означает отсутствие возможных неблагоприятных эффектов для человека. Низкие проценты темнового восстановления привели к несущественным различиям в инактивации на 3,0-log и 4,0-log (рис. 3.1.20).

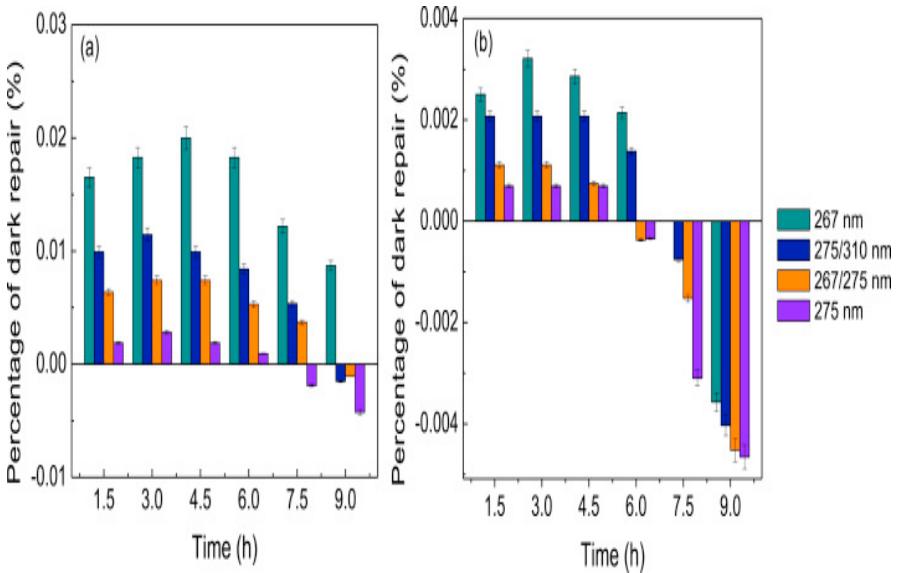


Рис. 3.1.19 Процент темнового восстановления *E. coli* за период 9 часов после инактивации УФО на (а) 3,0-log и (б) 4,0-log для различных UV-LEDs. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных

Кривые темнового восстановления показали низкий и короткий период реактивации, сопровождаемый доминантной фазой распада. Авторы [49] предполагают, что медленная реактивация в отсутствие любого нутриентов или света может привести к фазе распада.

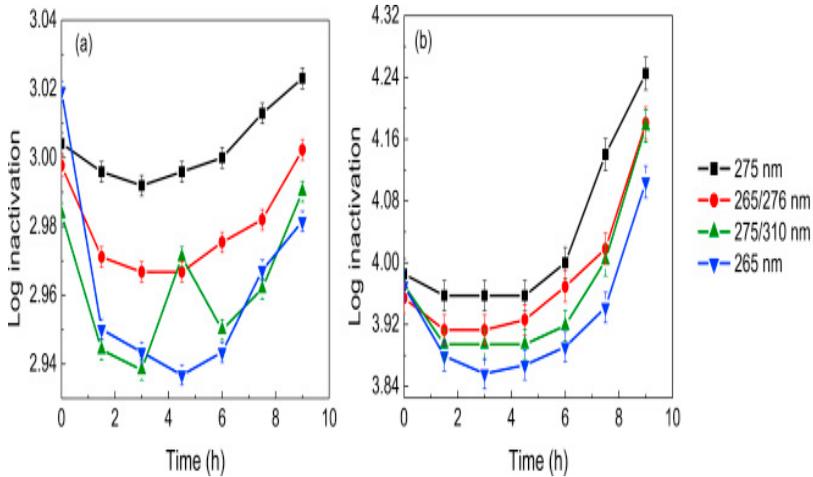


Рис. 3.1.20 Log инактивации как функция времени темнового восстановления после инактивации УФО на (а) 3,0-log и (б) 4,0-log. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных.

Исследование синергетического эффекта комбинаций UV-LED 267/275, 267/310 и 275/310 nm показало отсутствие такового при инактивации *E. coli*. (рис. 3.1.21). что согласуется с предыдущими исследованиями [53, 54, 60] и со вторым законом фотохимии (закон Stark-Einstein). Это закон указывает, что каждый фотон света, поглощенный химической системой, активирует только одну молекулу для последующей реакции. Другими словами, любые фотохимические влияния различных длин волны на молекулу должны быть

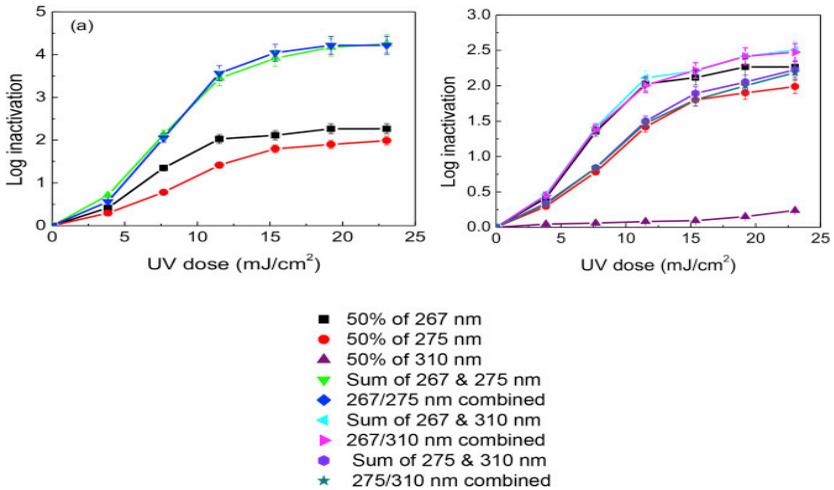


Рис. 3.1.21 Результаты воздействия UV-LEDs в комбинации (а) 267 и 275 нм, (б) 267, 275 и 310 нм по сравнению с суммой LED - воздействий на инактивацию *E. coli*. Значение погрешности представляет допустимое отклонение от 3 экспериментальных данных независимы друг от друга. Таким образом, инактивация, как таковая, достигается только как сумма фотонного ответа от отдельных длин волны, испускающихся отдельно. Однако, есть и другие, противоположные данные. A. Green с соавт. (2018) [57] утверждают, что синергетический эффект после ультрафиолетовой обработки в 259/289 нм являлся результатом альтернативных механизмов инактивации в 289 нм, приводя к эффекту препятствия. Это вызывает сомнение, потому что 289 нм соответствует длинам волн UVB/UVC, чей механизм инактивации микроорганизма подобен [19, 65-67]. С другой стороны, о синергетическом эффекте UVC в комбинации с UVA сообщали другие авторы [59, 68]. В этом случае авторы предполагают существование синергетического эффекта, поскольку механизм инактивации UVA в 320-400 нм, как полагают,

отличается от такового в UVC или UVB. Облучение длинами волны UVA, вероятно, является летальным и мутагенным для микроорганизма, а в низких дозах вызывает многие физиологические изменения, главным образом, известное радиоиндуцированное ингибирование роста, как сообщается в литературе [69, 70]. Поэтому, следует проводить больше исследований по воздействию UVA/UVC на различные микроорганизмы для подтверждения предыдущих сообщений.

В работе [4] изучена чувствительность *L. pneumophila* к УФО. Результаты пяти экспериментов показаны на рис. 3.1.22. Установлено, что 50 % микроорганизмов были инактивированы дозой приблизительно $0,380 \text{ мДж/см}^2$, 90 % - $0,920 \text{ мДж/см}^2$. 99 и 99,9 % - $1\,840$ и $2\,760 \text{ мДж/см}^2$, соответственно.

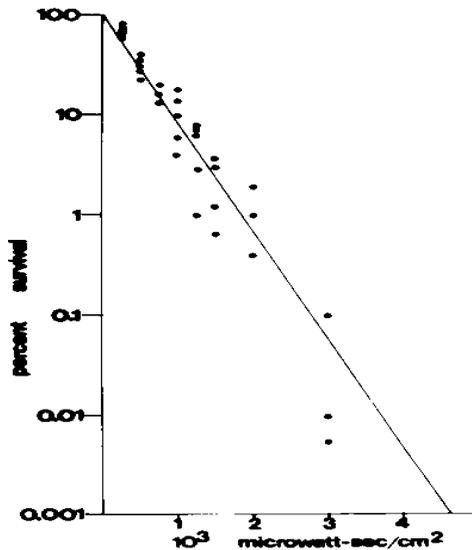


Рис. 3.1.22 Уровни инактивации *L. pneumophila* УФО.

Еще ранее сообщалось, что дозы УФО для 90 %-ой инактивации *E. coli*, *S. typhi*, *Serratia marcescens* и *P. aeruginosa* составили 2110, 2140, 2200 и 5 500 мДж/см² соответственно [71].

Фотореактивации *L. pneumophila* и других штаммов *Legionella* посвящена работа [72].

Как известно, УФО (220 - 320 нм) может вызвать формирование димеров циклобутил-пиримидина в ДНК и, в результате, привести к мутагенным изменениям или гибели клетки. Существует некоторые данные о восстановлении УФ-поврежденной ДНК, включая фотореактивацию, вырезание, рекомбинационную репарацию и индуцированное восстановление [73]. Фотореактивация – зависимый от света (300 - 600 нм) процесс ферментативной мономеризации УФ-поврежденных димеров пиримидина. Фермент фотореактивации был найден у многих бактерий [4, в клетках животных [75] и растений [76].

Результаты количественных тестов на фотореактивацию семи штаммов *Legionella* в сравнении с двумя штаммами *E. coli* *B/r* и *E. coli* *recA~uvrA~* (контроль), сохранных в темноте, после УФО представлены на рис. 3.1.23. *L. bozemanii*, *L. wadsworthii*, *L. dumoffii* и *L. pneumophila* показали подобные кривые инактивации и были более чувствительны к УФО, чем *L. micdadei*, *L. jordanis* и *L. oakridgensis*. При продолжительности воздействия больше 15 сек., уровни инактивации *L. bozemanii* и *L. wadsworthii* уменьшались, что предполагает наличие более стойкой к УФО субпопуляции клеток.

Результаты экспериментов по определению - выживания в результате фотореактивации *L. pneumophila* и *L. dumoffii*, иллюстрированы рис. 3.1.24 и 3.1.25 соответственно. Другие штаммы *Legionella* показали подобные результаты (табл. 3.1.5).

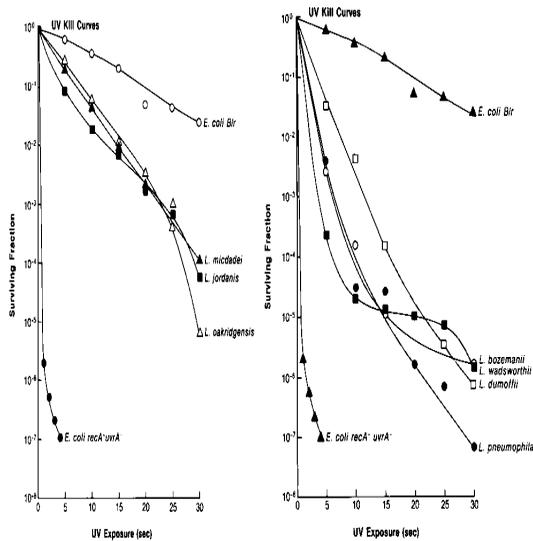


Рис. 3.1.23 Сравнение чувствительности к УФО семи штаммов *Legionella* и двух штаммов *E. coli*.

В работе [77] изучено восстановление повреждения ДНК после обработки различными дозами изолированных из питьевой воды убиквитарных бактерий *Caulobacter crescentus*, *Aquabacterium commune* и оппортунистических микроорганизмов *P. aeruginosa* и *Enterococcus faecium*. Проанализирована индукция ключевого механизма темнового восстановления бактерий - так называемой *recA* системы. Индукция, обнаруженная при дозе УФО свыше 400 Дж/м², зависела от времени инкубации после УФО-обработки. Уровни вызванной УФО экспрессии гена *recA* у бактерий отличались.

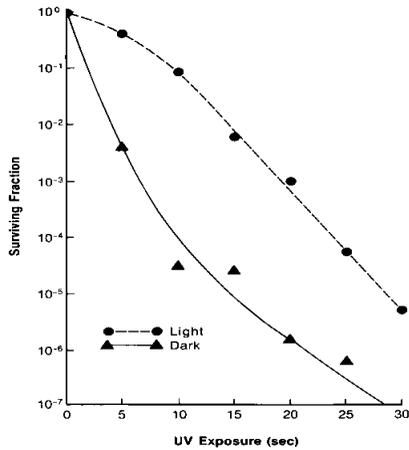


Рис. 3.1.24 Кривые выживания *L. pneumophila* (LI) после УФО в результате фотореактивации на свету (●) и в темноте (▲).

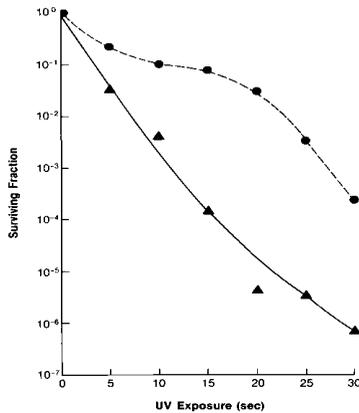


Рис. 3.1.25 Кривые выживания *L. dumoffii* (TEX-KL) после УФО в результате фотореактивации на свету (●) и в темноте (▲).

Таблица 3.1.5

Дозы УФО, необходимые для инактивации 90, 99, и 99,9 % бактерий, при темновой и световой реактивации

Штаммы	Доза УФО, Дж/м ²					
	90 %		99 %		99,9 %	
	Темнота	Свет	Темнота	Свет	Темнота	Свет
<i>E. coli</i> B/r	53	110	84	223	103	ND ^a
<i>L. oakridgensis</i>	22	34	40	50	55	62
<i>L. micdadei</i>	18	38	36	62	54	ND
<i>L. jordanis</i>	11	30	31	72	55	ND
<i>L. dumoffii</i>	8	24	18	53	28	65
<i>L. pneumophila</i>	5	23	10	35	16	46
<i>L. bozemanii</i>	4	5	8	11	15	19
<i>L. wadsworthii</i>	4	19	6	34	8	50
<i>E.coli recA⁻ uvrA⁻</i>	0,2	0,5	0,7	1	1	2

^a ND, не определяли.

Показана эффективность инактивации *E. coli* при воздействии пульсирующего УФО, генерируемого ксеноновыми лампами. Наиболее эффективная инактивация отмечена при длине волны в пределах 270 нм, отсутствие инактивации - свыше 300 нм. Максимальное значение на 0,43 log отмечено при длине волны 270 нм [78].

Цель исследования [79] состояла в определении чувствительности энтерогемморрагической *E. coli* штаммов O157:H7 и O26 (ЕНЕС) к УФО в 254 нм и возможности фотореактивации. Установлено следующее: 1) доза УФО для 90 и 99 %-ая инактивации ЕНЕС O157:H7 составляла 1,5 и 3,0 мДж/см², соответственно; 2) для ЕНЕС O26 эти цифры составляли 5,4 и 8,1 мДж/см²,

соответственно; 3) очевидная фотореактивация с видимым светом от люминесцентной лампы наблюдалась у ЕНЕС O26, но не у ЕНЕС O157:H7; 4) доза УФО для 90%-ой инактивации ЕНЕС O26 после фотореактивации составила 12,0 мДж/см².

В работе [80] исследованы репарация и послерост *E. coli* после воздействия УФО. Результаты показали, что *E. coli* реактивируется (до 5 log) при условии освещения более значительно, чем при темновом восстановлении (до 0,8 log).

Исследованы фотореактивация и темновое восстановление *E. coli* после воздействия УФО, генерируемого светодиодами (LEDs) и лампами низкого давления (LP) [81]. Использовали LEDs с длинами волн 265 нм, 280 нм и комбинации 265 + 280 (50%) и 265 + 280 (75%). LEDs на 265 нм были более эффективными, чем 280 нм и лампы LP. Синергии дезинфекции при комбинации LEDs на 265 и 280 нм не наблюдалось. LEDs на 280 нм существенно подавляли фотореактивацию и темновое восстановление при низких дозах 6,9 мДж/см². Помимо этого, УФ-индуцированное повреждение в меньшей степени восстанавливалось. Ингибирование реактивации в этом случае может быть объяснено расщеплением специфического протеина. Применение новой константы реактивации K_{max} в логистической модели позволило интерпретировать результаты фотореактивации и темнового восстановления.

Установлено, что UVC LEDs с длинами волн в диапазоне 254 - 285 нм в дозе 8 мДж/см² инактивирует на $1.3 \pm 0.2 \log$ *Ps. aeruginosa*, выделенную из биопленки [82].

В работе [83] исследовано влияние солености на инактивацию *Vibrio cholerae* (NCTC 7253), как контаминанта балластных вод в результате обработки

УФО (UV) среднего давления (MP) и низкого давления (LP). UV MP выявилась более эффективной по сравнению с UV LP, особенно в низких ультрафиолетовых дозах (≤ 3 мДж/см²). Соленость оказала негативное влияние в обоих случаях, особенно в более высоких дозах (≥ 3 мДж/см² для MP и ≥ 4 мДж/см² для LP). Признано обязательным учет солености при разработке дизайна оборудования для УФО при обеззараживании соленых вод.

Статья [84] посвящена исследованию сокращения log чувствительного к антибиотику (AS) и устойчивого к антибиотикам (AR) штамма *E. coli* в результате воздействия УФО низкого (LP) и среднего давления (MP). В мета-анализ были включены 303 источника данных по сокращению log *E. coli* от воздействия УФО. Результаты показывают: для сокращения на 6 log средняя доза MP составляет 7,3 мДж/см² для AS *E. coli* и 7,5 мДж/см² для AR *E. coli*. Для ламп LP эти цифры составили 8,1 и 8,4 мДж/см² соответственно. Результаты свидетельствуют об отсутствии существенных различий между инактивацией AR и AS *E. coli* при использовании различных вариантов УФО. Модель предсказывает, что AR или AS *E. coli* будут инактивированы дозами УФО ниже рекомендуемых условиями водоочистки (40 мДж/см²). Однако, важно учитывать необходимость инактивации других, в том числе, патогенных микроорганизмов.

В результате сравнения между пульсирующим (PL) и постоянным (CW) UVC-LED при инактивации *E. coli* установлена фотореактивация *E. coli* после воздействия первого, то есть PL UVC-LEDs [85].

В работе [86] установлено следующее. Обработка УФО вызвала изменение устойчивости к антибиотикам (MAR) микроорганизмов, которая была тесно связана с микробной популяцией. Установлена селективность влияния УФО на MAR-бактерии. Индексы MAR-бактерий

не промотировали после воздействия УФО. Констатировано уменьшение распространенности переносимых плазмидой антибиотик-резистентных генов ARGs (*tetA*, *tetC*, *tetM*, *tetW*, *tetX*, and *sul1*) у бактерий после ультрафиолетовой дезинфекции.

Сообщается, что UV MP более эффективно инактивирует *E. coli*, чем UV LP за счет намного большего внутриклеточного образования супероксиддисмутазы с формированием супероксид-радикалов в клетках [87].

Исследованы две разновидности UV-LEDs: UVA (365 nm) и UVC (265 nm) [88]. Предварительная обработка UVA в основном улучшила инактивацию *E. coli* и уменьшила реактивацию. При этом в клетках *E. coli* были обнаружены гидроксильные радикалы $\bullet\text{OH}$, которые ингибировали репарацию ДНК и вызывали улучшение инактивации.

В работе [89] акцентируется внимание на сложности подтверждения эффективности ультрафиолетовой дезинфекции. В частности, микробиологические методы, которые полагаются на быстрое обнаружение микробной ДНК, могут привести к вводящим в заблуждение результатам из-за обнаружения остатков ДНК инактивированных микробных клеток. Авторами разработан новый метод, который быстро отличает живые микробные клетки от инактивированных после ультрафиолетовой дезинфекции. Суть его в молекулярном тестировании жизнеспособности (MVT), которое коррелирует со способностью быстро синтезировать видоспецифичные rRNA предшественников (*pre-rRNA*) в ответ на краткую пищевую стимуляцию. Предыдущие исследования продемонстрировали, что MVT может оценить эффективность бактериальной инактивации хлором, сывороткой и пастеризацией низкой температурой. Здесь авторы показали, что MVT может

обнаружить инактивацию УФО *E. coli*, *Aeromonas hydrophila* и *E. faecalis*. Некоторые инаktivированные УФО клетки *E. coli* кратковременно сохраняли способность синтезировать рге-rRNA, что прекращалось в течение 1 ч после воздействия. Жизнеспособные, но кратковременно необнаружимые культурально *E. coli* клетки последовательно обнаруживались MVT. Альтернативный метод тестирования жизнеспособности PCR (vPCR) коррелирует с целостностью мембраны клетки и не отличает жизнеспособные бактерии от инаktivированных УФО бактерий при некоторых условиях, поскольку у некоторых инаktivированных бактерий сохранялись неповрежденные мембраны. MVT открывает перспективу как средство быстрой оценки микробной инаktivации УФО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Butler R.C., Lund V., Carlson D.A. Susceptibility of *Campylobacter jejuni* and *Yersinia enterocolitica* to UV radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. № 53 (2). P. 375–378.
2. UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms. J. C. Chang et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. V. 49. P. 1361-1365.
3. Ultraviolet disinfection of water for small water supplies. D. A. Carlson et al. Publication no. EPA/600/52-85/092. U.S. Environmental Protection Agency, Water Engineering Research Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1985.
4. Antopol S. C., D. Ellner P. Susceptibility of *Legionella pneumophila* to ultraviolet radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1979. V. 38. P. 347-348.

5. Severin B. F., Suidan M. T., Engelbrecht R. S. Kinetic modeling of UV disinfection of water. *Water Res.* 1983. V. 17. P. 1669-1678.
6. Davies J., Smith D. I. Bacterial resistance to antimicrobial agents. *Annu. Rev. Microbiol.* 1978. V. 32. P. 496-518.
7. Ben-Gurion R., Schafferman A. Essential virulence determinants of different *Yersinia* species are carried on a common plasmid. *Plasmid.* 1981. V. 5. P.183-187.
8. Outer membrane proteins and plasmids in different *Yersinia enterocolitica* isolated from man and animals. G. Kapperud et al. *Acta Pathol. Microbiol. Immunol. Scand. Sect. B.* 1984. V. 93. P. 27-34.
9. Kay B. A., Wachsmuth K., Gemski P. New virulence-associated plasmid in *Yersinia enterocolitica*. *J. Clin. Microbiol.* 1982. V. 15. P. 1161-1163.
10. Heeseman J., Laufs R. Construction of a mobilizable *Yersinia enterocolitica* virulence plasmid. *J. Bacteriol.* 1983. V. 155. P. 761-767.
11. Oguma K., Katayama H., Ohgaki S. Photoreactivation of *Escherichia coli* after low- or medium-pressure UV disinfection determined by an endonuclease sensitivity site assay. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V.68 (12). P. 6029–6035.
12. Harm W. Biological effects of ultraviolet radiation. 1980. P. 31-39. Cambridge University Press, New York, N.Y.
13. Kalisvaart B. F. Photobiological effects of polychromatic medium pressure UV lamps. *Water Sci. Technol.* 2001. V. 43. P. 191-197.
14. Modulation of exogenous and endogenous levels of thiodoxin in human skin fibroblasts prevents DNA damaging effect of ultraviolet A radiation. C. Didier et al. *Free Radical Biol. Med.* 2001. V. 30. P. 537-546.

15. Jagger J. Near-UV radiation effects on microorganisms. *Photochem. Photobiol.* 1981. V. 34. P. 761-768.
16. Oppezzo O. J., Pizarro R. A. Sublethal effects of ultraviolet A radiation on *Enterobacter cloacae*. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2001. V. 62. P.158-165.
17. Hydrogen peroxide is responsible for UVA-induced DNA damage measured by alkaline comet assay in HaCaT keratinocytes. A. B. Petersen et al. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2000. V. 59. P. 123-131.
18. Ramabhadran T. V., Jagger J. Mechanism of growth delay induced in *Escherichia coli* by near ultraviolet radiation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1976. V. 73. P. 59-63.
19. Friedberg E. R., Walker G. C., Siede W. DNA repair and mutagenesis, p. 92-107. ASM Press, Washington, D.C. 1995.
20. Purification and partial characterization of (6-4) photoproduct DNA photolyase from *Xenopus laevis*. S. T. Kim et al. *Photochem. Photobiol.* 1996. V.63. P. 292-295.
21. A new photoreactivating enzyme that specifically repairs ultraviolet light-induced (6-4) photoproducts. T. Todo et al. *Nature.* 1993. V. 361. P. 372-374.
22. Photoreactivating enzyme for (6-4) photoproducts in cultured goldfish cells. N. Uchida et al. *Photochem. Photobiol.* 1997. V. 65. P. 964-968.
23. Gehr R., Wright H. UV disinfection of wastewater coagulated with ferric chloride: recalcitrance and fouling problems. *Water Sci. Technol.* 1998. V. 38. P. 15-23
24. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium- and low-pressure ultraviolet radiation. S. A. Craik et al. *Water Res.* 2001. V. 35. P. 1387-1398.
25. Inactivation of *Giardia muris* cysts using medium-pressure ultraviolet radiation in filtered drinking water. S. A. Craik et al. *Water Res.* 2000. V. 34. P. 4325-4332.

26. Giese N., Darby J. Sensitivity of microorganisms to different wavelengths of UV light: implications on modeling of medium pressure UV system. *Water Res.* 2000. V. 34. P. 4007-4013.
27. Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair. K. Oguma et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001. V. 67. P. 4630-4637.
28. Zimmer J.L., Slawson R.M. Potential repair of *Escherichia coli* DNA following exposure to UV radiation from both medium- and low-pressure UV sources used in drinking water treatment. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. (7). P. 3293–3299.
29. Using UV to inactivate *Cryptosporidium*. J. L. Clancy et al. *J. Am. Water Works Assoc.* 2000. V. 92(9). P. 97-104.
30. Impact of medium pressure UV-disinfection on the formation of low molecular weight organic by-products and nitrite, and the reduction of bromate. S. Peldszus et al. In Proceedings of the American Water Works Association's Water Quality Technology Conference. American Water Works Association, Washington, D.C. 2000.
31. Bolton J. R. Ultraviolet applications handbook. Bolton Photosciences Inc. Canada. 1999.
32. Linden K. G., Mofidi A. A. Measurement of UV irradiance: tools and considerations. In Proceedings of the American Water Works Association's Water Quality Technology Conference. American Water Works Association, Washington, D.C. 1999.
33. Thoma F. Light and dark in chromatin repair: repair of UV-induced lesions by photolyase and nucleotide excision repair. *EMBO J.* 1999. V. 18. P. 6585-6598.
34. Ultraviolet inactivation of selected bacteria and viruses with photoreactivation of bacteria. D. G. Harris et al. *Water Res.* 1987. V. 21. P. 687-692.

35. Hoyer O. Testing performance and monitoring of UV systems for drinking water disinfection. *Water Supply*. 1998. V. 16(1-2). P. 424-429.
36. Schoenen D., Kolch A. Photoreactivation of *E. coli* depending on light intensity after UV irradiation. *Zentralbl. Hyg.* 1992. V. 192. P. 565-570.
37. UV inactivation, liquid-holding recovery, and photoreactivation of *Escherichia coli* O157 and other pathogenic *Escherichia coli* strains in water. R. Sommer et al. *J. Food Prot.* 2000. V. 63. P. 1015-1020.
38. Harm W., Harm H., Rupert C. S. Analysis of photoenzymatic repair of UV lesions in DNA by single light flashes. II. In vivo studies with *Escherichia coli* cells and bacteriophage. *Mutat. Res.* 1968. V. 6. P. 371-385.
39. Harm W. Analysis of photoenzymatic repair of UV lesions in DNA by single light flashes. V. Determination of the reaction-rate constant in *E. coli* cells. *Mutat. Res.* 1970. V. 10. P. 277-290.
40. Linden K. G., Shin G., Sobsey M. D. Comparison of monochromatic and polychromatic UV light for disinfection efficacy. In Proceedings of the American Water Works Association's Water Quality Technology Conference. American Water Works Association, Washington, D.C. 2000.
41. Jagger J., Wise W. C., Stafford R. S. Delay in growth and division induced by near ultraviolet radiation in *Escherichia coli* B and its role in photoprotection and liquid holding recovery. *Photochem. Photobiol.* 1964. V. 3. P. 11-24.
42. Jagger J. Solar-UV actions on living cells, p. 10-74. Praeger Publishers. New York, N.Y. 1985.
43. Huffman D. E., Dussert B. W. Efficiency of medium-pressure UV light for inactivation of emerging microbial pathogens. In Proceedings of the American Water Works Association's Water Quality Technology Conference. American Water Works Association, Washington, D.C. 2000.

44. Medium-pressure UV for oocyst inactivation. Z. Bukhari et al. *J. Am. Water Works Assoc.* 1999. V. 91(3). P. 86-94.
45. Disinfection of *Cryptosporidium parvum* with polychromatic UV light. A. A. Mofidi et al. *J. Am. Water Works Assoc.* 2001. V. 93(6). P. 95-109.
46. Tyrrell R. M. Radiation synergism and antagonism, p. 35-113. In K. C. Smith (ed.), *Photochemical and photobiological reviews*, vol. 3. Plenum Press, New York, N.Y. 1976.
47. Tyrrell R. M., Peak M. J. Interactions between UV radiation of different energies in the inactivation of bacteria. *J. Bacteriol.* 1978. V. 136. P. 427-440.
48. Webb R. B. Near-UV mutagenesis: photoreactivation of 365-nm-induced mutational lesions in *Escherichia coli* WP2s. *J. Bacteriol.* 1978.V. 133. P. 860-866.
49. Effects of single and combined UV-LEDs on inactivation and subsequent reactivation of *E. coli* in water disinfection. P. Onkundi et al. *Water Research* 2018. N. 147. P. 331-341.
50. Webb R.B. , Brown M.S. Sensitivity of strains of *Escherichia Coli* differing in repair capability to far UV, near UV and visible radiations. *Photochem. Photobiol.* 1976. V. 24. P. 425-432.
51. Essential of the Microbiology of Foods D.A.A. Mossel et al. John Wiley & Sons, Chichester, UK. 1995. P. 84-94
52. Cerf O. Tailing of survival curves of bacterial spores. *J. Appl. Bacteriol.* 1997. V.42. P. 1-19.
53. Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems. K. Oguma et al. *Desalination.* 2013. V.328. P. 24-30.
54. Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: photoreactivation and dark repair of *Escherichia coli*. G. Li et al. *Water Res.* 2017. N. 126. P. 134-143

55. Microbial UV fluence-response assessment using a novel UV-LED collimated beam system. C. Bowker et al. *Water Res.* 2011. N.145. P. 2011-2019
56. Gates F.L. A study of the bactericidal action of ultra violet light III. The absorption of ultra violet light by bacteria. *J. General Physiol.* 1930. V. 14 (1). P. 31-42
57. Inactivation of *Escherichia coli*, *Listeria* and *Salmonella* by single and multiple wavelength ultraviolet-light emitting diodes. A. Green et al. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.* 2018. V. 47. P. 353-361.
58. Chatterley C., Linden K. Demonstration and evaluation of germicidal UV-LEDs for point-of-use water disinfection. *J. Water Health.* 2010. V. 8 (3). P. 479-486.
59. Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters. A.C. Chevremont et al. *Sci. Total Environ.* 2012. V. 426. P. 304-310.
60. Evaluating UV-C LED disinfection performance and investigating potential dual-wavelength synergy. S.E. Beck et al. *Water Res.* 2017. N.109. P. 207-216.
61. Rattanakul S., Oguma K. Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, and surrogate microorganisms. *Water Res.* 2018. N. 130. P. 31-37
62. Schmid F.X. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. *Encyclopedia of Life Sciences* John Wiley & Sons, Ltd. 2001.
63. Lindenauer K.G., Darby J. L. Ultraviolet disinfection of wastewater: effect of dose on subsequent photoreactivation. *Water Res.* 1994. V. 28 (4). P. 805-817.
64. Modelling of reactivation after UV disinfection: effect of UV-C dose on subsequent photoreactivation and dark repair. E. Nebot Sanz et al. *Water Res.* 2007. V.41(14). P. 3141-3151.

65. Ravanat L.-J. , Douki T., Cadet J. Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components. *J. Photochem. Photobiol. B.* 2001. V. 63 (1–3). P. 88-102.
66. Sinha P.R. Häder, P.-D. UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. V. 1 (4). P. 225-236.
67. Cadet J. , Sage E., Douki T. Ultraviolet radiation-mediated damage to cellular DNA *Mutat. Res.* 2005. V. 571 (1–2). P. 3-17.
68. Simultaneous irradiation with different wavelengths of ultraviolet light has synergistic bactericidal effect on *Vibrio parahaemolyticus*. M. Nakahashi et al. *Photochem. Photobiol.* 2014. V. 90 (6). P. 1397-1403.
69. Eisenstark A. Bacterial genes involved in response to near-ultraviolet radiation. *Adv. Genet.* 1989. V. 26. P. 99-147.
70. Mutagenesis and growth delay induced in *Escherichia coli* by near-ultraviolet radiations. A. Favre et al. *Biochem.* 1985. V. 67 (3–4). P. 335-342.
71. Zelle M. R., Hollaender A. Effects of radiation on bacteria, p. 365-430. In A. Hollaender (ed.), *Radiation biology*, vol 2. Ultraviolet and related radiations. McGraw-Hill Book Co., New York. 1955.
72. Knudson G.B. Photoreactivation of UV irradiated *Legionella pneumophila* and other *Legionella* species. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. V. 49(4). P. 975–980.
73. Knudson G. B. The role of inducible DNA repair in W-reactivation and related phenomena, p. 22-40. In F. E. Hahn (ed.), *Progress in molecular and subcellular biology*, vol. 8. Springer-Verlag KG, Berlin. 1983.
74. Jagger J. Photoreactivation. *Bacteriol. Rev.* 1958. V. 22. P. 99-142.
75. Sutherland B. M. Photoreactivation in mammalian cells. *Int. Rev. Cytol.* 1978. V. 8. P. 301-334.
76. Ikenaga M., Kondo S., Fujii T. Action spectrum for

- enzymatic photoreactivation in maize. *Photochem. Photobiol.* 1974. V. 19. P. 109-113.
77. Jungfer C., Schwartz T., Obst U. UV-induced dark repair mechanisms in bacteria associated with drinking water. *Water Research.* 2007. V. 41 (1). P. 188-196.
78. Pulsed ultra-violet inactivation spectrum of *Escherichia coli*. T. Wang et al. *Water Research.* 2005. V. 39 (13). P. 2921-2925
79. Tosa K., Hirata T. Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection. *Water Research.* 1999. V. 33 (2). P. 361-366
80. Repair and regrowth of *Escherichia coli* after low- and medium-pressure ultraviolet disinfection J.Y. Hu et al. *Water Supply.* 2005. V. 5 (5). P. 101–108 .
81. Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: Photoreactivation and dark repair of *Escherichia coli* G.-Q. Lia et al. *Water Research.* 2017. V. 126 (1). P. 134-143
82. Inactivation of biofilm-bound *Pseudomonas aeruginosa* bacteria using UVC light emitting diodes (UVC LEDs) S. L. Gora et al. *Water Research.* 2019. V. 151 (15). P. 193-202
83. Effect of salinity on medium- and low-pressure UV disinfection of *Vibrio cholera*. P. Y. Chen et al. *Water Sci. Technol.* 2017. V. 77 (3). P. 655-661.
84. O'Flaherty E., Membré J.-M., Cummins E. Meta-analysis of the reduction of antibiotic-sensitive and antibiotic-resistant *Escherichia coli* as a result of low- and medium-pressure UV lamps. *Water Sci. Technol.* 2018. 2017. N2. P. 612-620.
85. Comparison of the performance of pulsed and continuous UVC-LED irradiation in the inactivation of bacteria. P. Onkundi et al. *Water Research.* 2019. V. 157. P. 218-227

86. Effects of UV disinfection on phenotypes and genotypes of antibiotic-resistant bacteria in secondary effluent from a municipal wastewater treatment plant. Z. Zhanga et al. *Water Research*. 2007. V. 157. P. 546-554
87. The involvement of superoxide radicals in medium pressure UV derived inactivation Y. Gerchman et al. *Water Research*. 2019. V. 161. P. 119-125
88. Songa K., Mohseni M., Taghipour F. Mechanisms investigation on bacterial inactivation through combinations of UV wavelengths *Water Research* 2019. V. 163. 114875
89. Molecular Viability Testing of UV-Inactivated Bacteria. K. M. Weigel et al. *Applied and Environmental Microbiology*. 2017. V. 83 (10). e00331-17.

3.2 Вирулицидное действие УФО

В работе [1] определяли дозы УФО для инактивации некоторых кишечных вирусов. Установлены 3 log инактивации вирусов ЕСНО 1, ЕСНО 2, Coxsackie В3, Coxsackie В5, полиовируса 1 и аденовируса 2 при дозах 25, 20,5, 24,5, 27, 23, и 119 мДж/см², соответственно. Аденовирус 2 оказался наиболее устойчивым.

Результаты исследований представлены на рис. 3.2.1 и в табл. 3.2.1. Как видно из представленных данных, дозы УФО соответствовали линейной регрессии для каждого из вирусов. Дисперсионный анализ показал значительное различие между дозой для инактивации энтеровирусов и аденовируса 2 ($P = 3,3 \times 10^{-6}$). Полиовирус 1 использовался как контроль, при этом результаты по инактивации на 99,9 % соответствуют данным литературы.

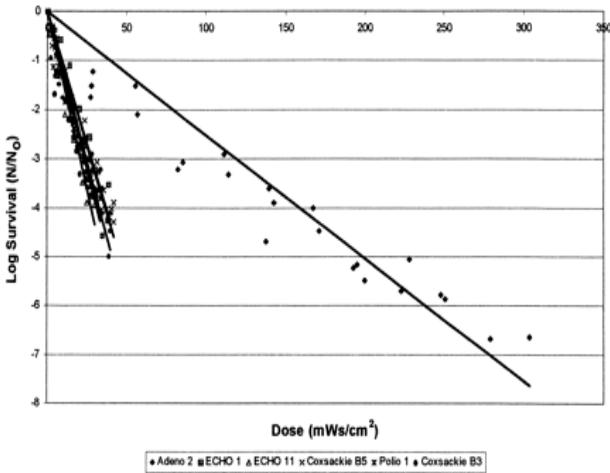


Рис. 3.2.1 Сравнение выживаемости вирусов от дозы УФО. N , концентрация вируса после воздействия; N_0 , исходная концентрация вируса.

Таблица 3.2.1

Дозы УФО для инактивации вирусов

Вирус	Дозы УФО (мДж/см ²) для инактивации вирусов ^a			
	90,0 %	99,0 %	99,9 %	99,99 %
ЕCHO 1	8	16,5	25	33
ЕCHO 2	7	14	20,5	28
Coxsackie B5	9,5	18	27	36
Coxsackie B3	8	16	24,5	32,5
Полиовирус 1	8	15,5	23	31
Аденовирус 2	40	78	119	160

Примечание: ^a начальная концентрация вирусов колебалась от 2×10^7 до 1×10^6 / мл

В статье [2] представлены результаты экспериментов, фрагментом которых была инактивация калицивирусов (FeCV, CaCV) УФО. Идентификацию вирусной РНК производили методом RT-PCR. Результаты представлены на рис. 3.2.2. Установлены 2 log инактивации при дозе 21 и 22 мДж/см² для CaCV и FeCV соответственно и 3 log после воздействия дозой 34 мДж/см² для обоих вирусов. При этом, полная деструкция CaCV и FeCV под воздействием УФО сопровождалась незначительным сокращением PCR-обнаруживаемых единиц РНК вирусов.

Это первое исследование по инактивации калицивирусов УФО-В радиацией (λ 280 - 320 нм). Ранее сообщалось, что уровни инактивации FeCV УФО 253,7 нм были очень противоречивыми и колебались от 21 - 26 [3] мДж/см² для инактивации на 3 log до 48 мДж/см² только на 1 log [4]. Установленная в этом исследовании [2] доза УФО 34 мДж/см² для 3 log инактивации FeCV) являлась промежуточной по сравнению с дозами для УФО 253,7 нм и сопоставимой для энтеровирусов [1], менее эффективной, чем для бактерий, но более эффективной чем для аденовируса 2 [1], аденовируса 40 [3] и спор *Bacillus subtilis* [2, раздел 3.1].

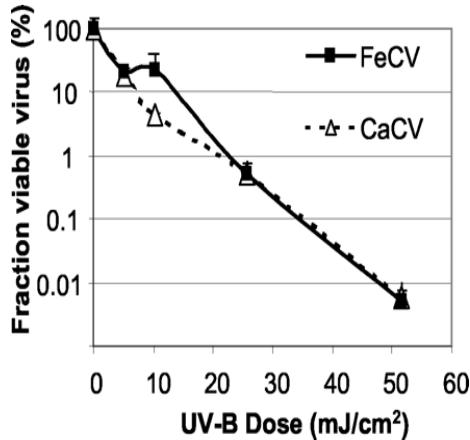


Рис. 3.2.2 Инактивация суспензии калицивирусов УФО-В при 0 °С. Представлена совокупная доза 43 мДж/см² для различной экспозиции ($n = 4$).

Результаты исследования [5] подтверждают, что аденовирусы - самые резистентные к УФО кишечные вирусы, при этом аденовирус 40 является наиболее устойчивым. Эффект размораживания - замораживания и хранения в воде может воздействовать на чувствительность некоторых аденовирусов к инактивации УФО.

Авторы подчеркивают важность получения дополнительных данных по инактивации УФО различных серотипов аденовирусов и факторов, которые могут влиять на инактивацию [6-9].

Цель этого исследования [5] состояла в определении эффективности УФО на отобранные серотипы аденовирусов; способность двух различных линий клеток к реактивации и влияние размораживания, замораживания, времени и температуры хранения на аденовирусы перед воздействием УФО.

Эксперименты (размораживание-замораживание), время хранения и температура проводились в 0,01 М фосфатном буфере. Доза УФО составила 90 мДж/см². Результаты инактивации аденовирусов типов 1 (AD1), 3 (AD3), 5 (AD5) и 6 (AD6), испытанные на линиях клеток гепатомы человека PLC и HeLa, представлены в табл. 3.2.2 и рис. 3.2.3. AD 1, -5 и -6 использовались для экспериментов размораживания-замораживания. Выживание в log для каждого вируса после одного - четырех этапов размораживания-замораживания показано в табл. 3.2.3. Влияние температуры (4 и 25 °С) и времени (1 - 28 дней) хранения перед воздействием УФО исследованы на AD 1, -5 и -6 (табл. 3.2.4, рис. 3.2.4 и 3.2.5).

Таблица 3.2.2

Влияние линии клеток на регенерацию аденовируса после воздействия УФО^а

Тип аденовируса	Log (N/N ₀) для линии клеток:	
	HeLa	PLC
1	-2,3	-2,7
3	-2,5	-2,3
5	-2,5	-2,8
6	-2,8	-2,4

Примечание: ^а доза 90 ± 2 мДж/см²; N₀, начальная концентрация вируса; N, концентрация вируса после воздействия УФО.

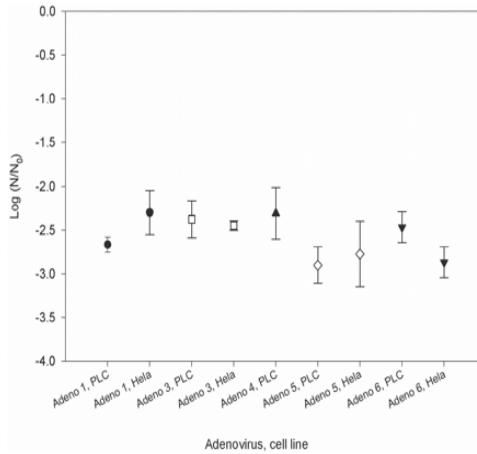


Рис. 3.2.3 Инактивация аденовирусов в дозе 90 ± 2 мДж/см² при испытаниях на линиях клеток HeLa и PLC.

Таблица 3.2.3

Влияние размораживания-замораживания на инактивацию аденовирусов УФО^а

Тип аденовируса	Log (N/N ₀) в зависимости от числа сеансов			
	1	2	3	4
1	-2,3	-1,7	-2,6	-1,6
5	-2,5	-2,3	-2,3	-2,8
6	-2,8	-2,4	-2,6	-3,5

Примечание: ^а доза 90 ± 2 мДж/см²; N_0 , начальная концентрация вируса; N , концентрация вируса после воздействия УФО.

Таблица 3.2.4

Влияние температуры хранения на инактивацию аденовирусов (АВ) УФО^а

Тип АВ	Log (N/N ₀)				
	Отсутствие хранения	Хранение (недели) при:			
		4°C		25°C	
		1	4	1	4
1	-2,3	-2,5	-2,5	-2,0	-2,7
5	-2,5	-2,6	-2,3	-2,7	-1,9
6	-2,8	-2,1	-1,9	-2,6	-2,3

Примечание: ^а доза 90 ± 2 мДж/см²; N₀, начальная концентрация вируса; N, концентрация вируса после воздействия УФО

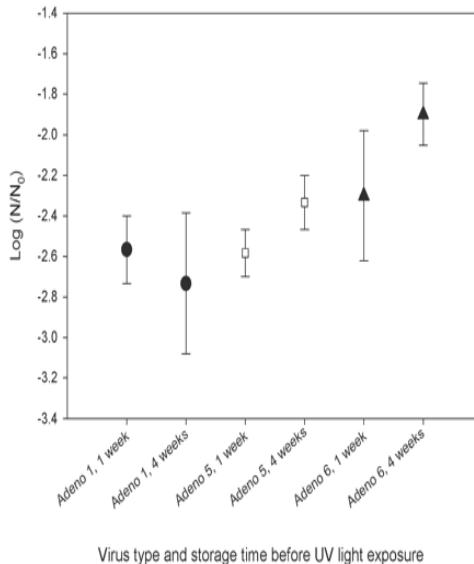


Рис. 3.2.3 Инактивация УФО в дозе 90 мДж/см² AD1, AD5 и AD6 после хранения в течение 1 и 4 недель при 4 °С

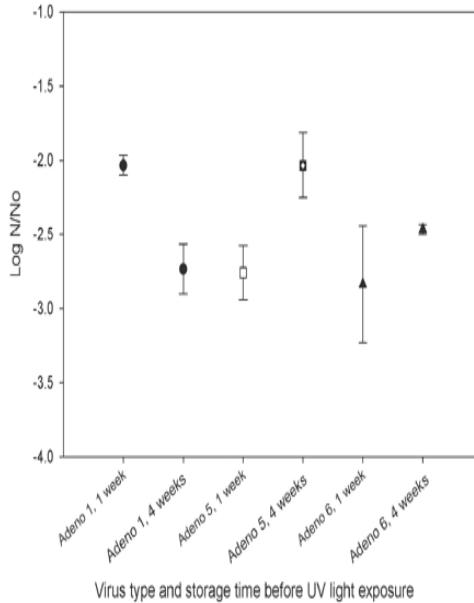


Рис. 3.2.4 Инактивация УФО в дозе 90 мДж/см² AD1, AD5 и AD6 после хранения при 25 °С

Влияние УФО на AD1 после первого размораживания-замораживания и для AD6 после первых и четвертых сеансов размораживания-замораживания представлены в табл. 3.2.5, 3.2.6 и рис. 3.2.5. Оба вируса показали типичную кинетику инактивации первого порядка. Значения R^2 и константы инактивации представлены в табл. 3.2.7. Дозы, рассчитанные для 1 - 4 logs инактивации для AD1 и -6, показаны в табл. 3.2.8. Кроме того, в этой же таблице представлены значения для аденовируса 40 и полиовируса 1 для сравнения.

Таблица 3.2.5

Сравнение наблюдаемых $\log (N/N_0)$ аденовируса 1 и 6 при различных дозах УФО после одного размораживания-замораживания^а

Доза, мДж/см ²	Log (N/N ₀) для типа аденовируса	
	1	6
30	-1,0	-0,9
60	-2,0	-1,9
90	-2,7	-2,4
120	-3,0	-2,8

Примечание: ^а N_0 , начальная концентрация вируса;
 N , концентрация вируса после воздействия УФО

Таблица 3.2.6

Сравнение $\log (N/N_0)$ аденовируса 6 при различных дозах УФО после одного и четырех сеансов размораживания-замораживания^а

Доза, мДж/см ²	Log (N/N ₀) для типа аденовируса при сеансах размораживания- замораживания	
	1	4
30	-0,9	-1,3
60	-1,9	-2,2
90	-2,4	-3,2
120	-2,8	-3,8

Примечание: ^а N_0 , начальная концентрация вируса;
 N , концентрация вируса после воздействия УФО

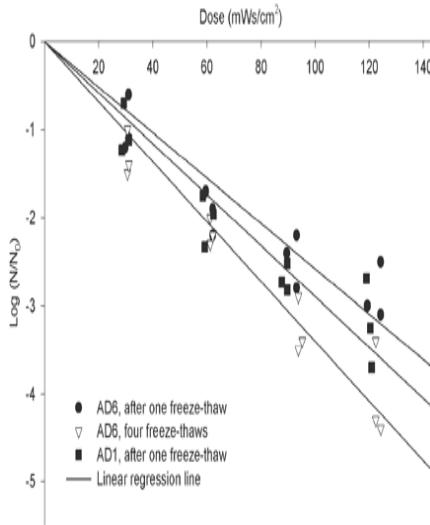


Рис. 3.2.5 Инактивация УФО AD6 (после одного и четырех сеансов размораживания-замораживания) и AD1 (после одного сеанса размораживания-замораживания)

Таблица 3.2.7

Константы инактивации, стандартные ошибки (SE) и уровень R^2 , рассчитанные регрессионным анализом при инактивации УФО AD1 и AD6^a

Вирус	K	SE	R^2
AD 6,1	0,026	0,0023	0,89
AD 6,4	0,034	0,0022	0,95
AD 1,1	0,029	0,0024	0,91
MS-2,0	0,034	0,0023	0,97

Примечание: ^a для каждого вируса проведено по три эксперимента; K - константа инактивации; SE - стандартная ошибка; R^2 - среднее квадратичное отклонение.

Таблица 3.2.8

Рассчитанные дозы УФО для \log_{10} инактивации

Вирус [источник литературы]	Дозы (мДж/см ²) для инактивации на:			
	90%	99%	99,9%	99,99%
AD6	38,5	76,9	115,4	153,8
AD1	34,5	68,9	103,4	137,9
MS-2 [10]	28,9	57,9	86,9	115,9
AD2 [1]	40	78	119	160
Polio-1 [3]	8	15,5	23	31
AD40 [3]	54,3	108,6	162,8	217,1

Установлено фактическое отсутствие статистического различия (по дисперсионному анализу ANOVA) в \log выживания аденовирусов после хранения при двух несходных температурах в течение 4 недель перед воздействием УФО (табл. 3.2.9). Исключение составлял AD1, у которого был большой уровень инактивации при 4 неделях хранения при 25 °С ($P = 0,02$). Не было значимого различия между инактивацией AD1 и AD6 после одного размораживания-замораживания (табл. 3.2.10). Расчет линейной регрессии для инактивации AD6 после одного и четырех размораживаний-замораживаний продемонстрировали значительное различие (табл. 3.2.10). Это свидетельствует, что AD6 более чувствителен к УФО в дозе 120 мДж/см² после четырех размораживаний-замораживаний.

Таблица 3.2.9

Результаты теста ANOVA для $\log(N/N_0)$ при дозе
УФО 90 мДж/см^{2а}

Источник вариации Тип вируса	Вирус/условия	ГС	СК	F	P
	AD1, -3, -5, -6/ клетки HeLa	3	0,64	1,2	0,37
	AD1, -3, -4, -5, -6/ клетки PLC	4	1,12	1,2	0,37
Размораживание- замораживание	AD1	3	2,0	2,11	0,18
Размораживание- замораживание	AD5	3	8,8	1,5	0,28
Размораживание- замораживание	AD6	3	0,96	1,2	0,4
Температура хранения	AD1/25°C	1	0,7	15,2	0,02
Температура хранения	AD5/25°C	1	0,8	6,4	0,06
Температура хранения	AD6/25°C	1	0,2	0,86	0,4
Температура хранения	AD1/4°C	1	0,04	0,18	0,7
Температура хранения	AD5/4°C	1	0,09	1,9	0,23
Температура хранения	AD6/4°C	1	0,24	1,3	0,32

Примечание: ^a полужирным шрифтом указано значение с более чем 95%-ым доверительным интервалом ($P < 0,05$); N_0 , начальная концентрация вируса; N , концентрация вируса после воздействия УФО. ГС - градусы свободы СК - сумма квадратов.

Таблица 3.2.10

Результаты теста ANOVA для расчетов коэффициентов линейной регрессии

Источник вариации	Вирус/условия	ГС	СК	F	P
Размораживание-замораживание	AD6	1	0,00011	13,4	0,021
Тип вируса (AD6, AD1)	После 1 размораживания-замораживания	1	0,000015	3.4	0,14

Примечание: ГС - градус свободы; СК - сумма квадратов.

Battigelli и соавт. [11] и Thurston-Enriquez и соавт. [3] сообщали о дозах 29,3 и 87,8 мДж/см² для 1- и 3-log инактивации MS-2 соответственно, которые очень подобны значениям, полученным в этом исследовании (табл. 3.2.8). Присутствие ферментов восстановления клетки - хозяина воздействует на способность ДНК вирусов к реактивации после УФО. Использовались две различные линии клеток PLC/PRF/5 и HeLa, однако статистическое различие не обнаружено (табл. 3.2.9). Многократное размораживание-замораживание вирусов преследовало цель повреждение капсулы вируса для повышения его чувствительности к УФО [1]. Установлено, что AD6 в большей степени восприимчив к УФО в дозе 120 мДж/см² после четырех размораживаний-замораживаний.

Установлено статистически значимое различие в инактивации AD5 и -6 при двух несходных температурах в течение 4 недель перед воздействием УФО (табл. 3.2.9). Однако, AD1 продемонстрировал более высокий уровень инактивации после 4 недель хранения при 25 °С (P = 0,02).

Gerba и соавт. [1] показали, что дозы для 2-4 log инактивации AD2 очень подобны требуемым для AD6 в этом исследовании и немного выше доз для AD1 (табл. 3.2.8). Thurston-Enriquez и соавт. [3] установили, что кишечный AD40 значительно более резистентен к УФО, чем любой из респираторных аденовирусов, используемых в этом исследовании. Meng и Gerba [9] сообщали о дозах 30 и 124 мДж/см² для 1-4 log инактивации AD40, которые очень подобны для AD6 после четырех размораживаний-замораживаний (29 и 117,6 мДж/см²). Кроме того, сокращение на 3,3 log AD40 при 90 мДж/см² было почти идентично AD6 (табл. 3.2.8).

Результаты этого исследования подтверждают наибольшую устойчивость кишечных вирусов к инактивации УФО, при этом аденовирус 40 является самым стойким. Размораживание-замораживание и хранение в воде может воздействовать на чувствительность некоторых аденовирусов к инактивации УФО.

Авторы уже упоминавшейся работы [3], которая в силу своей важности заслуживает подробного цитирования, ссылаются на относительную доступность информации по эффективности УФО при инактивации калицивирусов и кишечных аденовирусов. Анализ устойчивости калицивирусов человека к дезинфектантам препятствует нехватка методов клеточной культуры, которые могут определить инфекционность вирусов. Были определены кинетика инактивации УФО низкого давления кишечного аденовируса AD40, колифага MS 2 и кошачьего

калицивируса (FCV), близких по структуре нуклеиновой кислоты и архитектуре капсулы вируса с человеческим калицивирусом человека, в буферированной воде (BDF) при комнатной температуре. Кроме этого, эксперименты были также выполнены в обработанной грунтовой воде с FCV и AD40. AD40 был более стойкими, чем FCV или MS2 в BDF и грунтовой воде. Дозы УФО для 99 %-ой инактивации AD40, MS2 и FCV в BDF составляли 109, 55 и 16 мДж/см², соответственно. Дозы УФО для 99%-ой инактивации AD40, MS2 и FCV в грунтовой воде были немного ниже, чем в воде BDF: FCV был инактивирован на 99 % мДж/см² в обработанной грунтовой воде, AD40 - 103 мДж/см². Результаты этого исследования показывают адекватность FCV как суррогата калицивирусов человека и подобность их инактивации УФО для РНК - содержащих вирусов. Кроме этого, AD40, вероятно, является более стойким к УФО дезинфекции по сравнению с предыдущими сообщениями.

Ранее кинетика инактивации УФО колифага MS 2 по сравнению с FCV и AD40 освещалась в работе [12].

Кривые инактивации УФО FCV, MS 2, и AD40 для всех экспериментов в BDF и обработанной грунтовой воде показаны на рис. 3.2.6 - 3.2.8. В табл. 3.2.11 представлены дозы для 90 и 99,99% инактивации AD40, FCV и MS 2, значения R^2 и константы инактивации - в табл. 3.2.12. Все данные в этих таблицах основаны на репликации экспериментов для каждого вируса. В отличие от FCV и MS2, инактивация на 99,99 % AD40 не была достигнута ни в одном из экспериментов из-за высокого титра вируса, а колебалась в диапазоне от 1 до 3 logs.

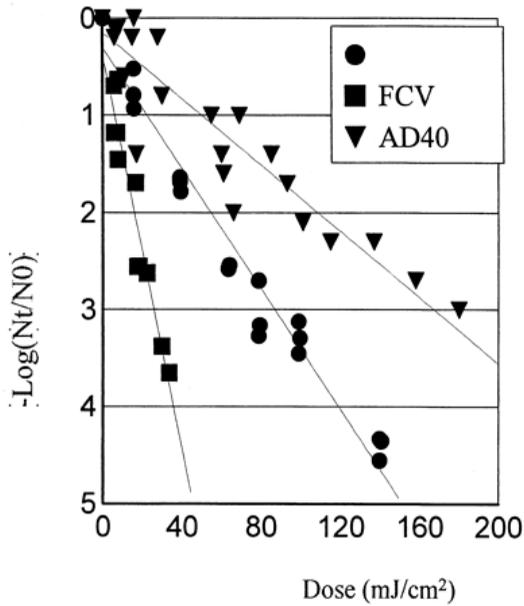


Рис. 3.2.6 Инактивация УФО AD40, FCV и MS-2 в BDF

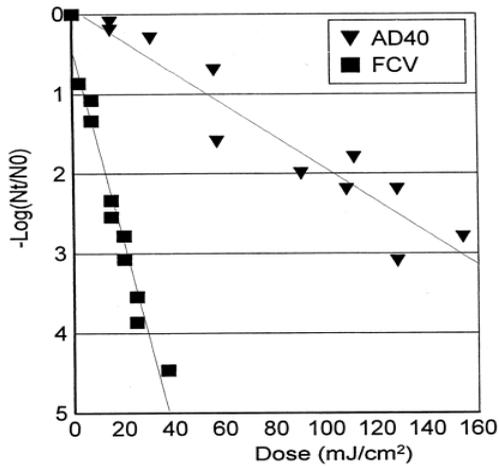


Рис. 3.2.7 Инактивация УФО AD40, FCV и MS-2 в обработанной грунтовой воде

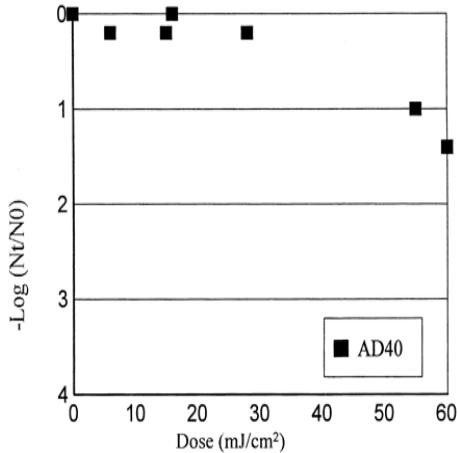


Рис. 3.2.8 Плечевой эффект низких доз AD40 в BDF

Таблица 3.2.11

Дозы УФО для инактивации тестируемых вирусов в BDF и обработанной дехлорированной грунтовой воде (ОГВ) при комнатной температуре

Вирус	Тип воды	Дозы УФО (мДж/см ²) для инактивации			
		90%	99%	99,9%	99,99%
MS-2	BDF	23	55	87	119
FCV	BDF	6	16	26	36
	ОГВ	5	13	21	29
AD40	BDF	50	109	167	226 ^a
	ОГВ	53	103	153	203 ^a

Примечание: ^a - экстраполируемое значение, не достигнутое в лабораторных экспериментах, основанное на линейной регрессии.

Таблица 3.2.12

Константы инактивации, ошибка и значение R^2 по данным регрессионного анализа для экспериментов по УФО дезинфекции

Вирус	Число опытов	K^a	SE of K	R^2	Тип воды
MS-2	3	0,0310	0,0013	0,9680	BDF
FCV	3	0,1016	0,0101	0,9187	BDF
FCV	2	0,1217	0,0079	0,9597	ОГВ
AD40	4	0,0171	0,0013	0,8820	BDF
AD40	2	0,0201	0,0012	0,9217	ОГВ

Примечания: ^a константа инактивации.

FCV и MS2 показали типичную кинетику инактивации первого порядка. Напротив, большинство кривых инактивации AD40 продемонстрировало небольшое выравнивание при дозах УФО <50 мДж/см², сопровождаемое линейным сокращением (рис. 3.2.8). В четвертом эксперименте с AD40, проводимом в воде BDF, установлена более медленная кинетика инактивации и небольшое наращивание. Дозы, требуемые для 90, 99, 99,9% и инактивация на 99,99 %, вычисленная на основе анализа регрессии экспериментов 1 – 3 - 57, 113, 170, 226 мДж/см² соответственно.

Результаты этого исследования [3] указывают, что УФО инактивация FCV подобна таковой для других РНК-содержащих (ssRNA) вирусов, например полиовируса тип 1 (PV- 1). Дозы, требуемые для 90, 99,9 и 99,99 % инактивации FCV в воде BDF были 6, 26 и 36 мДж/см² соответственно. Wolfe [13] и Wilson и соавт. [14] сообщили о дозах 5 и 7,7 мДж/см² для 90%-ой инактивации PV-1 соответственно, тогда как Hill и соавт. [15] утверждали, что для инактивации на 99,9 % необходима доза 30

мДж/см². Результаты этого исследования [3] указывают, что УФО-системы, работающие при низком давлении, должны быть способны к элиминации этого болезнетворного организма из воды.

Респираторные и кишечные аденовирусы являются значительно более стойкими к УФО, чем РНК-содержащие. Нара и соавт. [16] установили, что AD19 является в 60 раз более стойким к УФО низкого давления, чем EV70 (ssRNA). Cameron и соавт. [17] сообщали об повышенной резистентности аденовируса (AD5) по сравнению с другими ДНК-содержащими (dsDNA) вирусами (вирус обезьяны тип 40 и вирус простого герпеса тип 1). Кроме этого, Wasserman [18] показал, что AD4 и AD20 были более стойкими к УФО, чем AD1, -19, -24. Это было также продемонстрировано исследованием, выполненным Cameron [17], где AD5 был более стойким, чем AD7, к УФО - инактивации. В данном исследовании дозы для инактивации AD40 на 90 – 99,99 %, были выше ранее сообщенных для других кишечных вирусов и аденовирусов.

Большая резистентность AD40 по сравнению с FCV и другими вирусами может быть связана с типом нуклеиновой кислоты. У аденовирусов ДНК двухнитевая (dsDNA), поэтому при УФО-инактивации может быть повреждена только одна нить, а неповрежденная служить матрицей для восстановления ферментами клетки-хозяина [12, раздел 3.1; 19]. Для ДНК-вирусов клетки - хозяева могут содержать ферментативные системы, которые возмещают ущерб в структуре ДНК путем рекомбинации. Это объясняет эффект выравнивания, наблюдаемый при УФО инактивации dsDNA вирусов [12, раздел 3.1]. Множественное заражение клеток - хозяев, которое также называют “множественная реактивация”, может привести к увеличенному выживанию ДНК- РНК-вирусов [12, раздел

3.1; 12, 20]. Разнообразие реактивации было предложено как механизм расширенного выживания после УФО - дезинфекции нескольких вирусов, включая полиовирус и аденовирус [12, раздел 3.1; 20].

Протеины вирусного капсида могут влиять на эффективность УФО-инактивации, выравнивая или наращивая кривые инактивации [21], экранируя УФО. Капсид аденовируса - комплексное соединение, состоящее из нескольких белков и белковых нитей, тогда как капсид калицивируса не содержит нитей и представлен только протеинами [21, 22]. Более сложный капсид аденовируса может предоставить дополнительную защиту от УФО по сравнению с простой архитектурой капсида калицивируса. Из-за сложного строения капсида вируса AD40 необходимо многократное воздействие УФО для надежной инактивации вируса.

Вышеизложенное позволяет объяснить различную кинетику инактивации в этих экспериментах. Значения R^2 каждого набора данных колебались от 0,88 до 0,97 для AD40, FCV и MS 2, где самые низкие значения наблюдались для экспериментов с AD40, проводимых в BDF. Незначительные различия между препаратами вирусов могут быть причиной изменений в дозах УФО. Более чистые препараты вирусов, содержащие очень незначительное количество фрагментов клеток или вирусных неинфекционных пептидов, более вероятно потребуют более низких доз УФО для вирусной инактивации из-за увеличенного проникновения УФО. Кроме этого, причиной также может быть восстановление вирусного генома AD40 в клетке хозяина. Из четырех экспериментов AD40, выполненных с BDF, у эксперимента 4 была значительно более низкая кинетика инактивации, чем в первых трех. Из-за очевидного отклонения кинетики инактивации эксперимента 4, было выполнено

дополнительное вычисление анализа регрессии, за исключением эксперимента 4. Как и ожидалось, анализ регрессии экспериментов 1 - 3 произвел значения R^2 выше, чем найденные расчеты по всем четырем экспериментам. Дозы, требуемые для 90, 99, 99,9 %, и инактивация на 99,99 %, вычисленная на основе экспериментов 1 - 3, составляли 57, 113, 170 и 226 мДж/см² соответственно. В эксперименте 4 установлена инактивации только на 2 logs при дозе УФО 66 мДж/см². Независимо от того, как интерпретировать эти данные, все результаты демонстрируют, что AD40 резистентен к УФО инактивации.

Дозы для инактивации AD40 были выше в данном исследовании, чем в предыдущей работе Meng и Gerba [9]. Meng и Gerba сообщали о дозах 30 и 124 мДж/см² для инактивации AD40 на 90 и 99,99 %, соответственно, тогда как в этом исследовании наблюдались более высокие дозы: 50 (измеренное значение) и 203 (экстраполируемое значение) мДж/см². Различия между двумя исследованиями могут быть в методологиях пробоподготовки вирусов. Предыдущая работа в лаборатории авторов продемонстрировала, что кишечные аденовирусы чувствительны к последовательному размораживанию-замораживанию. Протоколы Meng и Gerba [9], включали пять этапов размораживания-замораживания, которые, возможно, увеличили чувствительность вирусов к УФО-инактивации вследствие ослабления капсида вируса. В данном исследовании был выполнен только один этап размораживания-замораживания. Это подтверждает, что методы микробной пробоподготовки, тип воды и дизайн эксперимента могут вызвать существенные различия в кинетике инактивации или не отражать микробную инактивацию во время очистки воды. Тем не менее, оба исследования

демонстрируют, что кишечные аденовирусы являются чрезвычайно стойкими к УФО дезинфекции по сравнению с другими кишечными вирусами.

И для FCV, и для AD40 дозы для 90 – 99,99 % инактивации были подобны и для воды BDF и для грунтовой воды. Парадоксально, но более высокая мутность обработанной грунтовой воды не увеличивала устойчивость вирусов к УФО. Очевидно, компоненты в обработанной грунтовой воды, возможно, усилили эффекты УФО, таким образом увеличивая вирусную инактивацию.

В данном исследовании [3] инактивация на 90 и 99,9 % колифага MS 2 достигалась дозами 23 и 87 мДж/см² соответственно. Аналогично, Battigelli и соавт. [11] сообщали о дозе > 25 мДж/см² для 90%-ой инактивации колифага MS 2, хотя согласно Wilson и соавт. (Poster, Water Qual. Technol. Conf., Toronto, Canada, 1992) и Meng и Gerba [9] эти дозы ниже 18,6 и 14 мДж/см² соответственно. Дозы, наблюдаемые в этом исследовании [3] для колифага MS2, были более чем в 3 раза выше, чем для FCV, и более чем в 2 раза ниже, чем для инактивации AD40 в воде BDF. Хотя колифаг MS2 был предложен как адекватный индикатор для кишечных вирусов при УФО инактивации, эти результаты предполагают, что при УФО инактивации это приемлемо для FCV, но не для AD40.

Согласно этому исследованию [3], инактивация на по крайней мере 99,99 % произошла бы для FCV в рекомендуемой [12] дозе 40 мДж/см²; однако, даже 90%-ая инактивация AD40 не была бы достигнута. Результаты этого исследования обуславливают необходимость пересмотра руководящих принципов очистки воды для питья для инактивации УФО низкого давления калицивируса и аденовируса.

В вышеупомянутой работе [9] оценена эффективность инактивации кишечных аденовирусов 40 и 41 УФО с сравнением с полиовирусом тип 1 (линия LSc-2ab), колифагами MS2 и PRD-1. Дозы УФО для 90 %-ой инактивации аденовируса 40, аденовируса 41, MS колифагов, PRD-1 и полиовируса составили 30, 23,6, 14, 8,7 и 4,1 мДж/см², соответственно. Аденовирусы 40 и 41 были более стойкими, чем споры *B. subtilis*, часто предлагаемые как индикатор УФО-обработки. Авторы приходят к выводу, что ДНК-содержащие аденовирусы являются наиболее резистентными из передающих водным путем кишечных вирусов к УФ-дезинфекции.

В работе [23] оценена возможность использования ультрафиолетовой лампы на 36 Вт в резервуаре на 300 л (в автономных условиях) для обеззараживания воды от кишечных вирусов - рекомбинантного аденовируса человека (AdHu5-GFP) и крысиного норовируса (MNV-1). Инактивация на 99,99 % была достигнута через 12 ч для AdHu5-GFP и через 6 ч для MNV-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerba C.P., Gramos D.M., Nwachuku N. Comparative inactivation of enteroviruses and Adenovirus 2 by UV light. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V.68(10). P. 5167–5169.
2. Inactivation of caliciviruses. E. Duizer et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004. V. 70(8). P. 4538–4543.
3. Inactivation of feline calicivirus and adenovirus type 40 by UV radiation. J. A. Thurston-Enriquez et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. V. 69. P. 577-582.
4. Ultraviolet inactivation of feline calicivirus, human enteric viruses and coliphages. S. Nuanualsuwan et al. *Photochem. Photobiol.* 2002. V. 76. P. 406-410.

5. Comparative inactivation of adenovirus serotypes by UV light disinfection. N. Nwachuku et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2005. V.71(9). P. 5633–5636.
6. Ballester N. A., Malley V. P. Sequential disinfection of adenovirus type 2 with UV-chlorine-chloramine. *J. Am. Water Works Assoc.* 2004. V. 96. P. 97-103.
7. Gerba C. P., Nwachuku N., Riley K. R. Disinfection resistance of waterborne pathogens on the United States Environmental Protection Agency's contaminant candidate list (CCL). *J. Water Supply-Aqua.* 2003.V.52. P. 81-94.
8. Nwachuku N., Gerba C. P. Emerging waterborne pathogens: can we kill them all? *Curr. Opin. Biotechnol.* 2004. V.15. P. 175-180.
9. Meng, Q. S., and C. P. Gerba. 1996. Comparative inactivation of enteric adenoviruses, poliovirus and coliphages by ultraviolet irradiation. *Water Res.* 30:2665-2668.
10. Roessler P. F., Severin B. F. Ultraviolet light disinfection of water and wastewater, p. 313-368. In C. J. Hurst (ed.), *Modeling disease transmission and its prevention by disinfection.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom. 1996.
11. Battigelli D. A., Sobsey M. D., Lobe D. C. The inactivation of hepatitis A virus and other model viruses by UV irradiation. *Water Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 339-342.
12. F-specific RNA bacteriophages as model viruses in UV disinfection of wastewater. A. H. Havelaar et al. *Water Sci. Technol.* 1991. V. 24. P. 347-352.
13. Wolfe R. L. Ultraviolet disinfection of potable water—current technology and research needs. *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 768-772.
14. Proc. Am. Water Works Assoc.-Water Qual. Technol. Conf., Toronto, Canada, B. R. Wilson et al. 1992. P. 219-235

15. Ultraviolet devitalization of eight selected enteric viruses in estuarine water. W. F. Hill et al. *Appl. Microbiol.* 1970. V. 19. P. 805-812.
16. Survival and disinfection of adenovirus type-19 and enterovirus-70 in ophthalmic practice. J. Hara et al. *Jpn. J. Ophthalmol.* 1990. V. 34. P. 421-427.
17. Cameron K. R. Ultraviolet-irradiation of herpes-simplex virus—action spectrum for survival of infectivity in relation to small-plaque effect. *J. Gen. Virol.* 1973. V. 18. P. 51-54.
18. Wasserman F. E. The inactivation of adenoviruses by ultraviolet irradiation and nitrous acid. *Virology.* 1962. V. 17. P. 335-341.
19. Inactivation of viruses by ultraviolet light, N. R. Kallenbach et al. p. 70-82. In J. J. Morgenthaler (ed.), *Virus inactivation in plasma products*, vol. 56. Karger, Basel, Switzerland. 1989.
20. Shimojo H. Multiplicity reactivation of human adenovirus type 12 and simian virus 40 irradiated by ultraviolet light. *Virology* 1971. V. 45. P. 529-531.
21. Philipson L. 1984. *Adenovirus assembly*. Plenum Press, New York, N.Y.
22. Prasad B. V. V., Hardy M. E., Estes M. K. Structural studies of recombinant Norwalk capsids. *J. Infect. Dis.* 2000. V. 181. P. 317-321.

3.3 Протозооцидное действие УФО

В работе [1] изучена реактивация *ex vivo* и *in vivo* цист *Giardia muris* и ооцист *Cryptosporidium parvum* после воздействия различных доз УФО в тесте инфекционности на животных. Инфекционность УФО обработанных образцов после хранения в течение 1-4 дней (*G. muris*) или 1-17 дней (*C. parvum*) при комнатной температуре в

темноте была подобна таковой при обработке без хранения *ex vivo*. Напротив, *in vivo* отмечена реактивация *G. muris* в трех из семи независимых экспериментах при условии обработки относительно низкими дозами УФО среднего давления (<25 мДж/см²). Установлена инактивация цист и ооцист при дозах УФО > 60 мДж/см².

УФО широко использовалось в Северной Америке как технология инактивации микроорганизмов в сточных водах, главным образом фекальных колиформ. Биоцидный эффект УФО из искусственных и природных источников, вызван поглощением УФ-фотонов ДНК клетки с последующей димеризацией нуклеотида пиримидина [2]. Есть много данных по инактивации фекальных колиформ в сточных водах УФО. Известно, что вирусы и споры бактерий намного более стойкие к УФО, чем колиформные бактерии. По данным Chang и соавт. [2, раздел 3.1], вирусы, споры и цисты амёб требуют в 3-4, 9 и 15 раз больших доз УФО, соответственно, для инактивации чем *E. coli*. Сообщалось, что энцистированные простейшие также резистентны к УФО [24, 44, раздел 3.1; 3, 4]. Однако, как показано в других работах, ооцисты *S. parvum* [24, 29 раздел 3.1] и цисты *G. muris* [25, раздел 3.1] весьма чувствительны к УФО среднего давления.

Установлено, что некоторые патогенные микроорганизмы способны к реактивации после воздействия УФО [5, 6]. Повторная ежедневная обработка *E. coli* рентгеновскими лучами или УФ-фотонами приводит к формированию очень стойких штаммов бактерий, способных выдерживать более чем двукратно эффективную дозу УФО для инактивации исходного штамма [7]. Этот эффект может быть объяснен естественным отбором определенных бактерий, которые содержат высокие уровни ферментов репарации ДНК [8]. Mechsneg и соавт. [9] продемонстрировали, что *E. coli*,

инактивированная УФО низкого давления, восстановила ДНК после инкубации обработанных бактерий в темноте в течение нескольких дней. По данным Hillebrandt и Mueller [6] цисты амебы *Naegleria gruberi* способны к фотовосстановлению ДНК, поврежденной УФО.

Цель исследования [1] состояла в оценке эффективности различных доз УФО среднего давления по отношению к цистам *G. muris* и ооцистам *C. parvum* с учетом реактивации *ex vivo* и *in vivo* при использовании тестов инфекционности на животных.

В экспериментах *ex vivo* с *G. muris* дозы УФО составили 10, 25, 60, 120 и 240 мДж/см². Цисты сохраняли в темноте при комнатной температуре 1, 2 и 4 дня до инокуляции мышей линии СЗН/HeN в дозе 10⁴ - 10⁵ цист. Животные в контроле заражались необработанными цистами. Мышей опытных групп контролировали на присутствие цист в кале в течение 8 последовательных дней, начиная с 3 дня после заражения. Для экспертизы *ex vivo* с *C. parvum* ооцисты обрабатывали дозами УФО 10, 60 и 240 мДж/см² с последующим хранением при тех же условиях 1, 2, 3, 4, 14 и 17 дней до заражения новорожденных мышей линии CD-1 в дозе 10⁵ или 10⁶ ооцист/особь. Животные в контроле получали 50 или 500 необработанных ооцист/особь. Через семь дней зараженные мыши были исследованы на присутствие паразитов в желудочнокишечном тракте с использованием соответствующей процедуры [10].

Log инаktivации *G. muris* и *C. parvum* УФО и в контрольных образцах были определены по ранее описанным моделям инфекционности [24, 25, раздел 3.1; 10, 11].

При оценке потенциала реактивации исследовали только *G. muris*, поскольку восприимчивость к *S. parvum* новорождённых мышей уменьшается таким образом, что через 10-14 дней после заражения мыши избавляются от ооцист. Дело обстоит не так с *G. muris* в модели инфекционности на животных, где паразиты размножаются в организме взрослых, иммунокомпетентных животных и в конечном счете могут быть устранены за 4-6 недель после инфицирования [24, раздел 3.1; 11]. В экспериментах *in vivo* пять контрольных и пять УФО-обработанных (10, 25, 60 и 240 мДж/см²) мышей были заражены 10 или 100 цистами каждая в зависимости от эксперимента. Мыши были размещены по одной в клетку, за исключением одного опыта (25 мДж/см²), где животные размещались вместе. Каждая мышь была исследована на присутствие цист в кале с 5-дневными интервалами в течение 30 дней после заражения. Это объясняется тем, что в применяемых дозах УФО (> 10 мДж/см²) ожидаемая начальная инактивация больше 2,5 log. Учитывая величину инокулируемого материала, вероятность получения любой мышью одной или более инфекционных цист весьма незначительна. Поэтому, наблюдение за мышами после инфицирования можно было бы интерпретировать как результат восстановления УФО-поврежденной ДНК в желудочнокишечном тракте мышей.

Результаты оценки *S. parvum* в экспериментах *ex vivo* показывают, что значительное сокращение жизнеспособности паразита было достигнуто при относительно низких дозах УФО при хранении обработанных ооцист в темноте в течение 17 дней, при этом не отмечено реактивации при апробированных дозах УФО.

Продолжительность хранения цист *G. muris* была короче, так как с увеличением длительности хранения цист при комнатной температуре (> 5 дней) их инфекционность уменьшается [11]. Установлено, что цисты *G. muris* также не реактивировались после хранения от 1 до 4 дней после обработки УФО.

Результаты показывают, что при высоких дозах (60 и 240 мДж/см²) реактивация *G. muris in vivo* отсутствовала. Однако, при более низких дозах УФО (25 мДж/см²), наблюдалась реактивация *G. muris* в трех из семи экспериментов. Эти результаты свидетельствуют, что для постоянной инактивации *G. muris* в питьевой воде доза УФО должна составлять не менее 60 мДж/см² или выше из-за потенциальной реактивации этого паразита при более низких дозах УФО.

В заключении авторы [1] отмечают следующее. При воздействии УФО на цисты репарация ДНК может произойти в многократных стадиях в пределах жизненного цикла паразита: (1) в пределах (oo) цисты непосредственно, (2) при эксцистировании (oo) цисты, или (3) после инфицирования и размножения паразитов в кишечнике хозяина. В связи с этим только тесты инфекционности могут обнаружить репарацию ДНК на всех стадиях жизненного цикла [24, 25, раздел 3.1; 10, 11].

Выживание микроорганизмов в окружающей среде предполагает постоянное кодирование генов резистентности. Из-за центральной роли репарации ДНК в распространении любых разновидностей, не удивительно, что отдельные микроорганизмы в пределах любой популяции являются чрезвычайно стойкими к инактивации УФО. Это может объяснить «эффекты наращивания», наблюдаемые в нескольких исследованиях, где увеличение дозы УФО не сопровождалось

увеличенной инактивацией отдельных микроорганизмов [24, 25, раздел 3.1; 12].

Реактивация патогенных микроорганизмов - критический параметр УФО-обработки питьевой воды. Известно, что некоторые патогенные микроорганизмы способны к реактивации после воздействия УФО. Mechsneg и соавт. [9] продемонстрировали, что *E. coli* после инактивации УФО ламп низкого давления восстанавливала ДНК после инкубации в течение нескольких дней в темноте. Lazarova и соавт. [12] показали, что при значительное сокращении числа бактерий сточных вод после обработки УФО дозой 46 мДж/см² наблюдалось увеличение их общего числа на 5 log через 7 дней инкубации в темноте. В связи с этим, дозы УФО должны быть настолько мощными, чтобы исключить реактивацию.

Авторы работы [13] ссылаются на результаты предыдущих исследования по оценке эффективности инактивации УФО ооцист *C. parvum* [24, 45, раздел 3.1; 14-17].

Во всех исследованиях использовали ооцисты *C. parvum* тип 2. *C. hominis* (ранее названный *C. parvum* тип 1) не заражает большинство стандартных моделей животных [18], что затрудняет исследования по инактивации и дезинфекции. Тем не менее, *C. hominis* преобладает в большинстве случаев криптоспоридиоза человека, составляя 70 % заболеваний [19-23]. Кроме того, ооцисты *C. hominis* более часто, чем *C. parvum*, регистрируются у пациентов в пищевых и воднообусловленных вспышках [23]. Поэтому, представляется важным определить, насколько ооцисты *C. hominis* чувствительны к УФО по сравнению с *C. parvum*.

Ооцисты подвергали воздействию полихроматического УФО, генерируемого в лампах среднего (MP) и низкого (LP) давления.

Как показано на рис. 3.3.1, уровни инактивации *S. hominis* УФО дозами до 6 мДж/см² составляли 90%-ой инактивации изолята Iowa [24]. На рис. 3.3.1 относительная инфекционность 0,1 эквивалентна 90 % (1 log₁₀) инактивации. Усредненный уровень инактивации ооцист *S. hominis* при дозе УФО 3 мДж/см² составил 90 % (1 log₁₀), что согласуется с уровнем инактивации 93,7 % (1,2 log₁₀) для Iowa при тех же условиях [24]. При использовании иммунофлуоресценции уровни инактивации больше 90 % (1 log₁₀) не достигались даже при воздействии УФО дозой до 20 мДж/см².

Результаты этого исследования [13] ясно продемонстрировали, что ооцисты *S. hominis* показывают подобные уровни инфекционности в клеточной культуре и имеют ту же самую чувствительность к УФО, как *S. parvum*. Таким образом, водная промышленность может быть относительно уверена в экстраполировании обширных данных по УФО дезинфекции *S. parvum* на более преобладающие, но менее изученные разновидности *S. hominis*.

В исследовании [26] оценена эффективность УФО при различных температурах и дозах на свету или в темноте с использованием тестов инфекционности животных, эксцистирования *in vitro* и анализа ESS.

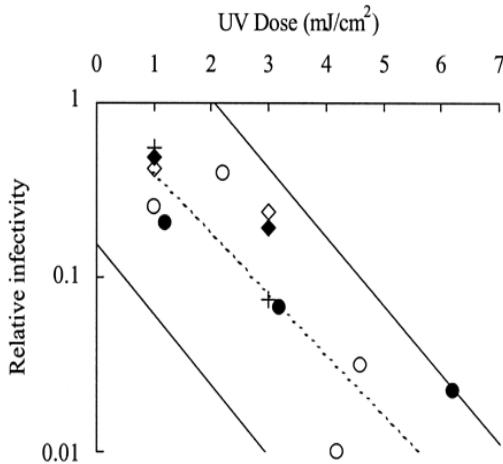


Рис. 3.3.1 Инактивация *Cryptosporidium* spp. УФО. Инфекционность ооцист *C. hominis* определяли в клетках НСТ-8 с использованием RT-PCR (MP UV, TU502●) и в клетках MDBK с применением иммунофлюоресценции (LP UV, TU502, ○; TU71, +). Инфекционность изолята ооцист *C. parvum* MD измерена на клеточной культуре НСТ-8/RT-PCR (MP UV, ○) и MDBK/immunofluorescence (LP UV, ◇). Прямые диагональные линии представляют 90%-ые пределы для УФО инактивации изолята ооцист Iowa ($n = 29$), оцененные в клетках НСТ-8 по результатам RT-PCR [24]. Уровни дезинфекции для предприятий по очистке воды согласно правил очистки поверхностных вод представлены пунктирной линией [25].

Результаты оценки показывают следующее. Сокращение инфекционности ооцист *C. parvum* под воздействием УФО при 20 °С представлены на рис. 3.3.2. Инфекционность уменьшалась по экспоненте с увеличением дозы УФО. Для сокращения инфекционности на 1-, 2-, 4- \log_{10} дозы УФО составляли 0,48, 0,97 и 1,92 mWs/cm^2 (здесь и далее по тексту

mWs/cm^2 является эквивалентом мДж/см^2 ; режим доступа: <https://www.google.com/search?q=calculation+correct+based+on+UV+lamp+output>), соответственно. Эти дозы были приблизительно в половину меньше доз в исследованиях, основанных на оценке клеточной культуры [27-29].

Это может быть связано с различиями в экспериментальных условиях, включая использование различных ооцист *C. parvum* и/или различия между методами клеточной культуры *in vitro* и экспериментами инфекционности животных *in vivo*. Полученная доза УФО намного минимальнее дозы 16 мДж/см^2 , рекомендуемой для инактивации бактерий на 2-log_{10} в соответствии с требованиями U.S. Public Health Service. Поэтому, если поддерживать минимальную дозу в 16 мДж/см^2 , это приведет к более чем 10-log_{10} инактивации ооцист *C. parvum*. Авторы предполагают, что УФО является очень эффективным методом инактивации ооцист *C. parvum*.

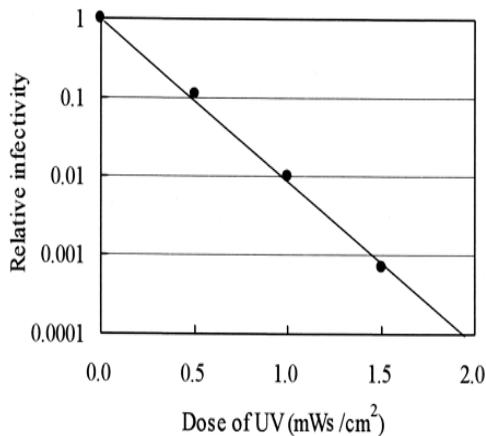


Рис. 3.3.2 Зависимость между относительной инфекционностью ооцист *C. parvum* и дозой УФО.

Сокращение жизнеспособности ооцист *C. parvum* под влиянием УФО по результатам эксцистирования показано на рис. 3.3.3. Предполагаемая доза УФО для сокращения на 2-log_{10} жизнеспособности ооцист при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила 230 мДж/см^2 , что приблизительно в 200 раз выше дозы, требуемой для эквивалентного сокращения инфекционности. Hirata и соавт. сообщали, что СТ (концентрация дезинфекционного агента и экспозиция воздействия), требуемый для эквивалентных сокращений инфекционности и жизнеспособности ооцист *C. parvum*, отличался кратно 18 для хлора [30] и 3 для озона [31].

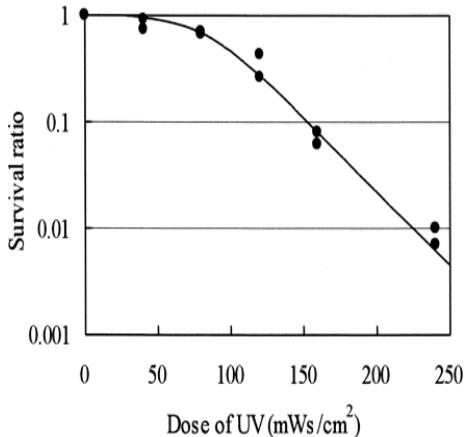


Рис. 3.3.3 Зависимость между уровнем выживания по оценке *in vitro* эксцистирования ооцист *C. parvum* и дозой УФО

Такое выраженное отличие для УФО может объясняться тем, что при низкой дозе большой процент ооцист *C. parvum* в состоянии эксцистирования не обладает инфекционностью. Хотя анализ эксцистирования может быть полезным относительно оценки жизнеспособности ооцист, он не различает инфекционные

и неинфекционные ооцисты [27]. Таким образом, эксперимент инфекционности на животных является наиболее адекватным методом, направленным на оценку инфекционности ооцист *C. parvum*.

Влияние температуры и доз УФО.

Сокращение инфекционности при различных температурах показано на рис. 3.3.4. Дозы УФО для сокращения инфекционности на 2-log_{10} при 5, 10 и 30 °С составили 1,20, 1,07 и 1,02 mWs/cm^2 , соответственно. Наблюдаемое увеличение дозы, требуемой для сокращения инфекционности на 2-log_{10} , не превышало 7 % для каждых 10 °С температуры воды.

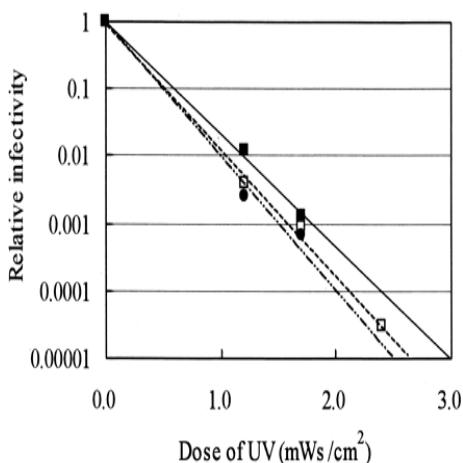


Рис. 3.3.4 Влияние температуры воды на относительную инфекционность ооцист *C. parvum*, подвергнутых воздействию УФО. Символы: ■, 5 °С; □, 10 °С; ●, 30 °С.

Сокращения инфекционности при различной интенсивности УФО показаны на рис. 3.3.5. Дозы УФО для сокращения инфекционности на 2-log_{10} были 1,15, 1,20 и 1,34 mWs/cm^2 соответственно, то есть при 10-

кратном увеличении интенсивности требовалось только 8%-ое увеличение дозы УФО. Эти результаты свидетельствуют, что эффективность дезинфекции ооцист *S. parvum* УФО зависит только от фактической его дозы.

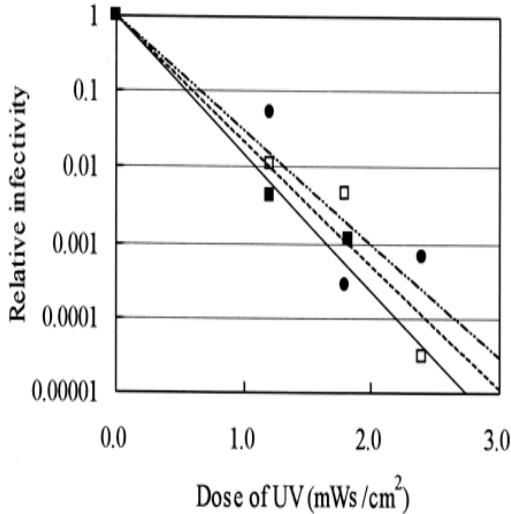


Рис. 3.3.5 Влияние интенсивности УФО на относительную инфекционность ооцист *S. parvum*, подвергнутых воздействию УФО. Символы: ▣, 0,048 мВтс/см²; ○, 0,12 мВтс/см²; ●, 0,60 мВтс/см².

Таким образом, практически УФО может использоваться для инактивации ооцист *S. parvum* в воде без учета ее температуры или интенсивности радиации.

Фотореактивация и темновое восстановление ооцист *S. parvum* после инактивации УФО.

Как известно, повреждения ДНК некоторых микроорганизмов могут быть восстановлены фотореактивацией или темновым восстановлением [34, раздел 3.1].

На рис. 3.3.6 представлено число ESSs (endonuclease sensitive site): поврежденные УФО димеры

пиримидина постепенно восстанавливались, поскольку время экспонирования флуоресцентного света увеличилось. Число ESSs уменьшилось приблизительно на 30 - 50 % после флуоресцентного облучения в дозе 720 mWs/cm².

Рис. 3.3.7 демонстрирует постепенное восстановление димеров пиримидина во время хранения в темноте.

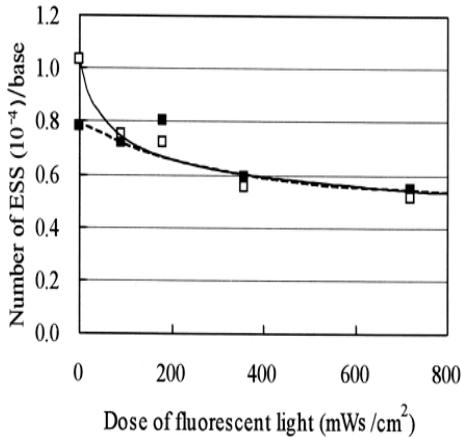


Рис. 3.3.6 Зависимость между числом ESSs и дозой флуоресцентного света в обработанных УФО (0,50 или 1,00 mWs/cm²) ооцист *C. parvum*. Символы: ■, 0,50 mWs/cm²; □, 1,00 mWs/cm².

Тем не менее, число ESSs уменьшалось более медленно во время хранения в темноте, чем во время процесса фотореактивации. После хранения в темноте в течение 24 часов число ESSs уменьшилось приблизительно на 60 %. Таким образом, у *C. parvum* есть способность восстановления димеров пиримидина в геномной ДНК в обоих случаях: и во время воздействия флуоресцентного света, и во время хранения в темноте.

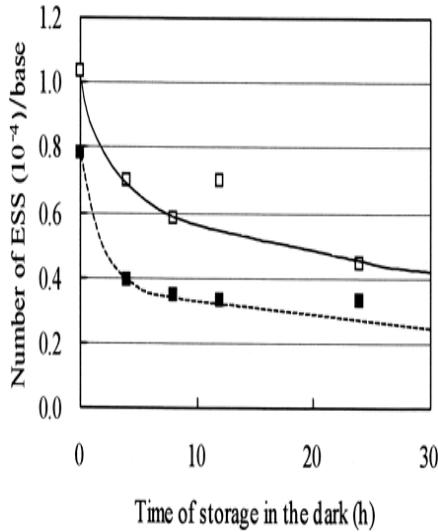


Рис. 3.3.7 Зависимость между числом ESSs и продолжительностью хранения в темноте в обработанных УФО (0,50 или 1,00 mWs/cm²) ооцист *C. parvum*. Символы: ■, 0,50 mWs/cm²; □, 1,00 mWs/cm².

Табл. 3.3.1 демонстрирует результаты оценки инфекционности на животных под влиянием ооцист после УФО инактивации с последующим воздействием флуоресцентного света. Дозы УФО 0,50, 1,00, или 1,50 mWs/cm² сокращали инфекционность на 0,98-, 2,00-, или 3,15-log₁₀, соответственно. Степень сокращения инфекционности после фотореактивации в образцах после воздействия флуоресцентного света в дозе 150 - 720 mWs/cm², не изменялась.

Таблица 3.3.1

Инфекционность у мышей линии SCID *C. parvum* oocysts, подвергнутых воздействию флуоресцентного света, после УФО-инактивации

Доза УФО (mWs/cm ²)	Доза флуоресцентного света (mWs/cm ²)	Log ₁₀ сокращения
0,50	0	0,98
0,50	150	0,93
0,50	300	0,99
1,00	0	2,00
1,00	150	2,00
1,00	300	1,98
1,50	0	3,15
1,50	180	3,13
1,50	360	3,12
1,50	540	3,17
1,50	720	3,16

Табл. 3.3.2 иллюстрирует результаты оценки инфекционности на животных под влиянием ооцист после УФО инактивации с последующим хранением в темноте. Период темнового восстановления 4 - 24 часа не изменял степень инактивации УФО *C. parvum* в дозах в 0,5, 1,0, или 1,5 mWs/cm².

Полученные результаты указывают на отсутствие изменений инфекционности ооцист *C. parvum* после фотореактивации или после темнового восстановления.

Таблица 3.3.2

Инфекционность у мышей линии SCID *C. parvum* ооцисты (хранение в темноте) после инактивации УФО

Доза УФО (mWs/cm ²)	Длительность хранения (часы)	Log ₁₀ сокращения
0,50	0	0,98
0,50	12	1,00
0,50	24	1,01
1,00	0	2,00
1,00	12	1,97
1,00	24	1,97
1,50	0	3,15
1,50	4	3,13
1,50	12	3,13
1,50	24	3,15

Причины этого следующие. (i) Немедленно после инактивации УФО начинается процесс темнового восстановления. Поэтому, результаты фотореактивации также включают процессы темнового восстановления. (ii), Хотя на уровне ДНК может произойти значительное восстановление во время фотореактивации или темнового восстановления, некоторые повреждения ДНК остаются, что может замедлять жизненный цикл. (iii) Другие повреждения, кроме димеров пиримидина, вызванные УФО, могут не возмещаться фотореактивацией и темновым восстановлением и играть важную роль в инфекции. Таким образом, обработанные УФО ооцисты не могут возобновить жизненный цикл как в присутствии, так и в отсутствие видимого света.

Заклучение авторы формулируют следующим образом.

(i) Инфекционность ооцист *C. parvum* HNJ-1 уменьшается по экспоненте с увеличением дозы УФО. Для сокращения инфекционности на 2-log_{10} доза УФО составляет $1,0 \text{ mWs/cm}^2$.

(ii) Доза, требуемая для сокращения жизнеспособности на 2-log_{10} в тесте эксцистирования *in vitro*, приблизительно в 200 раз выше, чем для аналогичного сокращения инфекционности, то есть ооцисты *C. parvum* под влиянием низкой дозы, эксцистируются, но не заражают.

(iii) Температура воды и интенсивность УФО не оказывают значимого влияния на сокращение инфекционности ооцист *C. parvum*, обработанных УФО.

(iv) Тест ESS показал, что, когда инактивированные УФО ооцисты *C. parvum* были подвергнуты действию флуоресцентного света или хранились в темноте, произошли фотореактивация или темновое восстановление, соответственно; однако, инфекционность ооцист *C. parvum* не была восстановлена. Эти результаты указывают, что жизненный цикл инактивированных УФО ооцист не может продолжиться в присутствии или отсутствие видимого света.

В работе [16] определены кинетика и степень инактивации ооцист *C. parvum* монохроматическим УФО, генерируемым в ртутных лампах низкого давления (LP UV), а также последующий потенциал репарации ДНК после повреждения.

В табл. 3.3.3 представлена сравнение двух тестов оценки эффективности инактивации дозами 2-, 5-, 10-мДж/см² - инфекционности на мышах и на клеточной культуре. Получены сопоставимые результаты: доза 2 мДж/см² сокращала инфекционность ооцист *C. parvum* на 1,7 и 1,5 \log_{10} , соответственно (различия недостоверны (при 5%-ом дверительном интервале).

Таблица 3.3.3

Сравнение инаktivации ооцист *S. parvum* УФО LP UV в тестах инфекционности на мышах и на клеточной культуре

Доза УФО, мДж/см ²	Инаktivация <i>S. parvum</i> (log ₁₀) ^a					
	тест на клеточной культуре			тест инфекционности на мышах		
	Экс.1	Экс.2	М ± m	Экс.1	Экс.2	М ± m
2	1,7	1,7	1,7 (0,01)	1,2	1,9	1,5 (0,45)
5	>2,7	>3,2		2,7	>3,9	
10	>2,7	>3,2		>2,6	4.3	

Примечание: ^a какие-либо живые стадии *S. parvum* не обнаружены в типовом проанализированном объеме. Однако, в целях вычисления, предполагалось, что одна живая стадия была обнаружена в полном типовом проанализированном объеме, что использовалось для вычисления концентрации инфекционности.

На рис. 3.3.8 показана средняя кинетика сокращения *S. parvum* и колифага MS2 под воздействием нескольких различных доз УФО LP UV в полифосфатном буфере (PBS) при комнатной температуре. Сокращение инфекционности *S. parvum* происходило очень быстро, приблизительно по реакции первого порядка, с пределом инаktivации (~3 log₁₀) в пределах дозы 3 мДж/см². Сокращение колифага MS2 было значительно меньшим по объему и скорости (~2-log₁₀) при дозе 30 мДж/см². Кинетика инаktivации MS2 LP UV соответствует данным литературы [32].

Табл. 3.3.4 подводит итог результатов экспериментов по темновой и световой реактивации ооцист *S. parvum* при дозах LP UV 1,2 и 3 мДж/см². Сокращение инфекционности ооцист *S. parvum* обеими дозами не было восстановлено как в темноте, так и на

свету. При дозе УФО $1,2 \text{ мДж/см}^2$ \log_{10} инактивации ооцист *S. parvum* судя по инфекционности для контроля, восстановления в темноте и на свету достоверно не отличались при 5 %-ом доверительном интервале. Аналогичный результат получен для инактивации на $> 2.6 \log_{10}$.

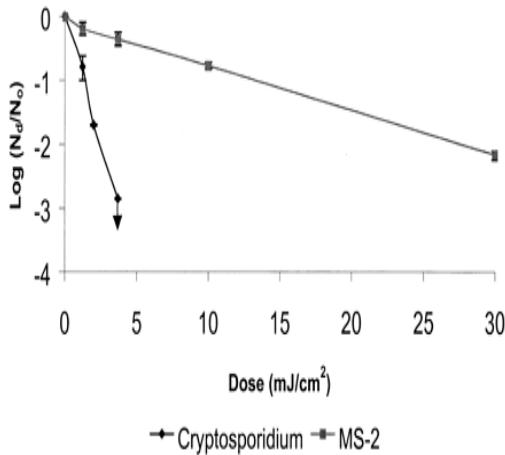


Рис. 3.3.8 Кинетика инактивации ооцист *S. parvum* и колифага MS2 монохроматическим LP UV. ↓, предел чувствительности.

В работе [33] установлено, что УФО с длиной волны 254 нм привело к значительной инактивации цист *G. lamblia*: до 2 log (99 %) при дозе приблизительно 10 мДж/см² (диапазон 9,3-11,7 мДж/см²). Дозы между 20 и 40 мДж/см² вызывали инактивацию цист на 3 log (99,9 %).

Таблица 3.3.4

Эффекты темнового и светового восстановления инфекционности ооцист *C. parvum* при дозах УФО LP UV 1,2 и 3 мДж/см²^a

Доза и условия	Средний log ₁₀ сокращения <i>C. parvum</i>		
	Контроль	Темнота	Свет
1,2 мДж/см ²			
37°C, 1 h	0,8 (0,21)	0,8 (0,21)	0,9 (0,21)
37°C, 2 h	0,8 (0,08)	1,7 (0,86)	1,0 (0,35)
25°C, 2 h	0,8 (0,21)	0,9 (0,20)	1,0 (0,25)
25°C, 4 h	0,7 (0,04)	1,4 (0,30)	0,9 (0,18)
3 мДж/см ²			
37°C, 1 h	>2,6	>2,6	>2,6
25°C, 2 h	>2,6	>2,6	>2,6

Примечание: ^a Средние значения двойных или тройных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Studies on the resistance/reactivation of *Giardia muris* cysts and *Cryptosporidium parvum* oocysts exposed to medium-pressure ultraviolet radiation. M. Belosevic et al. *FEMS Microbiol. Lett.* 2001. V. 204. P. 197–203.
2. von Sonntag C, Schuchmann H.-P UV disinfection of drinking water and by-product formation – some basic considerations. *Aqua.* 1992. V. 41. P. 67–74.
3. Effect of ultraviolet disinfection of drinking water on the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. M.J. Lorenzo-Lorenzo et al. *J. Parasitol.* 1993. V. 79. P. 67–70.
4. Rice E.W., Hoff J.C. Inactivation of *Giardia lamblia* cysts by ultraviolet irradiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1981. V. 42. P. 546–547.

5. Lindenauer K.G., Darby J.L. Ultraviolet disinfection of wastewater: effect of dose on subsequent photoreactivation. *Water Res.* 1994. V.28. P. 805–817.
6. Hillebrandt S., Mueller I. Repair of damage caused by UV- and X-irradiation in the amoeboflagellate *Naegleria gruberi*. *Radiat. Environ. Biophys.* 1991. V. 30. P. 123–130.
7. Ewing D. Production of radiation-resistant *E. coli* strains by daily X-irradiation. *Int. J. Radiat. Biol.* 1997. V. 71. P. 253–258
8. Crowley D.J., Hanawalt P.C. Induction of the SOS responses increases the efficiency of global nucleotide excision repair of cyclobutane pyrimidine dimers, but not 6-4 photoproducts, in UV-irradiated *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* 1998. V. 180. P. 3345–3352.
9. UV disinfection: short term inactivation and revival. K. Mechsner et al. *Water Sci. Technol.* 1991. V. 24. P. 339–342.
10. Dose-response of *Cryptosporidium parvum* in outbred, neonatal CD-1 mice. G.R. Finch et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1993. V. 59. P. 3661–3665.
11. Susceptibility and resistance of inbred mice to *Giardia muris*. M. Belosevic et al. *Infect. Immun.* 1984. V. 44. P. 282–286.
12. Advanced wastewater disinfection technologies: short and long term efficiency. V. Lazarova et al. *Water Sci. Technol.* 1998. V. 38. P. 109–117.
13. UV inactivation of *Cryptosporidium hominis* as measured in cell culture. A.M. Johnson et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2005. V. 71 (5) P. 2800–2802.
14. Susceptibility of five strains of *Cryptosporidium parvum* oocysts to UV light. J. L. Clancy et al. *J. Am. Water Works Assoc.* 2004. V. 96. P. 84-93.
15. Irreversible UV inactivation of *Cryptosporidium* sp. despite the presence of UV repair genes. P. A. Rochelle et al. *J. Eukaryot. Microbiol.* 2004. V. 51. P. 553-562.

16. Low-pressure UV inactivation and DNA repair potential of *Cryptosporidium parvum* oocysts. G. Shin et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001. V. 67. P. 3029-3032.
17. Zimmer J. L., Slawson R. M., Huck P. M. Inactivation and potential repair of *Cryptosporidium parvum* following low- and medium-pressure ultraviolet irradiation. *Water Res.* 2003. V.37. P. 3517-3523.
18. Animal propagation and genomic survey of a genotype 1 isolate of *Cryptosporidium parvum*. G. Widmer et al. *Mol. Biochem. Parasitol.* 2000. V. 108. P. 187-197.
19. Molecular analysis of the 18S rRNA gene of *Cryptosporidium* parasites from patients with or without human immunodeficiency virus infections living in Kenya, Malawi, Brazil, the United Kingdom, and Vietnam. W. Gatei et al. *J. Clin. Microbiol.* 2003. V. 41. P. 1458-1462.
20. Sporadic cryptosporidiosis case-control study with genotyping. P. R. Hunter et al. *Emerg. Infect. Dis.* 2004. V. 10. P. 1241-1249.
21. Analysis of sequence diversity at the highly polymorphic Cpgp40/15 locus among *Cryptosporidium* isolates from human immunodeficiency virus-infected children in South Africa. B. A. Leav et al. *Infect. Immun.* 2002. V. 70. P. 3881-3890.
22. *Cryptosporidium parvum* in children with diarrhea in Mulago Hospital, Kampala, Uganda. J. K. Tumwine et al. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 2003. V. 68. P. 710-715.
23. Molecular epidemiology of human cryptosporidiosis. L. C. Xiao et al. p. 121-146. In R. C. A. Thompson, A. Armson and U. M. Ryan (ed.), *Cryptosporidium: from molecules to disease*. Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands. 2003.
24. Fayer R., Morgan U., Upton S. J. Epidemiology of *Cryptosporidium*: transmission, detection and identification. *Int. J. Parasitol.* 2000. V. 30. P. 1305-1322.

25. U.S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations: long term 2 enhanced surface water treatment rule; proposed rule. *Fed. Regist.* 2003. V.68. P. 47640-47793.
26. Efficacy of UV irradiation in inactivating *Cryptosporidium parvum* oocysts, Sh. Morita et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68 (11). P.. 5387–5393.
27. Clancy J. UV rises to the *Cryptosporidium* challenge. *Water.* 2000. V.21 (10). P. 14-16.
28. Linden K. G., Shin G. A., Sobsey M. D. Comparative effectiveness of UV wavelength for the inactivation of *Cryptosporidium parvum* in water, p. 99-100. In Proceedings of the 1st World Water Congress of the International Water Association. International Water Association, Paris, France. 2000.
29. Low pressure UV inactivation of *Cryptosporidium parvum* based on cell culture infectivity. G. A. Shin et al. p. ST-7.4.1-ST7.4.8. In Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference. American Water Works Association, Tampa, Fla. 1999.
30. Effects of ozonation and chlorination on viability and infectivity of *Cryptosporidium parvum* oocysts. T. Hirata et al. *Water Sci. Technol.* 2000. V. 41. P. 39-46.
31. The effect of temperature on the efficacy of ozonation for inactivating *Cryptosporidium parvum* oocysts. T. Hirata et al. *Water Sci. Technol.* 2001. V. 43. P. 163-166.
32. Virus inactivation during disinfection of wastewater by chlorination and UV irradiation and the efficacy of F+ bacteriophages as a viral indicator. J. A. Tree et al. *Water Sci. Technol.* 1997. V. 35. P. 227–232.
33. Campbell A. T., Wallis P. The effect of UV irradiation on human-derived *Giardia lamblia* cysts. *Water Research.* 2002. V. 36 (4) P. 963-969.

3.4 Спорцидное действие УФО

Цель исследования [1] состояла в сравнении кинетики ультрафиолетовой (u.v.) инактивации аэробных спор *Bacillus subtilis* из поверхностных вод с их лабораторными изолятами и зависимости от их физико-химических особенностей.

Образцы воды озера были проанализированы на присутствие аэробных спор, которые были генетически характеризованы, респорулированы и исследованы на гидрофобность, состояние поверхности, гранулометрический состав и выживание при различных плотности потока УФО с длиной волны 254 нм. Лабораторные культуры спор показали трехэтапную кривую инактивации, состоящую из плеча, кинетики первого порядка и области наращивания, тогда как «дикие» споры показали только одну стадию линейной кинетики. Гидрофобность изолятов споры была обратно пропорциональна росту УФО-инактивации.

Поскольку такие исследования весьма ограничены, на этом представляется необходимым остановиться более подробно.

Как известно, споры являются вездесущими (убиквитарными) в природных грунтовых водах. Они непатогенны, гетерогенны и очень стойкие к дезинфекции [2-4].

В лабораториях используют для исследований методики культивирования лабораторных культур. В пределах одного штамма спор условия культивирования могут воздействовать на чувствительность к УФО [5-7] или диоксиду хлора [8].

При тех же самых условиях культивирования исследователи нашли пятикратное различие в значениях СТ, необходимых для 2 log инактивации хлоромразличных

штаммов аэробных спор, изолированных из водных источников [3]. Уровень устойчивости спор к УФО объясняется условиями окружающей среды, где происходит спорулирование. Поэтому, споры, изолированные из почвы, более стойкие к УФО по сравнению с их лабораторными культурами [9]. Очевидно, что инаktivация спор зависит не только от стратегии дезинфекции, но также и от природы спор («дикие» или лабораторные), штамма споры и метода культивирования.

Кинетика УФО инаktivации микробов в воде часто более сложна, чем простая инаktivация по линейному логарифму. Это иллюстрируется рис. 3.4.1. Как видно из представленных данных, лабораторная культура споры *B. subtilis* по разному реагирует на УФО в зависимости от его дозы: при низких формируется плечо, при средних происходит линейная инаktivация, тогда как при больших дозах наблюдается формирование «хвоста». На эти процессы инаktivации разработаны соответствующие математические модели [7, 10].

Системы репарации спор функционируют во время их прорастания [11], и при определенной плотности потока УФО могут обеспечить реактивацию с формированием плеча [12, раздел 3.1].

Образование «хвоста» может быть расценено как артефакт из-за разнородности популяции микроорганизмов, гетерогенности обработки, нехватки точности в подсчете выживших микроорганизмов, присутствии агрегатов в суспензии споры или ассоциатов микробов со взвешенными частицами [12].

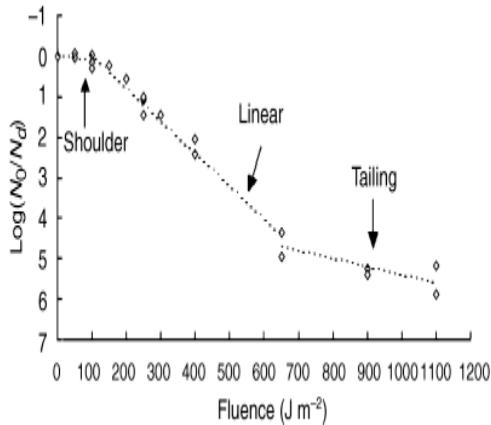


Рис 3.4.1 Ультрафиолетовая динамическая характеристика плотности потока в виде плеча при низкой плотности УФО, линейной инактивации при средней и «хвостовой» при высокой плотности для изолированных спор

Гидрофобность и поверхностное натяжение играют ключевую роль в адгезии микробов к поверхностям, однако, механизм этого явления до конца не ясен [13].

Ранее показано, что различные разновидности спор обладают различными гидрофобными особенностями [14-16], и гидрофобность играет главную роль в адгезии спор бациллы, имеющих большее сродство к гидрофобным поверхностям [17, 18].

Однако, зависимость между гидрофобностью и УФО-инактивацией спор в настоящее время неизучена. Вероятно, спора обеспечивает поверхность для другой споры и, поэтому, гидрофобные споры могут соединяться друг с другом, образуя агрегаты.

В предыдущем исследовании этих авторов [19] аэробные споры из воды озера показали линейную кинетику УФО-инактивации первого порядка без плеча или образования хвоста.

Однако, гетерогенность изученной популяции диких спор подняла вопрос относительной устойчивости к УФО их лабораторных изолятов. Цель этого исследования [1] состояла в сравнительной характеристике устойчивости к УФО природных спор из неотфильтрованной воды водоисточников по сравнению с их чистыми лабораторными культурами. Задачи состояли в оценке гетерогенной популяции природных аэробных спор, производящей их различные экологические штаммы, сравнении и математическом моделировании кинетики УФО-инактивации изолированных спор, сравнении кинетики инактивации лабораторных и природных спор, исследовании влияния гидрофобности и гранулометрического состава (PSD) на кинетику УФО-инактивации для каждого изолированного типа споры.

Ультрафиолетовые динамические характеристики плотности потока для природных и изолированных спор.

Концентрация природных (indigenous) спор в неотфильтрованных поверхностных водах колебалась от 10^2 до 10^4 спор/100 мл с гетерогенностью в штаммах судя по различным типам колоний на мембранном фильтре после инкубации [19]. Поверхностная вода (озеро Michie, Дарем, Северная Каролина, США), подвергнутая воздействию различными дозами УФО, была пастеризована и культивирована для оценки устойчивости выживших спор после изоляции и культивирования. После экспонирования УФО с плотностью потока 900 Дж/м^2 желтая мелкая 1-миллиметровая колония, которая появилась на фильтре, была выбрана из различных колоний, изолирована и названа ENV 3. Для УФО 250 Дж/м^2 слизистая 2-3-миллиметровая колония была изолирована и названа ENV 2, а морщинистая большая колония неправильной округлости изолирована и названа ENV 1. Изолированные культуры споры были помещены в

отфильтрованную поверхностную воду в концентрации 10^6 - 10^7 КОЕ/мл.

Рис. 3.4.2 иллюстрирует инактивацию спор ENV 3 как функцию плотности потока УФО. Первоначально при низкой плотности потока 50 Дж/м^2 наблюдается плечо. Впоследствии, при плотности потока $50\text{-}250 \text{ Дж/м}^2$ отмечается линейная зависимость. С увеличением плотности потока выше 250 Дж/м^2 наблюдалась восстановленная норма инактивации. Сравнение степени инактивации лабораторных (isolates) и «диких» (indigenous) спор УФО представлено на рис. 3.4.3. Для 3 log инактивации спор ENV 1, 2 и 3 плотность потока составила 500 , 740 и 220 Дж/м^2 соответственно. Тогда как для «диких» спор только для 1 log инактивации требовалось 600 Дж/м^2 .

Генетическая характеристика изолированных спор

Проведена изоляция генов 16S rRNA от трех различных спор и сравнение их с базой данных. У ENV 2 и ENV 3 были идентичные последовательности генов, отличающиеся по четырем основаниям от ENV 1. Установлено полное геномное соответствие для *B. subtilis* [20]. Выделенные изоляты введены в депозитарий GenBank со следующими инвентарными номерами: ENV 1, AY616159; ENV 2, AY616160; ENV 3, AY6161613.

Определение коэффициента (k) уровня инактивации на основании плотности потока показало следующие цифры: $0,0079 \text{ м}^2/\text{Дж}$ для ENV 1; $0,0088 \text{ м}^2/\text{Дж}$ для ENV 2 и $0,0171 \text{ м}^2/\text{Дж}$ для ENV 3.

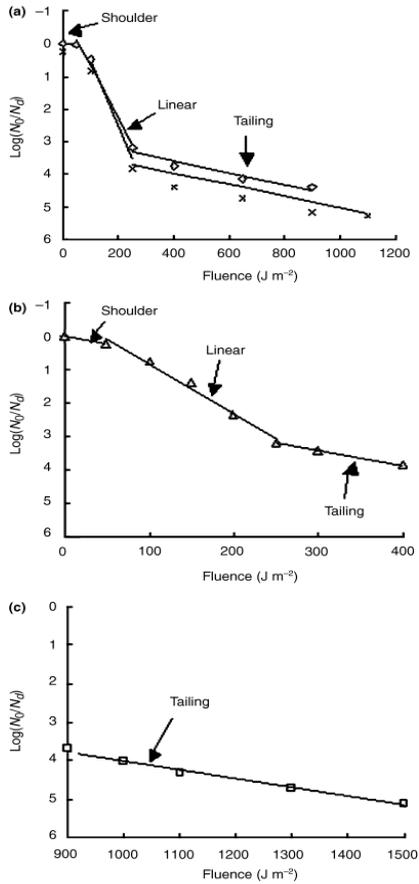


Рис. 3.4.2 Ультрафиолетовые динамические характеристики плотности потока для изолированных спор ENV 3: (а) плечо, линейная зависимость и зона хвоста при плотности потока 0-1100 Дж/м², (б) плечо и линейная зона при плотности потока 0-400 Дж/м² и (с) область хвоста при плотности потока 900-1500 Дж/м². Тип эксперимента: \diamond 1, \times 2, Δ 3, \square 4.

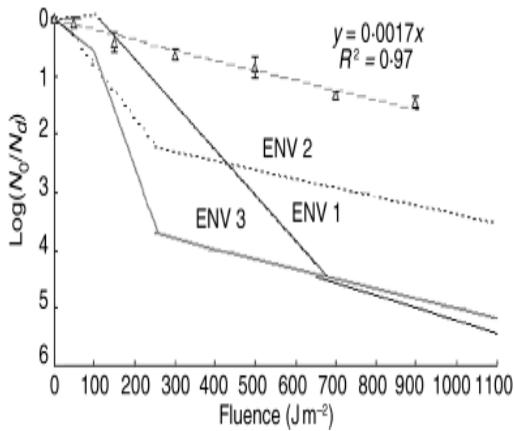


Рис 3.4.3 Log инактивации местных аэробных спор (Δ) и изолированных ENV 1 (—), ENV 2 (- - -) и ENV 3 (· · ·) как функция плотности потока УФО

Сформулировано математическое уравнение для описания плеча и наращивания при инактивации спор. При разработке математической модели использованы четыре параметра (k_1 , k_2 , d , a), которые описаны для кривой выживания [21].

Функция выживания микроорганизмов с плечом и наращиванием может быть смоделирована. Уравнения (1, 2) было разработано для случая смеси двух микроорганизмов с различной чувствительностью к УФО. Показано наличие двух различных основанных на плотности потока постоянных скоростей инактивации (k), где первая зона инактивации соответствует более чувствительной части популяции, а зона наращивания - менее чувствительной.

$$\frac{N_d}{N_0} = \frac{1 - (1 - 10^{-k_1 \cdot H_0})10^d + a \cdot 10^{-k_2 \cdot H_0}}{1 + a} \quad (1)$$

$$a = \frac{N_{0,2}}{N_{0,1}} \quad (2)$$

где k_1 - абсолютное значение k первого порядка линейной зоны в динамической характеристике плотности потока в виде $\log (N_d/N_0)$ против N_0 ($\text{м}^2/\text{Дж}$); k_2 , абсолютное значение k зоны наращивания в динамической характеристике плотности потока, изображенной как $\log (N_d/N_0)$ против H_0 ($\text{м}^2/\text{Дж}$); d , пересечение с осью Y [$\log (N_d/N_0)$] первого порядка линейной зоны в динамической характеристике плотности потока; N_0 , начальная концентрация чувствительных ($N_{0,1}$) и менее чувствительных микроорганизмов ($N_{0,2}$); $\log a$, точка пересечения с осью Y [$\log (N_d/N_0)$] зоны наращивания в динамической характеристике плотности потока ($N_{0,2} \ll N_{0,1}$); H_0 , плотность потока в 253,7 нм ($\text{м}^2/\text{Дж}$); N_d/N_0 , уровень выживаемости.

Функция выживания микроорганизмов, показывающая плечо и реакцию первого порядка при инактивации без наращивания (уравнение 3) может быть получена из уравнения (1) с использованием двух параметров (k_1 , d), поскольку k_2 и a равны 0 при отсутствии наращивания.

$$\frac{N_d}{N_0} = 1 - (1 - 10^{-k_1 \cdot H_0})10^d \quad (3)$$

Функция выживания микроорганизмов по реакции первого порядка без плеча или наращивания (уравнение 4) по модели инактивации Chick–Watson может быть получена из уравнения (3); с одним параметром (k_1), потому что параметр d нулевой при отсутствии плеча.

$$\frac{N_d}{N_0} = 10^{-k_1 \cdot H_0} \quad (4)$$

Поэтому, уравнение (1) (с наращиванием и плечом) - общий случай уравнения инактивации первого порядка (уравнение 4). Модель, описанная уравнением (1), использовалась с данными, полученными на изолированных спорах в экспериментах по инаktivации УФО. Рис. 3.4.4 иллюстрирует экспериментальную и теоретическую модели динамической характеристики плотности потока УФО для ENV 2 (эксперимент 2).

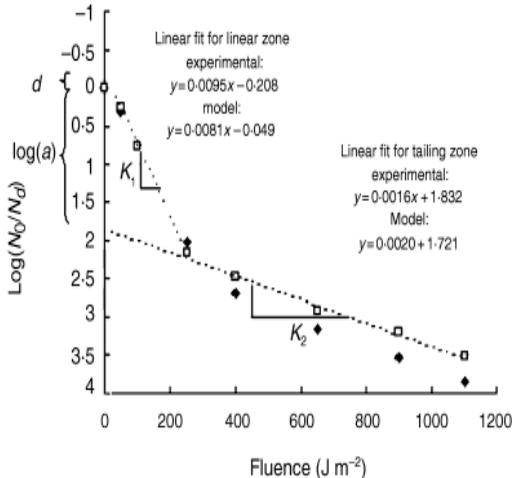


Рис. 3.4.4 Экспериментальные результаты (\square) и теоретическая модель (\blacklozenge) на основе динамической характеристики плотности потока УФО для ENV 2 (эксперимент 2)

Данные для уравнения (2) представляли k и значения d , которые были измерены экспериментально. Уравнение было также применено к ENV 1 и ENV 3, для которых также установлено сходство между экспериментальным и теоретическим результатом

Статистический анализ показал, что различия между основанными на плотности потока коэффициентами уровня инактивации в части наращивания изолированных спор ENV 1, 2 и 3 статистически недостоверны ($P > 0,10$). Кроме этого, такие средние коэффициенты для индигенных спор по сравнению с аналогичным показателем для изолированных спор (ENV 1, 2 и 3) также недостоверны ($P > 0,10$). Однако, в последнем случае сравнения различия в пределах большинства индивидуальных экспериментов (1, 2, 3) оказались статистически значимыми. Рис. 3.4.5 иллюстрирует 95%-ый доверительный интервал (CI) части наращивания для основанного на плотности потока коэффициента уровня инактивации (k) в индивидуальных экспериментах для индигенных и изолированных спор, где эти интервалы для трех экспериментов не накладываются.

Физико-химическая оценка изолированных спор

Сравнение между различными спорами (изолированными и спорами АТСС) относительно дзэта потенциала, средней величины частиц, удельной поверхности, гидрофобности, PSD (фракция полного индекса споры и индекса частиц, больших чем $3 \mu\text{m}$) и среднего \log инактивации на входе в зону наращивания представлено в табл. 3.4.1.

Дзэта потенциал близкий к -38 мВ наблюдался для изолированных спор, суспендируемых в деминерализованной воде при рН приблизительно 6,5 с 0-ми удельными электропроводностями. Удельная

электропроводность отфильтрованной воды озера, используемой для экспериментов по УФО-инаktivации, была 100-110 мксек/см при рН приблизительно 7.

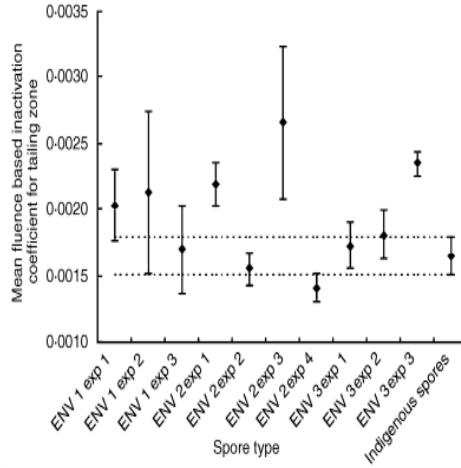


Рис. 3.4.5 Средний (◆) и 95%-ый доверительный интервал (--) для наклона индигенных спор в образце озера Michie по сравнению с наклоном наращивания изолированных спор.

Таблица 3.4.1

Сравнение между различными спорами относительно средней величины частиц, удельной поверхности, зета потенциала, гидрофобности и уровня средней инактивации

Характеристики	ENV 1	ENV 2	ENV 3	S6633*	F6633
Средний размер частиц (мкм)	1,06 ± 0,03	1,23 ± 0,74	1,01 ± 0,27	0,93 ± 0,18	0,94 ± 0,15
Специфичность (мкм ² /мл)	46851	18007	51163	59466	60127
Зета потенциал, (мВ; суспензия в ДВ†).	-37,4 ± 2,3	-37,8 ± 4,5	-39,6 ± 4,8	-46,6 ± 9,4	-25,4 ± 5,0
Зета потенциал, (мВ; суспензия в воде озера ‡).	-23,5 ± 0,8	-27,4 ± 1,4	-27,4 ± 2,3	NA	NA
Гидрофобность (%)	7,2 ± 0,7	69,7 ± 3,8	10,3 ± 1,3	3,7 ± 0,16§	15,1 ± 0,1§
Уровень средней инактивации на входе в зону наращивания	4,65 ± 0,43	2,03 ± 0,17	3,30 ± 0,21	Нет хвоста	3,51 ± 0,02
Плотность потока для изолированных спор перед зоной наращивания (Дж/м ²)	650	250	250	Нет хвоста	600

Примечания: *S6633 показал наличие «плеча» при УФО свыше 50 Дж/м² и кинетику линейной инактивации при плотности потока УФО 300 Дж/м² с log инактивации порядка 5,5; †деионизированная вода; ‡ фильтрованная поверхностная вода; § отклонение от значения, полученного линейной регрессией, к фактическим данным; NA – не определяли.

Поэтому, при более высокой ионной силе воды озера по сравнению с деминерализованной водой, дзета потенциал изолированных спор, как ожидалось, уменьшился и колебался в диапазоне -24 и -27 мВ. Выполнена калибровка спор с анализатором величины частиц и средним диаметром и определена удельная поверхность каждого типа споры. В суспензии ENV 2 споры были большей величины, чем в суспензии ENV 1 и ENV 3. Последние были наименее гидрофобными (7 и 10%, соответственно), тогда как гидрофобность ENV 2 составила 70%. Были также измерены значения гидрофобности до и после УФО плотностью потока 1000 Дж/м², однако различия в гидрофобности не наблюдалось. PSD культурных изолированных спор как фракция полного индекса споры и индекса частиц, больших чем 3 μm , представлены на рис. 3.4.6.

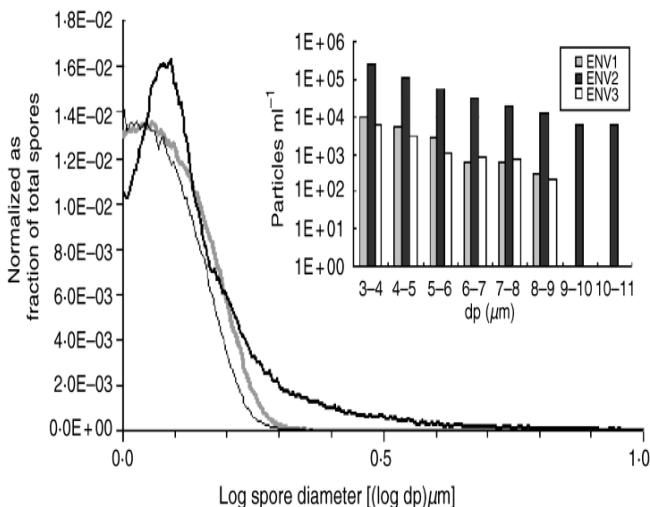


Рис. 3.4.6 Подсчет нормализованной фракции спор как функция диаметра частиц (dp) культивируемых изолированных спор ENV 1 (—), ENV 2 (- -) и ENV 3 (···). Внутренний рисунок отражает распределение частиц больше 3 μm между частицами других диаметров

Как показано на рис. 3.4.6, 70 % спор ENV 2 имели диаметр больше 3 μm, тогда как только <6 % спор ENV 1 и ENV 3 достигали этой величины.

Микроскопия изолированных спор

Рис. 3.4.7 иллюстрирует изолированные споры ENV 2 в результате фазовой контрастной микроскопии (1) и сканирующей электронной микроскопии (2) (SEM). На рис. 7а представлены агрегаты и, главным образом, отдельные споры. Рис. 7б, d показывают, что споры на поверхности фильтров 3 μm соединены, в то время как неотфильтрованные образцы показали также рассеянные споры (рис. 7с).

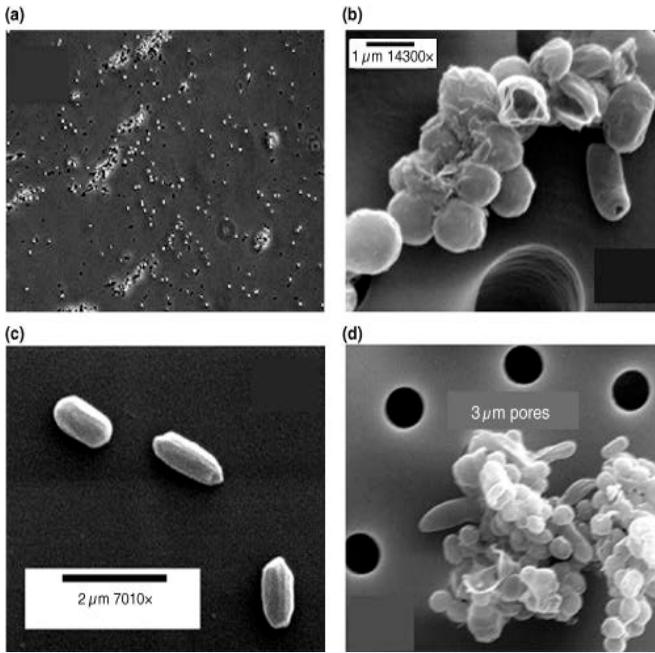


Рис. 3.4.7 Фазовая контрастная и электронная микроскопия (SEM) спор: (a) изолированные споры при контрастной фазовой микроскопии (400×), (b) агрегаты споры ENV 2, наблюдаемые при SEM, (c), дисперсные споры ENV 2, наблюдаемые при SEM, (d) агрегаты спор ENV 2 при SEM с акцентом на размерах пор размером 3 μm фильтра из поликарбоната

Как видно из полученных данных, инактивация спор происходит в три различные фазы, включая плечо, линейную рекцию первого порядка и наращивание (рис. 3.4.1 и 3.4.2). Споры *B. subtilis* при дезинфекции показали тот же эффект [3]. Фазу плеча при инактивации спор можно объяснить следующим образом: (i) пороговое значение представляет число участков микроорганизма для разрушения до инактивации [5]; (ii) защита протоплазмы

многослойной мембраной споры [22]; (iii) факторы спорулирования, влияния питательной среды, pH, температуры инкубации, инициирующих прорастание [23]; (iv) агрегаты в суспензии споры [24]; (v) репарация ДНК. Большие плечи наблюдались при восстановлении *E. coli*, при этом восстановление уменьшалось с увеличением плотности потока [25]. Как установлено ранее, кинетика инактивации поврежденных спор происходит без плеча [6, 26, 27].

Линейная кривая реакции первого порядка применима для спор, которые инактивируются согласно модели Chick–Watson. Наличие «плеча» можно объяснить следующим [24]: (i) модификация устойчивости спор во время обработки; (ii) инактивация штаммов с резистентными и чувствительными генетическими вариантами; (iii) местные изменения уровней дезинфекции, pH и среды; (iv) агрегация споры в суспензии во время обработки; (v) артефакты из-за ошибок в методах подсчета выживших спор; и (vi) ассоциации спор (как и любых микроорганизмов) с микрочастицами [12].

Эти факторы, как управляемые экспериментальные переменные, которые могли повлиять на возникновение ложного «плеча», были учтены в данном исследовании. В этой работе [1] также установлено, что «дикие» споры более стойкие к дезинфекции УФО, чем лабораторные штаммы этих микроорганизмов. Это, по-видимому, представляет собой универсальную парадигму в обеззараживании воды, поскольку неоднократно наблюдалось для других микроорганизмов и дезинфектантов.

Подводя итог, авторы [1] заключают, что степень \log инактивации до возникновения «плеча» была самой низкой для изолятов спор с самой высокой гидрофобностью. При этом гидрофобность спор

коррелировала с увеличением агрегатов и может быть идентифицирована по величине частиц и измерении распределения их в объеме воды. Пять штаммов различных спор, которые отличались по морфологии колонии и методу культивирования, подтвердили гипотезу корреляции между гидрофобностью, агрегацией и «плечом» в процессе дезинфекции УФО. «Плечо» подразумевает остаток выживших спор в водной системе даже при очень высокой плотности потока УФО. Поэтому, воздействие «клетка-клетка» или ассоциации клеток с частицами при дезинфекции гидрофобных микроорганизмов должно быть признано, учтено и в дальнейшем исследовано.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mamane-Gravetz H., Linden K.G. Relationship between physiochemical properties, aggregation and UV inactivation of isolated environmental spores in water, *J. Appl. Microbiol.* 2005. V. 98 (2). P. 351–363.
2. Evaluating plant performance with endospores. E.W. Rice et al. *Journal of American Water Works Association.* 1996. V. 88. P. 12–130.
3. Examining the use of aerobic spore-forming bacteria to assess the efficiency of chlorination. B. Barbeau et al. *Water Research.* 1999. V. 33. P. 2941–2948.
4. Nieminski E.C., Bellamy W.D. Application of Surrogate Measures to Improve Treatment Plant Performance. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation. 2000.
5. Severin B.F., Suidan M.T., Engelbrecht R.S. Kinetic modeling of UV disinfection of water. *Water Research.* 1983. V. 17. P. 1669–1678.

6. Measurements of UV radiation using suspension of microorganisms. R. Sommer et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 1999.V. 53. P. 1–6.
7. What means ‘Dose’ in UV disinfection with medium pressure lamps? A. T. Cabaj et al. *Ozone Science and Engineering*. 2001. V. 23. P. 239–244.
8. Chlorine dioxide inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and bacterial spore indicators. C.P. Chauret et al. *Applied and Environmental Microbiology*. 2001. V. 67. P. 2993–3001.
9. Nicholson W.L., Law J.F. Method for purification of bacterial endospores from soils: UV resistance of natural Sonoran desert soil population of *Bacillus* spp. with reference to *B. subtilis* strain 168. *Journal of Microbiological Methods*. 1999. V.35. P. 13–21.
10. Integrated UV disinfection model based on particle tracking. K. Chiu et al. *Journal of Environmental Engineering*. 1999. V. 125. P. 7–16.
11. Setlow P. I will survive: protecting and repairing spore DNA. *Journal of Bacteriology*. 1992. V. 174. P. 2737–2741.
12. Variations in wastewater quality parameters influencing UV disinfection performance: relative impact on filtration. F.J. Loge et al. *Journal of Environmental Engineering*. 2001. V. 127. P. 832–837.
13. Flint S.H., Brooks J.D., Bremer P.G. Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant *Streptococci*. *Journal of Food Engineering*. 2000. V. 43. P. 235–242.
14. Rosenberg M., Gutnick D., Rosenberg E. Adherence of bacteria to hydrocarbons: a simple method for measuring cell surface hydrophobicity. *FEMS Microbiology Letters*. 1980.V. 9. P. 29–33.

15. Doyle R.J. Contribution of the hydrophobic effect to microbial infection. *Microbes and Infection*. 2000. V.2. P. 391–400.
16. Surface hydrophobicity of spores of *Bacillus* spp. T. Koshikawa et al. *Journal of General Microbiology*. 1989. V. 135. P. 2717–2722.
17. Ronner U., Husmark U., Henriksson A. Adhesion of bacillus spores in relation to hydrophobicity. *Journal of Applied Bacteriology*. 1990. V. 69. P. 550–556.
18. Adhesion of *Bacillus* spores and *Escherichia coli* cells to inert surfaces: role of surface hydrophobicity. C. Faille et al. *Canadian Journal of Microbiology*. 2002. V.48, P. 728–738.
19. Mamane-Gravetz H., Linden K.G. UV disinfection of indigenous aerobic spores: implications for UV reactor validation in unfiltered waters. *Water Research*. 2004. V. 38. P. 2898–2906.
20. The complete genome sequence of the Gram-positive bacterium *Bacillus subtilis*. F. Kunst et al. *Nature*. 1997. V. 390. P. 249–256.
21. Cabaj A., Sommer R. The measurement of UV-fluence from medium pressure mercury lamps with biological dosimeters. In Proceedings of the 1st World Water Congress of the International Water Association, pp. 96–97. Paris, France: IWA. 2000.
22. Broadwater W.T., Hoehn R.C., King P.H. Sensitivity of three selected bacterial species to ozone. *Applied Microbiology*. 1973. V. 26. P. 391–393.
23. Yokoya F., York G.K. Effect of several environmental conditions on the ‘thermal death rate’ of endospores of aerobic, thermophilic bacteria. *Applied Microbiology*. 1965. V. 13. P. 993–999.
24. Cerf, O. Tailing of survival curves of bacterial spores. *Journal of Applied Microbiology*. 1977. V. 42. P. 1–19.

25. Webb R.B., Brown M.S. Sensitivity of strains of *Escherichia Coli* differing in repair capability to far UV, near UV and visible radiations. *Photochemistry and Photobiology*. 1976. V. 24. P. 425–432.
26. Tyrrell R.M. Solar dosimetry with repair deficient bacterial spores: action spectra, photoproduct measurements and a comparison with other biological systems. *Photochemistry and Photobiology*. 1978. V. 27. P. 571–579.
27. Munakata N. Killing and mutagenic action of sunlight upon *Bacillus subtilis* spores: a dosimetric system. *Mutation Research*. 1981. V. 82. P. 263–268.

3.5 Сравнительная и комплексная оценка биоцидного действия

В этом плане представляет значительный интерес работа [2, раздел 3.1], которой мы открывали этот раздел. где представлены результаты инактивации УФО бактерий *E. coli*, *S. typhi*, *Sh. sonnei*, *St. faecalis*, *St. aureus*, спор *B. subtilis*, кишечных вирусов полиовируса тип 1 и ротавируса обезьяны SA11, цист простейших *Acanthamoeba castellanii*, общих колиформ и общего числа микроорганизмов во вторично очищенных сточных водах. Дозы УФО для 99,9 % инактивации для санитарно-показательных микроорганизмов были сопоставимы. Однако, для аналогичной инактивации вирусов, бактериальных спор и цист дозы УФО возрастали в 3 - 4, 9 и 15 раз соответственно.

Конкретные результаты этой работы состоят в следующем.

Большинство бактерий (*E. coli*, *S. aureus*, *S. sonne* и *S. typhi*) показали подобную устойчивость к УФО (рис. 3.5.1, 3.5.2) при инактивации на 3 log (99,9 %). Исключением был *S. faecalis*, для которого эта доза была в

1,4 раза выше. На кривых инактивации *S. faecalis* и, особенно, спор *B. subtilis* и цист *A. castellanii* (рис. 3.5.3) представлена начальная задержка в наклоне или "плечо".

В работе [4, раздел 3.1] показано, что *L. pneumophila* значительно менее устойчива к УФО, чем *E. coli*.

На рис. 3.5.3 видно, что кривые для ротавируса и полиовируса очень подобны, при этом дозы УФО для их инактивации в три - четыре раза выше по сравнению с бактериями (рис. 3.5.4). Полученные данные согласуются с таковыми Hill и соавт. [15, раздел 3.2], которые использовали восемь кишечных вирусов и обнаружили,

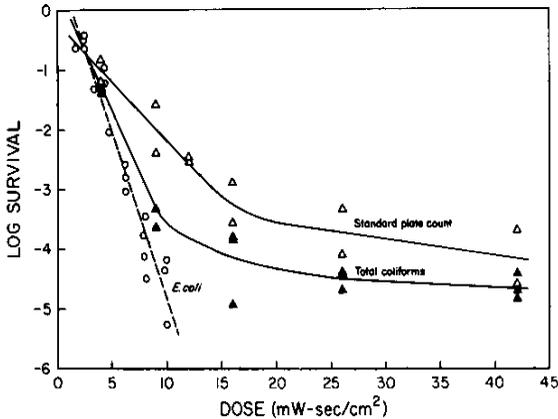


Рис. 3.5.1 Инактивации УФО лабораторного штамма *E. coli* и санитарно-показательных микроорганизмов, высеянных из вторично очищенных сточных вод.

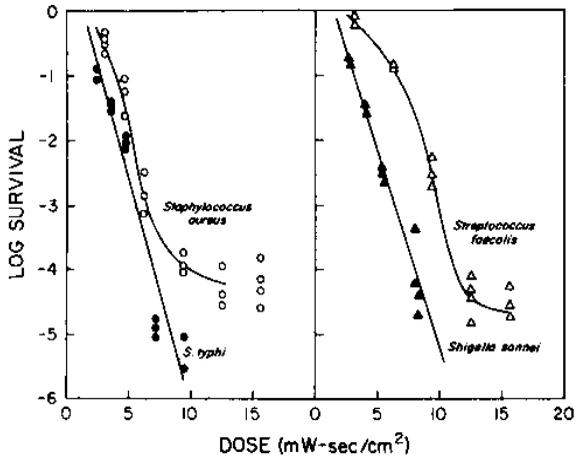


Рис. 3.5.2 Инактивации УФО *S. sonnei*, *S. typhi*, *S. faecalis* и *S. aureus*

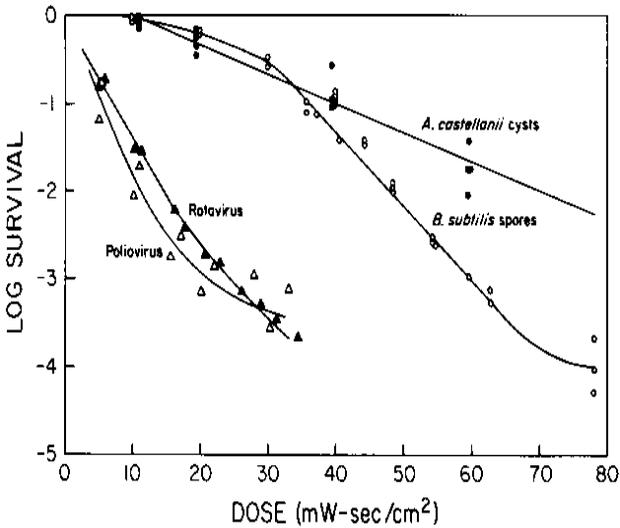


Рис. 3.5.3 Инактивации УФО полиовируса тип 1, ротавируса SA11, спор *B. subtilis* и цист *A. castellanii*, что для полиовируса тип 1 доза для инактивации на 3 log колеблется от 28 до 42 мДж/см² (30 мДж/см²).

Morris [1] установил, что доза для 98 %-ой инактивации полиовируса приблизительно в 2,5 раза выше, чем для *E. coli*. Заключение [2], что кишечные вирусы несколько более чувствительны к УФО, чем *E. coli*, не подтверждены этим исследованием.

Сравнение полученных данных с таковыми для хлора показало следующее. Clark и соавт. [3] установили, что *E. coli*, *S. typhi* и аденовирус тип 3 инактивируются приблизительно одной дозой свободного хлора. Однако, эти данные противоречат другим для кишечных вирусов [4]. В другом исследовании [5], дозы свободного хлора, необходимого для 99%-ой инактивации при pH 6 и 5 °C для шести типов кишечных вирусов животных в 3,5 - 43 раза превышали таковые для инактивации *E. coli*. Для полиовируса тип 1 эта кратность составляла 25 раз при более высоких значениях pH. Scarpino и соавт. [6] показали, что полиовирус тип 1 приблизительно в 40 раз более стойкий, чем *E. coli*, при pH 6. Однако, Berman и Hoff нашли, что инактивация ротавируса SA11 полностью сопоставима с *E. coli*.

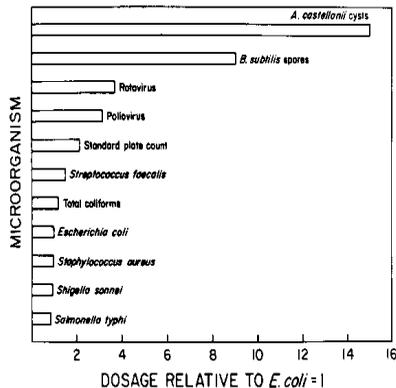


Рис. 3.5.4 Относительные дозы УФО, необходимые для инактивации на 99,9 % различных микроорганизмов по сравнению с *E. coli*.

Споры *B. subtilis* и цисты *A. castellanii* оказались наиболее устойчивыми к УФО (рис. 3.5.3): кратность по сравнению с бактериями в 9 и 15 раз соответственно (рис. 3.5.4).

Ранее [4, раздел 3.3] установлено, что цисты *G. lamblia* приблизительно в 68 раз более устойчивы, чем *E. coli*, при инактивации на $-0,6 \log$. Цисты *A. castellanii*, используемые в этом исследовании, были значительно более чувствительными (рис. 3.5.4).

Согласно данным Morris [8], бактериальные споры приблизительно в 400 раз более стойкие к хлору чем кишечные бактерии. McGrath и Johnson [9], при условиях, используемых в этом [2, раздел 3.1] исследовании, показали устойчивость спор к НОС1, что согласуется с выводами Morris [8]. Результаты исследований [10] показывают, что $C \cdot t$ при 30 °С для *Entamoeba histolytica* приблизительно в 500 раз больше, чем для *E. coli* при 5 °С, а при подобных температурах это различие было бы намного больше. Для *Naegleria gruberi*, морфологически подобной *A. castellanii*, $C \cdot t$ при 25 °С [11] приблизительно в 200 раз больше, чем для *E. coli* при 5 °С. Эксперименты Rice и соавт. [4, раздел 3.3] с самым чувствительным штаммом *G. lamblia* при 5 °С показали, что $C \cdot t$ в 1 000 - 2 000 раз выше, чем для *E. coli*. Таким образом, различия в уровнях инактивации цист по сравнению с кишечной палочкой для хлора значительно более значимы, чем для УФО.

Авторы подчеркивают, что ни *E. coli*, ни колиформы не могут служить количественной моделью для дезинфекции вирусов, спор или цист. Помимо, этого, следует согласиться с мнением Rice и Hoff [12], согласно которому стандартные процедуры хлорирование или УФО недостаточны для инактивации цист. Нельзя не отметить необходимость

тщательного разграничения моделей дезинфекции и реальных условий фекального загрязнения воды.

Результаты предыдущих исследований по оценке биоцидного действия УФО обобщены в обзоре литературы [13], где представлена количественная информация о взаимосвязи между инаktivацией микроорганизмов (бактерий, вирусов, простейших) и дозой УФО.

Параметры максимальной инаktivации включали константу k (мДж/см²), на основании которой рассчитывали microbial inactivation credit (MIC="log-credits") в зависимости от дозы УФО. Наиболее резистентными к УФО оказались аденовирусы, бактериальные споры и акантамеба. Бактерии и цисты *Cryptosporidium* и *Giardia* были более чувствительны при дозе <20 мДж/см² для MIC на 3 log.

Несколько исследований сообщили об увеличенной резистентности к УФО природных бактерий и бактериальных спор по сравнению с лабораторными штаммами, что требовало более высоких доз УФО для идентичного уровня инаktivации. Следовательно, для бактерий и спор был включен поправочный коэффициент 2 и 4 в вычисления MIC. Для сточных вод при этих условиях этот коэффициент составляет 7. Для фагов и вирусов такое влияние незначительно, тогда как для простейших требуются дальнейшие исследования.

Результаты анализа представлены в табл. 3.5.1-3.5.5.

Таблица 3.5.1

Чувствительность вирусов к монохроматическому UV (MC) и полихроматическому (PC) УФО в зависимости от дозы [14-27]

Наименование вируса	Доза УФО (мДж/см ²)	УФО	Коэффициент линейной регрессии k ^a ($\pm 95\%CI$; r ²)	MIC _{max} (log)
<i>Poliovirus type 1</i>	5-50	MC	0,135 (0,007; 0,79)	5,4
<i>Adenovirus ST2,15, 40, 41</i>	8-306	MC	0,024 (0,001; 0,87)	6,4
<i>Adenovirus ST40</i>	8-184	MC	0,018 (0,004; 0,88)	3,0
<i>Adenovirus ST2, 41</i>	30-90	PC	0,040 (0,003; 0,77)	4,3
<i>Rotavirus SA-11</i>	5-50	MC	0,102 (0,006; 0,78)	4,1
<i>Rotavirus SA-11</i>	5-30	PC	0,154 (0,011; 0,92)	4,6
<i>Calicivirus feline, canine</i>	4-49	MC	0,106 (0,010; 0,67)	5,5
<i>Calicivirus bovine</i>	4-33	MC	0,190 (0,008; 0,96)	5,7
<i>Calicivirus bovine</i>	2-15	PC	0,293 (0,010; 0,97)	5,9
<i>Hepatitis A</i>	5-28	MC	0,181 (0,028; 0,70)	5,4
<i>Calicivirus bovine</i>	2-15	PC	0,293 (0,010; 0,97)	5,9
<i>Hepatitis A</i>	5-28	MC	0,181 (0,028; 0,70)	5,4
<i>Coxsackie virus B5</i>	5-40	MC	0,119 (0,006; 0,97)	4,8

Таблица 3.5.2
 Чувствительность бактериофагов к монохроматическому UV (MC) и полихроматическому (PC) УФО в зависимости от дозы [14, 20, 22, 28-32]

Наименование бактериофага	Доза УФО (мДж/см ²)	УФО	Коэффициент линейной регрессии k^a ($\pm 95\% CI$; r^2)	MIC _{max} (log)
<i>MS2-phages</i>	5–139	MC	0,055 (0,002; 0,93)	4,9
<i>MS2-phages</i>	12–46	PC	0,122 (0,009; 0,92)	5,3
$\Phi X174$	2–12	MC	0,396 (0,025; 0,85)	4,0
<i>PRD1</i>	9–35	MC	0,128 (0,014; 0,98)	3,8
<i>B40-8</i>	1–39	MC	0,140 (0,010; 0,96)	5,6
<i>T7</i>	5–20	MC	0,232 (0,080; 0,90)	4,6
<i>Qβ</i>	10–50	MC	0,084 (0,003; 0,99)	4,2

Таблица 3.5.3

Чувствительность бактерий и бактериальных спор к монохроматическому UV (МС) и полихроматическому (РС) УФО в зависимости от дозы [16-19, 29, 35- 41]

Наименование бактерии (споры)	Доза УФО (мДж/см ²)	УФО	Коэффициент линейной регрессии k^a ($\pm 95\% \text{CI}$; r^2)	МС _{max} (log)
<i>Salmonella typhi</i>	2-10	МС	0,515 (0,047; 0,83)	5,6
<i>Campylobacter jejuni</i>	0.5-6	МС	0,880 (0,124; 0,65)	5,3
<i>Yersinia enterocolitica</i>	0.6-5	МС	0,889 (0,060; 0,87)	5,0
<i>Shigella dysenteriae</i>	1-5	МС	1,308 (0,087; 0,95)	5,9
<i>Shigella sonnei</i>	3-8	МС	0,468 (0,053; 0,89)	4,7
<i>Vibrio cholerae</i>	0.6-4	МС	1,341 (0,113; 0,94)	5,8
<i>Legionella pneumophila</i>	1-12	МС	0,400 (0,040; 0,92)	4,4
<i>Legionella pneumophila</i>	0.5-3	МС	1,079 (0,077; 0,99)	3,0
<i>Escherichia coli O157</i>	1-7	МС	0,642 (0,082; 0,85)	5,5
<i>Escherichia coli</i>	1-15	МС	0,506 (0,049; 0,71)	6,0
<i>Escherichia coli</i>	1.5-9	РС	0,539 (0,070; 0,64)	5,2
<i>Streptococcus faecalis</i>	2.5-16	МС	0,312 (0,032; 0,85)	4,6
<i>Bacillus subtilis</i>	5-78	МС	0,059 (0,007; 0,91)	4,0
<i>Clostridium perfringens</i>	48-64	РС	0,060 (0,027; 0,81)	3,0

Таблица 3.5.4
 Чувствительность прогноза и *Acanthamoeba spp.* к монохроматическому UV (МС) и полихроматическому (РС) УФО в зависимости от дозы [42-51]

Наименование	Коэффициент линейной регрессии k^a ($\pm 95\% \text{ CI}$; r^2)	Диапазон доз УФО (мДж/см ²)	Достоверность (95%)	МС _{max}
<i>C. parvum</i>	0,243 (0,08; 0,49)	0,5–6,1; РС	1,502 (0,538)	3,0
<i>C. parvum</i>	0,225 (0,07; 0,37)	0,9–13,1; МС	1,087 (0,403)	3,0
<i>Giardia muris</i>	0,122 (0,178; 0,81)	1,5–11; МС	1,303 (1,280)	2,4
<i>Giardia lamblia</i>	Нет данных	0,05–1,5; МС	Нет данных	2,5
<i>Acanthamoeba spp.</i>	0,021 (0,004; 0,94)	43–172; МС	0,499 (0,449)	4,5

Таблица 3.5.5

Дозы УФО для инактивации вирусов, бактерий, бактериальных спор и цист (ооцист) протозоа на МІС от 1 до 4 log монохроматическим УФО на основе уровней к с или без учета коррекции для природных штаммов; для бактерий сточных вод использован высокий уровень коррекции и отмечена необходимость дальнейших исследований; для *Giardia* увеличение дозы обусловлено темновой реактивацией и необходимостью дальнейших исследований

1	Дозы УФО (мДж/см ²)			
	2	3	4	5
MIC required (log):	1	2	3	4
<i>Bacillus subtilis</i> ^a	56	111	167	222
<i>Adenovirus type 40</i>	56	111	167	— ^b
<i>Clostridium perfringens</i> ^a	45	95	145	— ^b
<i>Adenovirus type 2, 15, 40, 41</i>	42	83	125	167
<i>Acanthamoeba</i> ^c	40	71	119	167
<i>Adenovirus</i> ^a (no type 40)	25	50	— ^b	— ^b
<i>Calicivirus canine</i>	10	21	31	41
<i>Rotavirus SA-11</i>	10	20	29	39
<i>Calicivirus feline</i>	9	19	28	38
<i>Coxsackie virus B5</i>	8	17	25	34
<i>Streptococcus faecalis</i> ^a	9	16	23	30
<i>Legionella pneumophila</i> ^d	8	15	23	30
<i>Poliovirus type 1</i>	7	15	22	30
<i>Shigella sonnei</i> ^d	6	13	19	26
<i>Salmonella typhi</i> ^a	6	12	17	51
<i>Hepatitis A</i>	6	11	17	22
<i>Calicivirus bovine</i>	5	11	16	21
<i>E. coli O157</i> ^d	5	9	14	19
<i>E. coli</i> ^a	5	9	14	18
<i>Cryptosporidium USEPA</i> ^c	3	6	12	— ^e

1	2	3	4	5
<i>Giardia USEPA</i> ^c	2	5	11	— ^e
<i>Campylobacter jejuni</i> ^d	3	7	10	14
<i>Yersinia enterocolitica</i> ^d	3	7	10	13
<i>Legionella pneumophila</i> ^d	3	6	8	11
<i>Shigella dysenteriae</i> ^d	3	5	8	11
<i>Vibrio cholerae</i> ^d	2	4	7	9

Примечания: ^a природные штаммы; ^b MIC_{max} < 4 log; ^c отсутствует коррекция для природных штаммов (необходимы исследования); ^d коррекция для природных штаммов; ^e нет уровня для плеча.

В работе [52] проведена комплексная оценка биоцидной эффективности УФО как компонента пилотной установки очистки воды (POU WTS), включающей фильтр активированного угля и систему УФО. В качестве микробных тест-объектов использовали *V. cholerae*, *Sh. dysenteriae* серотип 2, *E. coli* 0157:H7, *S. typhi*, вирус гепатита А линии НМ 175, полиовирус тип 1 Lsc2ab. Оценивали уровни инактивации каждого микроорганизма в отдельном испытательном периоде 16-20-дней при различных условиях качества воды, максимальной рекомендуемой объемной скорости потока воды в системе и 70 % интенсивность излучения ламп УФО. Каждая микробная нагрузка в 30 л поступающей воды содержала приблизительно 10⁵ КОЕ/мл бактерий, 10⁴ БОЕ/мл вирусов или 10³ протозойных цист/мл. Поступающие и вытекающие образцы воды были тестированы на наличие специфического патогена с вычислением процента сокращения. Образцы воды после обработки отстаивались дважды по 60 часов. POU WTS эффективно удаляла и/или инактивировала больше чем 99,9999 % бактерий, больше чем 99,99 % вирусов и больше чем 99,9 % протозойных цист/ооцист. Эти данные свидетельствуют о перспективах применения этой технологии для обеззараживания воды.

Как известно, присутствие взвешенных частиц в воде уменьшает эффективность ультрафиолетовой дезинфекции, ограждая микроорганизмы от ультрафиолетового излучения. Для подтверждения этого в работе [53] была создана стабильная, четко определенная и хорошо управляемая искусственная система для моделирования биообразования агрегатов частиц и микроорганизмов в образцах воды и сточных вод. Синтетическая система включала *E. coli*, латексные частицы (1, 3,2, 11, 25, 45 мкм), альгинатные и двухвалентные катионы. Биофлокуляция частиц была проведена естественным путем без использования химических коагулянтов. Даже в отсутствие частиц некоторые агрегаты *E. coli* были устойчивы к дозе УФО 90 мДж/см². Уровни инактивации *E. coli* в присутствии частиц были ниже, чем в их отсутствие. При низких дозах УФО (<9 мДж/см²) размер частиц и степень образования агрегатов не оказывали существенного влияния на инактивацию *E. coli*. Размер частицы имел значительный эффект на инактивацию *E. coli* только при высоких дозах УФО (80 мДж/см²): большие частицы (например, 25 мкм) защищали бактерии сильнее по сравнению с меньшими частицами (например, 3,2 и 11 мкм).

В обзоре [54] представлена оценка перспектив использования вакуумного УФО с длиной волны 185 нм для очистки воды. Анализ литературы включал преобразование неорганических и органических компонентов и эффективность дезинфекции, а также образование озона при обработке этим УФО кислорода или воздуха и применение произведенного озона в сочетании с УФО для обеззараживания воды.

Использование димеров пиримидина циклобутана (CPDs) для оценки воздействия УФО ламп среднего давления на ДНК *E. coli* показало, что одиночное или

последовательное облучение УФО с длинами волн 280 и 230-240 нм по своей антибактериальной эффективности практически не отличались [55].

Результаты исследования [56] определили профили и кинетику инактивации ультрафиолетовыми светодиодам (UV-LEDs) с длинами волн 265, 280, и 300 нм *P. aeruginosa*, *L. pneumophila*, *E. coli*, спор *B. subtilis* и бактериофага Q β в воде по сравнению с обычными лампами УФО низкого давления с длиной волны 254 нм.

Выполнена оценка эффективности дезинфекции нового последовательного светодиодного процесса UVA365nm LED - UVC265nm LED. Установлена инаktivация *E. coli* ATCC 25922 на 2 log, для другого штамма – на 1,3 log. Характерным является отсутствие темнового восстановления четырех штаммов *E. coli* [57].

UVA и UVB могут быть применены к солнечной дезинфекции воды. В этом исследовании были проанализированы инаktivация и фотореактивация вирусов и бактерий в диапазоне UVA-B. Бактериофаги MS2, T4 и кишечная палочка использовались в качестве суррогатов. Результаты показали линейную регистрацией инаktivацию для MS2 и T4 в диапазоне длин волн 254-320 нм. Инаktivация T4 была последовательно быстрее, чем MS2 (кроме длины волны 320 нм) и для обоих фагов ее уровень уменьшался с увеличением длин волн. При длине волны свыше 320 нм инаktivация бактерий отсутствовала. После инаktivации на уровне 297 нм (UVA) бактерии реактивировались и этот процесс возрастал с увеличением продолжительности воздействия света. Это свидетельствует о необходимости дополнительных доз УФО для надежной инаktivации. Эти результаты полезны для проектирования солнечных систем дезинфекции [58].

УФО, источником которого являются ультрафиолетовые светодиоды (UV-LEDs) имеет различные варианты длины волны, в то время как у микроорганизмов есть спектральная чувствительность или так называемые спектры действия, которые могут отличаться среди штаммов. Соответственно, выбор правильного спектра UV-LEDs и спектральной чувствительности микроорганизмов является разумной стратегией увеличения инактивации. В этом исследовании UV-LEDs с номинальной пиковой эмиссией 265, 280 и 300 нм были применены для инактивации водных патогенов, включая *L. pneumophila*, *P. aeruginosa*, *V. parahaemolyticus* и кошачьего калицивируса в сравнении с индикаторными штаммами *E. coli*, спор *B. subtilis*, бактериофагов Q β and MS2. Результаты показали, что для всех микроорганизмов UV-LEDs на 265 нм были наиболее эффективными по сравнению с таковыми на 280 нм и 300 нм [59].

В работе [60] было исследовано применение микроплазменного УФО для очистки воды. Предложена техническая реализация и характеристики микроплазменной ультрафиолетовой лампы. Разработан протокол для проектирования соответствующих установок для надежных кинетических данных. Воспроизводимость фотокинетических данных была подтверждена экспериментальными исследованиями.

Изучена микробная инактивацию UV LED в различных длинах волны при непрерывных и пульсирующих условиях работы. Установлено, что пульсирующие UV LED статистически не отличаются в результативности дезинфекции от UV LED в непрерывном режиме в соответствующей длине волны [61].

ЛИТЕРАТУРА

1. Morris E. J. The practical use of ultraviolet radiation for disinfection purposes. *Med. Lab. Technol.* 1972. V.29. P. 41-47.
2. Yip R. W., Konasewich D. E. Ultraviolet sterilization of water—its potential and limitations. *Water Poll. Control (Canada)* June: 14-18. 1972.
3. Clarke N. A., Stevenson R. E., Kabler P. W. The inactivation of purified type 3 adenovirus in water by chlorine. *Am. J. Hyg.* 1956. V.64. P. 314-319.
4. Floyd R., Sharp D. G., Johnson J. D. Inactivation by chlorine of single poliovirus particles in water. *Environ. Sci. Technol.* 1979.V.13. P. 438-442.
5. Virus sensitivity to chlorine disinfection of water supplies. R. S. Engelbrecht et al. EPA 600/2-78-123. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1978.
6. Effectiveness of hypochlorous acid and hypochlorite ion in destruction of viruses and bacteria. P. V. Scarpino et al. p. 359-368. In A. J. Rubin (ed.), *Chemistry of water supply, treatment and distribution*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1974.
7. Berman D., Hoff J. C. Inactivation of simian rotavirus SA11 by chlorine, chlorine dioxide, and monochloramine. *Appl. Environ. Microbiol.* 1984. V.48. P. 317-323.
8. Morris J. C. Aspects of the quantitative assessment of germicidal efficiency, p. 1-10. In J. D. Johnson (ed.), *Disinfection—water and wastewater*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1975.

9. McGrath T. S., Johnson J. D. Microbiological dose as a measure of disinfection, p. 687-696. In R. L. Jolley, W. A. Brungs, and R. B. Cumming (ed.), *Water chlorination: environmental impact and health effects*, vol. 3. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1980.
10. National Research Council. *Drinking water and health*, vol. II National Academy Press, Washington, D.C. 1980.
11. Rubin A. J., Engel J. P., Sproul O. J. Disinfection of amoebic cysts in water with free chlorine. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 1983. V.55. P. 1174-1182.
12. Rice E. W., Hoff J. C., Schaeffer F. W. Inactivation of Giardia cysts by chlorine. *Appl. Environ. Microbiol.* 1982. V. 43. P. 250-251.
13. Hijnen W.A.M., Beerendonk E.F., Medema G.J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research.* 2006. V. 40 (1). P. 3-22.
14. Battigelli D.A., Sobsey M.D., Lobe D.C. The inactivation of Hepatitis A virus and other model viruses by UV irradiation. *Water Sci. Technol.* 27 (1993) (3-4), pp. 339-342.
15. Inactivation of Pathogens with Innovative UV Technologies. J.P. Malley et al. American Research Foundation and American Water Works Association, 2004.
16. UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms. J.C.H. Chang et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. V.49 (6). P. 1361-1365.
17. Ultraviolet inactivation of selected bacteria and viruses with photo-reactivation of bacteria. D.G. Harris et al. *Water Res.* 1987. V. 21(6). P. 687-692.
18. UV inactivation of microorganisms in water. R. Sommer et al. *Zbl. Hyg.* 1989. V.189. P. 214-224.

19. Coliphage MS2 as a UV water disinfection efficacy test surrogate for bacterial and viral pathogens. B.R. Wilson et al. In: Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, November 15–19, Toronto, Canada, 1992.
20. Detection of Poliovirus by cell culture and by PCR after UV disinfection. A. Maier et al. *Water Sci. Technol.* 1995. V. 31 (5-6). P. 141–145.
21. Meng Q.S., Gerba C.P. Comparative inactivation of enteric Adenoviruses, Poliovirus and coliphages by ultraviolet irradiation. *Water Res.* 1996. V.30 (11). P. 2665–2668.
22. Gerba C.P., Gramos D.M., Nwachuku N. Comparative inactivation of enteroviruses and Adenovirus 2 by UV light. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68 (10). P. 5167–5169.
23. Inactivation of feline Calicivirus and Adenovirus Type 40 by UV radiation. J.A. Thurston-Enriquez et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. V. 69 (1). P. 577–582.
24. Detection of infectious human Adenoviruses in tertiary-treated and ultraviolet-disinfected wastewater. S.S. Thompson et al. *Water Environ. Res.* 2003. V. 75 (2). P. 163–170.
25. Calicivirus inactivation by non-ionizing (UV 253 nm) and ionizing (gamma) radiation. De Roda Husman et al. In: Second International Congress on Ultraviolet Technologies, Vienna, Austria, July 9–11, 2003.
26. Inactivation of caliciviruses. E. Duizer et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004. V. 70 (8). P. 4538–4543.
27. Disinfection of Hepatitis A virus and MS2 coliphage in water by ultraviolet irradiation: comparison of UV susceptibility. A. Wiedenmann et al. *Water Sci. Technol.* 1993. V.27 (3-4). P. 335–338.
28. Inactivation of bacteriophage MS2 in wastewater effluent with monochromatic and polychromatic ultraviolet light. A.H. Havelaar et al. *Water Res.* 1990. V. 24 (11). P. 1387–1393.

29. Time fluence reciprocity in UV disinfection of water. R. Sommer et al. *Water Sci. Technol.* 1998. V.38 (12). P. 145–150.
30. Inactivation of Pathogens with Innovative UV Technologies. J.P. Malley et al. American Research Foundation and American Water Works Association, 2004.
31. Spectral sensitivity of *Bacillus subtilis* spores and MS2 coliphage for validation testing of ultraviolet reactors for water disinfection. H. Mamane-Gravetz et al. *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39 (20). P. 7845–7852.
32. Microbial inactivation and characterization of toxicity and by-products occurring in reclaimed wastewater disinfected with UV radiation. J.A. Oppenheimer et al. In: WEF Speciality Conference Series: Planning, Design and Operation of Effluent Disinfection Systems, Water Environment Federation, Alexandria, VA. 1993. P. 13–24.
33. Inactivation of bacteriophages in water by means of non-ionizing (UV-253,7 nm) and ionizing (gamma) radiation: a comparative approach. R. Sommer et al. *Water Res.* 2001. V. 35 (13). P. 3109–3116.
34. Development of non-pathogenic surrogates for large scale UV reactor validation. J.L. Clancy et al. In: Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, November 14–18, San Antonio USA, 2004.
35. Butler R.C., Lund V., Carlson D.A. Susceptibility of *Campylobacter jejuni* and *Yersinia enterocolitica* to UV radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. V. 53 (2). P. 375–378.
36. Antopol S.C., Ellner P.D. Susceptibility of *Legionella pneumophila* to ultraviolet radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1979. V. 38 (2). P. 347–348.

37. UV inactivation, liquid-holding recovery, and photoreaction of *E. coli* OH157 and other pathogenic *E. coli* strains in water. R. Sommer et al. *J. Food Prot.* 2000. V. 63 (8). P. 1015–1020.
38. Increased inactivation of *Sacharomyces cerevisiae* by protraction of UV irradiation. R. Sommer et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996. V. 62 (6). P. 1977–1983.
39. Zimmer J.L., Slawson R.M. Potential repair of *Escherichia coli* DNA following exposure to UV radiation from both medium- and low-pressure UV sources used in drinking water treatment. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68 (7). P. 3293–3299.
40. Oguma K., Katayama H., Ohgaki S. Photoreactivation of *Escherichia coli* after low- or medium-pressure UV disinfection determined by an endonuclease sensitivity site assay. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V.68 (12). P. 6029–6035.
41. Increased resistance of environmental anaerobic spores to inactivation by UV. W.A.M. Hijnen et al. *Water Sci. Technol.: Water Supply.* 2004. (2). P. 54–61.
42. Using UV to inactivate *Cryptosporidium*. J.L. Clancy et al. *J. Am. Water Works Assoc.* 2000. V.92(9). P. 97–104.
43. Susceptibility of multiple strains of *C. parvum* to UV light. J.L.Clancy et al. Final Report of American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO. 2002.
44. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium- and low-pressure ultraviolet radiation. S.A. Craik et al. *Water Res.* 2001. V.35 (6). P. 1387–1398.
45. Low-pressure UV inactivation and DNA repair potential of *Cryptosporidium parvum* oocysts. G. Shin et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001. V.67 (7). P. 3029–3032.
46. Efficacy of UV irradiation in inactivating *Cryptosporidium parvum* oocysts. Sh. Morita et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68 (11). P. 5387–5393.

47. An investigation of UV disinfection and repair in *Cryptosporidium parvum*. P.A. Rochelle et al. Report of the American Water Works Association AWWA, 2004.
48. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* by medium-pressure Ultraviolet light in finished drinking water. J.R. Bolton et al. In: Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, November 1–5, San Diego, CA, US, 1998.
49. Inactivation of *Giardia muris* cysts using medium-pressure ultraviolet radiation in filtered drinking water. S.A. Craik et al. *Water Res.* 2000. V. 34 (18). P. 4325–4332.
50. UV Disinfection of *Giardia lamblia* cysts in water. K.G. Linden et al. *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36 (11) P. 2519–2522.
51. Evaluation of the UV disinfection process in bacteria and amphizoic amoeba inactivation. C. Maya et al. *Water Sci. Technol.: Water Supply.* 2003 (4). P. 285–291.
52. The disinfection efficacy of a point-of-use water treatment system against bacterial, viral and protozoan waterborne pathogens. M. Abbaszadegan et al. *Water Research.* 1997. V. 31 (3). P. 574-582.
53. Kollu K., Örmeci B. Effect of particles and bioflocculation on ultraviolet disinfection of *Escherichia coli*. *Water Research.* 2012. V. 46 (3). P. 750-760.
54. Zoschke K. , Börnick H., Worch E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment – A review A comprehensive review on VUV irradiation in water treatment is given. *Water Research.* 2014. V. 52. P. 131–145.
55. Evaluation of DNA damage reversal during medium-pressure UV disinfection C. Poepping et al. *Water Research.* 2014. V. 56. P. 181–189.

56. Rattanukul S., Oguma K. Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, and surrogate microorganisms. *Water Research*. 2018. V. (130). P. 31-37.
57. Impact of UVA pre-radiation on UVC disinfection performance: Inactivation, repair and mechanism study. Y.Xiao et al. *Water Research*. 2018. V. 141. P. 279-288.
58. Ultraviolet A and B wavelength-dependent inactivation of viruses and bacteria in the water E. G. Mbonimpa et al. *J. Water Health*. 2018. V. 16 (5). P. 796-806.
59. Oguma K., Rattanukul S., Masaike M. Inactivation of health-related microorganisms in water using UV light-emitting diodes. *Water Supply*. 2019. V. 19 (5). P. 1507-1514.
60. Taghipour M. R. F. Microplasma UV lamp as a new source for UV-induced water treatment: Protocols for characterization and kinetic study. *Water Research*. 2019. V. 164. 114959
61. Sholtes K., Linden K. G. Pulsed and continuous light UV LED: microbial inactivation, electrical, and time efficiency *Water Research* 2019. V. 165. 114965.

**КОМБИНИРОВАННЫЕ
МЕТОДЫ
ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ
ВОДЫ**

РАЗДЕЛ 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

Комбинируемое использование окислителей, а также совместное с физическими методами обеззараживание и очистка воды представляет собой перспективное направление современной водоподготовки.

Правильно подобранные дезинфектанты при комплексной обработке воды приводят к возникновению синергидных эффектов (когда действие комплекса дезинфектантов превышает сумму эффектов отдельных дезинфектантов). Это обеспечивает более высокий антимикробный эффект при сохранении или даже снижении вводимых доз реагентов. Работы в этом направлении широко ведутся во всем мире.

Сегодня среди новых технологий очистки и обеззараживания воды наиболее перспективными являются окисные технологии, объединенные понятием Advanced Oxidation Processes (AOP), которые охватывают большой диапазон физических и химических методов, способных удалять из воды примеси до очень низких концентраций. Сюда относят методы - УФ, УФ и O_3 , УФ и H_2O_2 , УФ и O_3/H_2O_2 , УФ и TiO_2 и т.п. С помощью этих методов достигается очень высокая эффективность обеззараживания, обусловленная их синергидным эффектом, то есть взаимоусилением отдельных воздействий каждого из применяемых средств. Степень усиления в ряде случаев достигает величин 10^3 - для микроорганизмов и 10^2 - для органических примесей [1].

Кроме того, использование, как окислителей, естественных для окружающей среды веществ - озона и пероксида водорода, способных легко распадаться под

действием света, или нерастворимых в воде фотокатализаторов типа TiO_2 обеспечивает экологическую чистоту этих методов в отличие от традиционного хлорирования.

Накопленный на сегодня экспериментальный материал по обработке жидких сред, которые содержат разные антропогенные примеси и патогенные микроорганизмы, демонстрирует разнообразие проявления общего влияния окислителей на эти объекты, а также общие явления, в частности, характерную для фотохимических цепных реакций предельную зависимость эффективности процесса от концентрации окислителя и интенсивности излучения. С другой стороны, среди большого числа публикаций по АОР лишь немногочисленные направлены на систематическое изучение явления синергизма при общем действии нескольких агентов.

Особенно перспективное применение ультрафиолет - озоновой технологии для окисления и обеззараживания воды, что обусловлено уникальными свойствами реакционно-активной озono-кислородной смеси, как среды для протекания химических реакций. В процессе барботирования озона в воде и облучение УФО в диапазоне 200-300 нм происходит частичный распад озона.

Реакционная способность (окисление) у атомов кислорода во много раз выше, чем в озоне. Дальнейшие реакции приводят к образованию в воде высоких концентраций активных радикалов $O(^1D)$, $O(^3P)$, H , OH , а также активных молекул O_3 , HO_2 , H_2O_2 , и возбужденных частей $O_2(a^1\Delta)$. Кроме того, УФО активно влияет на данную среду [1].

Примером применения смеси дезинфектантов является технология МЮХ. В работе [2] представлен альтернативный подход к инактивации ооцист *C. parvum*

путем использования смесей дезинфектантов - окислителей (свободный хлор, диоксид хлора, перекись водорода, озон и другие короткоживущие окислители), которые получают на месте применения путем электролиза раствора хлорида натрия (MIOX; LATA Inc). Цель этого исследования состояла в сравнении кинетики инаktivации ооцист *C. parvum* и спор *Cl. perfringens* смесью окислителей и гипохлоритом натрия в идентичных дозах 5 мг/л при pH=7,0, температуре 25 ° и экспозиции 4-24 часа. Смесью окислителей была значительно более эффективной, чем свободный хлор, при инаktivации обоих микроорганизмов: > 3lg (> 99,9 %) за 4 часа, тогда как свободный хлор был неэффективным относительно ооцист *C. parvum* на протяжении 24 часов, при этом споры *Cl. perfringens* были инаktivированы на 1,4 lg за 4 часа.

Экспериментально подтверждено преимущество обеззараживания воды общим влиянием озона и УФО. Определена величина синергидного эффекта при ультрафиолет-озоновой обработке водной суспензии *E. coli* и условия возникновения его максимального значения. Показано, что механизм возникновения синергидного эффекта связан с фотокаталитическим распадом озона [3].

Ряд работ посвящено изучению эффектов общего действия ультрафиолета с пероксидом водорода. Показано, что процесс влияния УФО на озон такой же, как и на пероксид водорода. Известно, что при облучении пероксида водорода ртутными лампами низкого давления происходят фотохимические реакции за счет поглощения лучей с длиной волны 253,7 нм. За счет поглощения бактериальными клетками УФ-лучей и влияния на них H_2O_2 - радикалов, которые образуются при распаде, значительно усиливается обеззараживающее действие.

При общем влиянии пероксида водорода с УФО на разные виды микроорганизмы выявлен синергический эффект, как в случае предыдущего облучения с последующей обработкой H_2O_2 , так и при облучении бактерий в присутствии H_2O_2 под влиянием коротковолнового и длинноволнового УФО [1].

Установлено не только синергический эффект при общем использовании пероксида водорода и УФО при обеззараживании воды, контаминированной *E. coli*, но также определены концентрационные пороги, при которых он возникает и достигает максимального значения [4].

Однако следует отметить, что для реализации радикальных процессов при H_2O_2 -УФ обработке необходима высокая концентрация пероксида водорода для обеспечения достаточной скорости реакции, потому этот процесс невыполним при подготовке питьевой воды [1].

Метод УФО в комбинации с пероксидом водорода разработан для воды, которая интенсивно загрязнена бактериями и органическими веществами. По результатам экспериментов установлено, что этот метод может успешно конкурировать с традиционным обеззараживанием хлором воды в бассейнах и водолечебницах. Предлагается схема очистки воды, которая включает фильтр, ультрафиолетовую обработку с последующим введением пероксида водорода в концентрации не менее 20 мг/л [4].

В литературе достаточно много исследований об общем использовании УФО с хлором. В одних случаях, после УФО в воду вводится незначительное количество хлора, в других - хлорированную воду подвергают воздействию УФО. Есть данные об обработке хлорированной воды УФО при $\lambda=365$ и 253 нм [1]. Сочетание УФО и хлора особенно рекомендуется для

оборотной системы водоснабжения (бассейны), где этот метод обеспечивает высокий бактерицидный эффект по отношению к спорным и хлоррезистентным бактериям и вирусам. При такой обработке в 2-3 раза снижается затрата хлора, упрощается эксплуатация хлораторной установки. Данная технология прошла апробацию в плавательном бассейне спортивного назначения. Однако в этих работах нет данных о характере действия указанных дезинфектантов на микроорганизмы. В большинстве случаев хлор вводят в обработанную УФО воду для обеспечения последствия.

В работе [5] при оценке эффекта общего действия хлора и УФО в различных дозах показано отсутствие взаимосодействия. Большею частью наблюдается адитивный характер взаимодействия указанных дезинфектантов, а при некоторых условиях возможно возникновение антагонизма.

Взаимосодействие антимикробного действия отмечено при использовании УФО с ионами некоторых металлов - меди и серебра в концентрациях, которые не превышают их ПДК в питьевой воде. Оценена зависимость величины синергидного эффекта от дозы излучения, времени контакта с металлами и порядка их введения к воде до или после облучения [6]. Кроме получения более высокого антимикробного эффекта таким образом можно устранить один из недостатков УФО как дезинфектанта - отсутствие последствия. Этот метод может быть использован при продолжительном хранении обработанной воды, для дезинфекции воды в бассейнах в сочетании с медью для усиления альгоцидного действия.

Распад окислителей с образованием радикалов, которые имеют более высокий ОВП, зможно достичь при использовании катионов некоторых металлов как катализаторов.

Показано, что из 12 исследованных ионов металлов, возможных катализаторов распада пероксида водорода, только ионы Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} усиливают его бактерицидное действие [7]. Все изученные металлы можно условно разделить на три группы:

- Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} - усиливают бактерицидное действие пероксида водорода;
- V^{5+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} - приводят к адитивного эффекту с пероксидом водорода;
- Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} - снижают бактерицидное действие пероксида водорода.

Наиболее выраженный антимикробный эффект получен при общем введении в зараженную воду пероксида водорода с ионами меди и серебра.

Детально изучена зависимость величины синергидного эффекта, который возникает при общем действии пероксида водорода с ионами меди, серебра и цинка, от соотношений их концентраций в смеси и продолжительности контакта [1]. Определены условия, при которых достигается самый большой синергический эффект. Установлено, что значение " $C \times t$ " уменьшается с увеличением концентрации пероксида водорода, а при его постоянной концентрации - с увеличением концентрации металлов. Для каждого металла меньше всего значение " $C \times t$ " достигается при сочетании H_2O_2 в наиболее высокой исследуемой концентрации (100 мг/л) с наименьшим количеством металла, а ряд металлов располагается в следующей последовательности $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Zn}$.

С целью определения механизма синергидного антимикробного действия пероксида с указанными ионами металлов был изучен его распад в присутствии меди [1]. Ионы меди в соотношении с пероксидом водорода за массой 1:20, при котором наблюдали синергический

эффект, не ускоряли распад пероксида водорода, однако проявляли значительную каталитическую активность при более высоких соотношениях. Это позволило авторам предположить, что механизм синергидного действия исследуемой пары антимикробных агентов не связан с каталитическим распадом H_2O_2 , а связан с действием реагентов непосредственно на микробную клетку.

Проведено исследование общего действия хлора с ионами некоторых металлов [8]. В присутствии ионов Cu^{2+} или Ag^+ наблюдали заметную интенсификацию процесса обеззараживания воды гипохлоритом натрия ($NaClO$). Ионы меди (0,5 мг/л) или серебра (0,05 мг/л) приводят к росту скорости процесса обеззараживания в 3 раза по сравнению с действием только одного гипохлорита (остаточная концентрация активного хлора 0,3 мг/л). Наличие в воде Fe^{3+} и Mn^{2+} практически не влияет на качество обеззараживания, присутствие Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ведет к его ухудшению. Поскольку ионы меди и серебра имеют антимикробное действие, авторы изучили взаимодействие исследуемых дезинфектантов и показали, что интенсификация процесса обеззараживания связана с возникновением синергидных эффектов.

При изучении антимикробной активности ионов меди и серебра (концентрация 400 и 40 мкг/л), полученных электролитическим путем, в воде плавательных бассейнов с остаточным хлором 0,2-0,3 мг/л на 9-ти тестовых микроорганизмах установлено, что в большинстве случаев скорость отмирания выше при комбинированном действии, чем при действии каждого агента отдельно.

Механизм интенсификации антимикробного действия хлора ионами меди и серебра, вероятно, связан с каталитическими процессами. Исследование кинетики процесса инактивации *E. coli* под действием гипохлорита натрия в разных концентрациях и при разных

температурах показали, что присутствие в системе ионов металлов снижает уровень инактивации бактерий под действием активного хлора. Одной из возможных причин изменения уровня инактивации бактерий в присутствии ионов металлов при концентрациях до 0,78-0,81 мг/л может быть их каталитическое влияние на реакцию распада гипохлорита натрия. Кроме того, процесс окисления гуминовых кислот под действием гипохлорита натрия значительно ускоряется в присутствии исследуемых ионов.

Антимикробная активность смеси гипохлорит натрия - ионы меди (коэффициент синергизма $T/E = 6$) может быть резко усилена в присутствии ионов серебра ($T/E = 17,8$) или пероксида водорода (T/E достигает значения 27,5). Кроме того, установлено, что добавление всего 0,05 мг/л ионов серебра к смеси пероксид водорода - медь - аскорбиновая кислота позволяет усилить почти на порядок ее бактерицидную активность. Наличие ионов серебра в воде сообщает ей стойкие консервирующие антимикробные свойства, что может оказаться незаменимым в тех случаях, когда воду надо не только обеззараживать, но и сохранять продолжительное время.

В случае практического применения комбинации хлор-медь в процессах водообработки следует учитывать способность меди катализировать образование ХОС.

Интенсификация антимикробного действия дезинфектантов может быть достигнута с помощью электрического поля. Наложение постоянного электрического поля содействует усилению антимикробного действия как свободного (газообразный хлор, гипохлорит натрия), так и связанного хлора. Особенно усиливается антимикробный эффект гипохлорита натрия. Электрическое поле напряженностью 30 В/см приводит к полному обеззараживанию воды

(начальная контаминация воды 10^6 - 10^8 КОЕ/л) даже при концентрации хлора в воде 0,01 мг/л. Обеззараживающий эффект газообразного хлора и хлорной извести также усиливается в электрическом поле, но полное обеззараживание достигалось газообразным хлором в концентрации 0,1 мг/л при напряженности электрического поля 30 В/см и концентрации 0,3 мг/л при напряженности поля 20 В/см. При дозах хлора 0,3-0,5 мг/л наблюдалась 100 % гибель внесенных тест-микробов.

Процесс обеззараживания ионами серебра можно интенсифицировать одновременным влиянием импульсного электрического поля. При этом также возникают синергидные эффекты.

Усиление летального эффекта химических дезинфектантов, в частности пероксида водорода, возможно с помощью ультразвука или ионизирующих излучений. Так, ультразвуковая обработка спор *Cl. sporogenes* и *Bac. subtilis*, *C. albicans* была летальной в 6 % -ном растворе пероксида водорода после 5, 10 и 15 мин. контакта соответственно. Последние два микроорганизмы не инактивировались даже после 30-мин. экспозиции ни с одним агентом отдельно. Для первого микроорганизма экспозиция составляла 25 мин.

Использование пероксида водорода в бактерицидной концентрации приводит к синергидному усилению бактерицидного действия ионизирующего излучения (γ -кванты ^{137}Cs , мощность дозы 20 Гр/мин.).

Инактивирующее действие радиационного излучения усиливается в присутствии хлора.

Эффект синергизма выявлен при терморационном влиянии на фаги и споровые микроорганизмы. Предшествующее нагревание повышает чувствительность спор к химическим дезинфектантам - хлору, пероксиду водорода, оксиду этилена, октанолу,

хлороформу. Умеренное нагревание (до 54 °С) или ультразвуковая обработка с частотой 20 или 250 кГц приводят к синергидного эффекту с глутаральдегидом, ускоряя гибель спор в водной суспензии, что дает возможность снизить время стерилизации от одного часа до нескольких минут.

При общем использовании монохлорамина и йода для обеззараживания воды установлено, что скорость гибели *E. coli* и *S. faecalis* под действием NH_4Cl и I_2 значительно выше, чем под действием одного монохлорамина [1].

В работе [9] представлены результаты изучения эффективности комбинированного применения средств обеззараживания относительно приоритетных контаминантов с выраженной резистентностью при обработке воды, обсуждено их применение в перспективе. Исследовано следующие патогены: инкапсулированные криптоспоридии и лямблии, споры *B. cereus* (потенциальный индикатор дезинфекции), а также комбинации дезинфектантов: свободный хлор и монохлорамина; озон и свободный хлор; монохлорамины; диоксид хлора; диоксид хлора и свободный хлор или монохлорамины. Показано, что удаление цист *G. muris* и ооцист *C. parvum* малоэффективно при использовании вышеупомянутых комбинаций дезинфектантов, однако аэробные споры *B. cereus* инактивируются. Озон эффективно влиял на ооцисты и цисты. Использование диоксида хлора как вторичного дезинфектанта после обработки озоном наиболее эффективно относительно инактивации *Cryptosporidium*. Эффективность комбинации озона и свободного хлора и озона с монохлораминами была идентичной.

Как свидетельствуют вышеприведенные данные, следствием комбинирования методов обеззараживания

воды является синергизм их действия в воде, что обусловлено теми или другими потенцирующими эффектами.

Отдельные аспекты комбинирования методов очистки и обеззараживания воды представлены ниже.

1.1. Комбинированное применение окислителей (пероксида водорода и/или озона) и УФО (Advanced Oxidation Processes /AOP/)

Одним из наиболее универсальных, высокоэффективных и распространенных комбинированных методов очистки и обеззараживания воды является применения окислителей (пероксида водорода и/или озона) и УФО, которые получили обобщенное название Advanced Oxidation Processes (AOP).

Одной из наиболее ранних отечественных работ по данной проблеме является исследование [4], посвященное синергидным эффектам окислителей – пероксида водорода и озона с УФ – излучением ($\lambda = 254$ нм) при исследовании выживаемости *E. coli* 1257.

Установлен синергический эффект при внесении пероксида водорода в концентрации 1-2 г/л и озона - 1,6 мг/л на культуру, которая облучается УФ. Самое большое значение коэффициента синергизма наблюдалось при комбинированном воздействии пероксида водорода (2 г/л) и ультрафиолета в дозе 7 мДж/см², а также при введении озона и одновременном облучении суспензии дозой 4,82 мДж/см² (37,12 и 10,99 мДж/см² соответственно).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности комбинирования окислителей (озона и пероксида водорода) с УФО для практики обеззараживания воды. При этом достигается высокая степень обеззараживания за более короткий промежуток

времени, чем при использовании каждого агента отдельно. Однако синергидные эффекты выявлены с довольно высокими концентрациями пероксида водорода и озона, которые вводят к суспензии микроорганизмов, соответственно 1-2 и 1,6 мг/л.

Следует отметить, что обработка воды УФО вместе с окислителями является наиболее реальной альтернативой хлорированию и другим методам обеззараживания. В результате возникновения синергидных эффектов возможно снижение энергетических затрат (в связи с уменьшением доз облучения) и количества введенных химических дезинфектантов, а также достижение более высокого антимикробного действия, чем при обработке только одним дезинфектантом.

Синергический эффект при комбинации УФО с окислителями (пероксидом водорода и озоном) описан в ряде работ. Так, общее действие ультрафиолета ($\lambda = 254$ нм) и 1 % раствора пероксида на споровую культуру *Bac. subtilis* в 2000 раз превышала действие одного УФО. Такое же усиление было выявлено на других бациллах - *Bac. cereus*, *Bac. pumilis*, *Cl. sporogenes* [10] и на вегетативных клетках *E. coli* K-12, *Str. faecalis* [11].

Синергический характер взаимодействия УФО ($\lambda = 254$ нм) и озона при действия их на микроорганизмы описывается в некоторых других публикациях [12, 13].

Вместе с тем, в этих исследованиях установлен эффект взаимоусиления при сочетании определенных доз реагентов. Тогда как представляет интерес количественная оценка степени усиления антимикробного действия пероксида водорода и озона при комбинировании их с УФ-излучением в широком диапазоне используемых доз. В работе [4] этот интерес в значительной степени удовлетворен.

Установлено, что для обеззараживания воды на 99,99 % ($\lg N_t/N_0=4$) необходимо воздействие пероксида водорода в концентрации 2 г/л в течение 20 мин; 1 г/л — более 30 мин, либо облучение клеток ультрафиолетом в дозе 12 мДж/см². При совместном действии этих дезинфектантов для достижения такого же обеззараживающего эффекта соответствующие показатели существенно ниже — при концентрации пероксида водорода 2 г/л необходимо одновременное облучение дозой 7 мДж/см². При этом продолжительность воздействия агентов уменьшается до 3,5 мин.

В то же время использование дезинфектантов по отдельности за этот промежуток времени дает невысокие показатели гибели тест-культуры: для ультрафиолета дозой 7 мДж/см² логарифм выживаемости бактериальных клеток равен 2 (т. е. достигается гибель 99 % клеток), а для пероксида водорода в концентрациях 1 и 2 г/л $\lg N_t/N_0=0,2$.

Анализ эффективности комбинированного действия пероксида водорода в концентрациях 0,5—2 г/дм³ с ультрафиолетом в дозах от 1 до 12 мДж/см² показывает, что наибольший коэффициент синергизма, оцениваемый по отношению Т/Е, обнаружен при внесении 2 г/л пероксида водорода с одновременным облучением суспензии микроорганизмов ультрафиолетом дозой 7 мДж/см² и составил 37,12 с достоверностью 99,9 %. При сочетании УФ - излучения в дозе 7 мДж/см² и пероксида водорода в концентрации 1 г/л показатель Т/Е составил 5,65 ($P = 99,0\%$). Антимикробное действие усиливалось вдвое также при внесении пероксида водорода в указанной концентрации и одновременном облучении ультрафиолетом в дозах 5 и 10 мДж/см² ($P>95\%$). В остальных случаях при внесении пероксида в концентрациях 0,25 и 0,5 г/л и облучении разными дозами

ультрафиолета, наблюдалось аддитивное действие антимикробных агентов (показатель T/E в пределах 1).

Результаты изучения выживаемости лабораторного штамма *E. coli* 1257 под действием озона, ультрафиолета и при сочетании этих дезинфектантов свидетельствуют, что совместное действие дезинфектантов гораздо эффективнее действия каждого из них в отдельности. Так, например, обеззараживание воды на 99,99 % ($\lg N_t/N_0=4$) при сочетании агентов происходит на четвертой минуте контакта (расчетная концентрация поглощенного озона за этот промежуток времени составила 2,19 мг/л суспензии), хотя за этот же период времени логарифм выживших клеток при введении одного озона либо при облучении равен 1,5.

В проведенных экспериментах обнаружен синергидный эффект при сочетании озона с УФ - излучением в дозе не более 5 мДж/см². Причем коэффициент синергизма увеличивался с повышением дозы облучения, достигая максимального значения 10,99 при дозе ультрафиолета 4,82 мДж/см². При дальнейшем увеличении облучающей дозы ультрафиолета до 6,4 и 8,0 мДж/см² антимикробный эффект был настолько высок, что выживало соответственно 0,9 и 0,1 % клеток. При этом, введение озона в систему не оказывало никакого действия либо даже снижало его. При сочетании озона с УФ - излучением в дозе 8 мДж/см² обнаружен антагонизм с высокой степенью достоверности — 99,9 %.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность комбинирования окислителей (озона и пероксида водорода) с УФ-излучением для практики обеззараживания воды. При этом достигается высокая степень обеззараживания за более короткий промежуток времени, чем при использовании каждого агента в отдельности. Однако синергидные эффекты обнаружены с

довольно высокими концентрациями пероксида водорода и озона, вводимыми в суспензию микроорганизмов, соответственно 1—2 и 1,6 мг/л.

Данные литературы [14] свидетельствуют, что введение в системы обеззараживания катализаторов распада снижает концентрации вводимых окислителей при сохранении степени обеззараживания.

Перспективность технологий АОР, по сравнению с традиционными, состоит в их более высокой эффективности (особенно при очистке от органических примесей и патогенных микроорганизмов), меньших операционных затратах и гибкости включения в уже существующие технологические схемы водообработки. Эффективность этих методов обусловлена значительным повышением качества очистки и обеззараживания воды вследствие взаимного усиления (появление синергидного эффекта) при общем применении отдельных агентов. В основе этих методов водообработки лежит идея жидкофазного цепного окисления примесей наиболее активными гидроксильными радикалами $\text{OH}\cdot$. Кроме того, основными действующими факторами являются кислородные радикалы - супероксидный, гидропероксидный и синглетный кислород.

Есть сведения [15] о том, что комбинирование УФО с озоном менее эффективно, чем использование самого озона для инактивации микроорганизмов, в частности, передозировка даже одного из действующих факторов при комбинированном влиянии может приводить к обратным результатам: значительному снижению эффективности обеззараживания.

Цель работы [15] состояла в исследовании кинетики отмирания тест-микроорганизма *E. coli* в модельной воде при обработке $\text{O}_3/\text{УФО}$ и оценке эффективности общего использования двух дезинфектантов.

Установлено, что сочетание УФ-излучения высокой интенсивности ($1,85 \text{ мДж/см}^2 \cdot \text{с}$) с озоном при его скорости подачи $1,5$ и $3,8 \text{ мг/}(\text{мин} \cdot \text{л})$ ($C_{\text{O}_3} - 2$ и 5 мг/л) приводит к снижению скорости отмирания *E. coli* по сравнению с действием самого ультрафиолетового излучения. Причем, чем выше концентрация озона в смеси, тем ниже степень обеззараживания, что обусловлено снижением скорости отмирания тест-микроорганизмов во вторую медленную стадию. Константа скорости отмирания *E.coli* при $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке с концентрацией озона в ОВС 2 мг/л была выше, чем при концентрации озона 5 мг/л - соответственно $0,010$ и $0,006 \text{ lg ед.}\cdot\text{с}$. В быстрой фазе скорости отмирания *E.coli* практически не отличались для этих двух вариантов обработки воды. Следует отметить, что при высокой интенсивности УФ-облучения в процессе $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработки отсутствует латентная фаза, наблюдаемая при озонировании водной суспензии бактерий, и кинетическая кривая отмирания состоит из двух стадий - первой быстрой и второй медленной.

Снижение интенсивности излучения до $0,2 \text{ мДж/см}^2 \cdot \text{с}$ приводило к тому, что эффект обеззараживания при $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке воды усиливался с увеличением концентрации O_3 в ОВС. Причем, скорость отмирания *E. coli* в первой быстрой фазе практически не зависела от концентрации озона в ОВС и составила $0,053 - 0,057 \text{ lg/сек}$. Во второй медленной стадии скорость отмирания тест-микроорганизмов не изменялась при увеличении C_{O_3} в ОВС до 5 мг/л ($0,007 - 0,009 \text{ lg/сек}$), но затем резко возросла при увеличении C_{O_3} до 10 мг/л и составила $0,028 \text{ lg/сек}$. Однако, сравнивая эффективность дезинфекции одним озоном и $\text{O}_3/\text{УФ}$ -методом при $C_{\text{O}_3} 10 \text{ мг/л}$, можно отметить, что в последнем случае скорость обеззараживания значительно выше в первую минуту обработки. К концу этого периода под действием одного озона количество

бактерий снижалось на 0,82, а в процессе O_3 /УФ-обработки - на 3,4 порядка. При дальнейшей обработке воды эффективность этих процессов сравнивалась, и к концу второй минуты обеззараживания количество бактерий в обоих случаях снижалось на 5,4 - 5,5 порядков.

Дальнейшее снижение интенсивности УФ-излучения при комбинированной обработке до 0,025 мДж/см²·с) приводит к появлению латентной (замедленной) стадии отмирания тест-микроорганизмов в начальный период, что характерно для озонирования. Эффективность O_3 /УФ-обработки при концентрации озона в ОВС 2 мг/л выше, чем каждого из дезинфектантов по отдельности, но скорость и степень обеззараживания были выше при обработке одним озоном с более высокой скоростью подачи - 3,8 мг/мин·л) (C_{O_3} в ОВС - 5 мг/л).

Анализ полученных данных показал, что сочетание высоких доз отдельных компонентов или одного из компонентов при комбинированной обработке приводило к антагонистическому эффекту. В остальных случаях при сочетании небольших доз озона с невысокими дозами УФ-излучения отмечен аддитивный эффект, который был обнаружен только в опытах с применением УФ-излучения с невысокой интенсивностью - 0,025 и 0,2 мДж/(см²·с). Кроме того, как правило, значение $T/E > 1$ наблюдалось в первые 30-120 с комбинированной обработки в зависимости от скорости подачи озона в воду и интенсивности УФ-излучения. Сравнив кинетические кривые отмирания тест-микроорганизма за этот период с полученными данными, можно отметить, что аддитивный эффект, в основном, наблюдается в латентной фазе на кривой отмирания *E. coli* под действием одного озона (120 сек при C_{O_3} - 2 и 60 с при C - 5 и 10 мг/л), когда процесс обеззараживания не происходит или же происходит с незначительной скоростью. Следует отметить, что хотя значения $T/E > 1$,

достоверность различий T от E невысока, и поэтому можно судить только об аддитивном эффекте. В этот период при комбинированной обработке суспензии *E. coli* процесс обеззараживания протекает со скоростью, близкой к таковой под действием одного УФ-излучения при $I_{\text{УФ}}$ 0,2 и 0,025 мДж/(см²·с). Однако при скорости подачи озона в воду 0,74 мг/(мин·л) (C_{O_3} - 2 мг/л) аддитивный эффект наблюдался и в начальный период быстрой фазы - 180 - 240 сек.

Наиболее вероятной причиной возникновения антагонистического эффекта при $O_3/\text{УФ}$ - обработке является разложение растворенного озона под действием коротковолнового УФ- излучения. Поэтому, наряду с определением числа выживших клеток, находили концентрацию растворенного озона в пробах, обработанных озоном и $O_3/\text{УФ}$. Кинетика роста концентрации растворенного озона при озонировании суспензии бактерий так же, как и различных по составу вод, в реакторе барботажного типа состоит из нескольких стадий. На первой стадии происходит незначительное возрастание концентрации растворенного озона, ее длительность зависит от концентрации озона в ОВС. При C_{O_3} в ОВС, равной 5 мг/л, она составляет 3 мин, а при C_{O_3} , равной 2 мг/л, - 7 мин. На второй стадии наблюдается быстрый рост C_{O_3} в растворе до достижения равновесной концентрации. При $O_3/\text{УФ}$ -обработке модельной воды, содержащей бактерии, заметное разложение озона наблюдается во второй стадии. Однако основная масса бактерий (5-6 порядков из 7) отмирает в первый период, когда заметной разницы в содержании растворенного озона не обнаружено. Следовательно, разложение озона под воздействием УФ-излучения происходит уже на границе раздела фаз (вода - озоно-воздушный пузырек), где происходит первая быстрая стадия обеззараживания.

Полученные результаты согласуются с данными о том, что инактивация бактерий, вероятнее всего, обусловлена растворенным молекулярным озоном в данных условиях эксперимента. Любые воздействия, вызывающие разложение озона в водной среде, будут уменьшать его бактерицидное действие. И хотя образующиеся при разложении озона радикалы обладают более высоким окислительным потенциалом, вероятность их реакции с бактериями ниже, чем с молекулярным озоном.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в изученном диапазоне сочетаний доз озона и УФ-излучения в О₃/УФ-методе обеззараживания не были получены синергидные эффекты. Аддитивный характер действия двух дезинфектантов отмечен в двух случаях: при облучении озонируемой суспензии бактерий в течение короткого промежутка времени, равного продолжительности латентной фазы на кривой отмирания бактерий; при обработке одним озоном или при невысоких интенсивностях УФ-излучения (0,025 и 0,2 мДж/(см²·с)) и скорости подачи озона (1,5 и 3,8 мг/мин·л) в начальный период быстрой фазы. В первом случае получен "ложный" аддитивный эффект (по принципу $1 + 0 = 1$), когда скорость отмирания бактерий равна скорости их отмирания под действием одного УФ-излучения; а во втором случае - истинный аддитивный эффект, когда при обработке одним УФ-излучением количество бактерий снижается на 1,8 - 2,5; при обработке одним озоном - на 0,2-1,8, а при О₃/УФ-обработке - на 2,5 - 3,5 порядка бактерий из 10⁷/мл, первоначально внесенных в воду. Если продолжить О₃/УФ-обработку водной суспензии бактерий в указанном режиме, значение Т/Е становится < 1, т.е. возникает эффект антагонизма.

В другой работе этого авторского коллектива [16] исследован метод общего обеззараживания воды О₃ с

УФО при использовании ртутной лампы среднего давления Tungsram-100 и импульсной ксеноновой лампы ИП-800. Установлено, что сочетание высоких доз дезинфектантов при O_3 /УФО приводит к возникновению антагонистических эффектов, что вызвано конкурентным поглощением квантов света бактериями и растворенным в воде озоном. Эффективность O_3 /УФО в таком случае выше O_3 , но ниже УФО. Сочетание невысоких скоростей подачи озона и интенсивного УФО при O_3 /УФО, импульсная подача УФО в процессе озонирования, а также УФО воды, которая озонируется, в начальный период, равняется латентной фазе при обработке одним озоном и приводит к адитивным эффектам. Эффективность O_3 /УФО при этом выше, чем каждого из дезинфектантов в отдельности. Оптимальные условия сочетания O_3 и УФО при O_3 /УФО большей частью зависят от правильно подобранных доз и интенсивностей УФО. Эффективность O_3 /УФО не зависит от источника УФО, который используется, а только от его дозы в диапазоне 200 - 290 нм.

Как показано в предыдущей работе [15], сочетание высоких доз УФ-излучения и озона приводит к возникновению антагонистических эффектов и меньшей эффективности процесса обеззараживания вод O_3 /УФ-методом, чем одним УФ-излучением или O_3 . Однако отмеченная выше закономерность установлена при использовании ртутных ламп низкого давления, ~ 90 % излучения которых приходится на коротковолновую область - 254 нм.

Известно, что гибель бактерий под действием коротковолнового УФ-излучения ($\lambda = 240 - 280$ нм) происходит, в основном, за счет необратимых повреждений в ДНК. Однако так же, как и коротковолновое, длинноволновое УФ-излучение ($\lambda = 315 - 400$ нм) способно индуцировать фотодеструктивные

реакции в ДНК. К тому же, помимо повреждений ДНК, оно вызывает и другие повреждения, основным из которых является нарушение барьера проницаемости, приводящее к гибели бактерий. Эту область излучения генерируют в большей степени ртутные лампы среднего давления. Так, например, в лампе Tungsram-100 на коротковолновую область приходится 17, а длинноволновую - 41 % всего спектра излучения.

Все процессы фотоокисления (в том числе и традиционные АОР) с использованием ртутно-кварцевых ламп высокого и низкого давления относятся к процессам первого поколения. В их основе лежат активные радикалы, образующиеся из H_2O_2 или O_3 при облучении УФ-светом ($\lambda = 254$ нм) воды и являющиеся мощными окислителями. Новое поколение УФ-ламп способно осуществлять прямую фотодиссоциацию примесей воды путем расщепления химических связей в органических соединениях. Перспективными в этом плане являются импульсные ксеноновые лампы, которые работают при плотности тока $1 \text{ кА/см}^2 < j > 5 \text{ кА/см}^2$ и продолжительности импульса $150 \text{ мкс} < \tau > 1 \text{ мкс}$. В этом случае 5-8 % от всего излучения будет попадать в область до 300 нм. Продукты фоторазложения могут доокисляться кислородом, пероксидом водорода или озоном. Существуют данные, что бактерицидное действие импульсной ксеноновой лампы с энергией импульса 29 Дж было выше традиционной ртутной лампы среднего давления, при одинаковом потреблении энергии (40 и 60 Вт на 1 см длины ламп), и один импульс снижал содержание бактерий в воде на два порядка [10]. По мнению цитируемых авторов, механизм дезинфекции импульсным УФ-излучением с УФ-потокотом 10 Дж/см^2 , при котором уровень инактивации достигал от 9 до 12 порядков на один импульс, содержит две составляющие: первая -

бактерицидное действие излучения лампы в области 200 - 280 нм и вторая, полученная расчетным путем, - нагревание бактерий всем спектром импульсной лампы. Предполагается, что преимущество высокоинтенсивных импульсных источников УФ-излучения непрерывного спектра состоит в большей глубине проникновения и меньших дозах, необходимых для обеззараживания, чем при УФ-излучении с линейным спектром.

В работе [17] изучена степень инаktivации энтеробактерий химическими дезинфектантами, УФ-излучением и их комбинацией. В условиях эксперимента изучали эффективность обеззараживания воды надуксусной кислотой (РАА), перекисью водорода (H_2O_2) и гипохлоритом натрия ($NaOCl$) по отношению к *E. coli*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella enteritidis* и колифагу MS2, а также оценивали эффективность комбинирования РАА/УФ и H_2O_2 /УФ с целью оценки возможного синергизма при микробной инаktivации. Микробные культуры были добавлены в синтетическую среду, моделирующую сточные воды. Среда была обработана химическими дезинфектантами (экспозиция 10 мин), ультрафиолетом и комбинацией химических дезинфектантов + УФ. Надуксусная кислота в дозе 3 мг/л способствовала уменьшению энтеробактерий на 2-3 log, в дозе 7-15 мг/л сокращала число колифагов MS2 на 1-1,5 log. Дозы перекиси водорода в 3-150 мг/л обеспечивали сокращение контаминации менее чем на 0,2 log. Обработка $NaOCl$ при дозе хлора 18 мг/л вызвали инаktivацию на 0,3-1 log (*E. faecalis* на 2,6 log при дозе хлора 12 мг/л). Результаты показывают, что РАА является альтернативой хлорсодержащим дезинфектантам при обеззараживания сточных вод, содержащих легко окисляющиеся органические вещества. Перекись водорода неэффективна по отношению к кишечной микрофлоре сточных вод.

Комбинация РАА/УФ обладает синергизмом по отношению ко всем энтеробактериям, который несколько снижен относительно колифага MS2. Данный метод может повысить эффективность и надежность обеззараживания сточных вод на очистных станциях. Комбинация H_2O_2 /УФ лишь незначительно влияла на сокращение числа микроорганизмов по сравнению с изолированной обработкой УФО в силу некоторого антагонизма и полного отсутствия синергии.

Оценка эффективности обеззараживания надуксусной кислотой, УФ и озоном вторично очищенных городских сточных вод показала следующее [18]. Цель исследования состояла в оценке возможности использования надуксусной кислоты (РАА), УФ или озона для инактивации индикаторных микроорганизмов (фекальных колиформ, энтерококков, колифагов MS2 и *Cl. perfringens*) во вторично очищенных городских сточных водах. РАА в дозе более 6 мг/л была эффективна по отношению к фекальным колиформам и энтерококкам и неэффективна по отношению к *Cl. perfringens*. Вместе с тем, сокращение на 1-log MS-2 имело место при дозе РАА в 1,5 мг/л и выше. Авторы предполагают, что для инактивации этих же сточных вод потребуется большой расход озона и относительно высокие дозы УФ в связи с относительно сильным потоком сточных вод, высоким уровнем содержания железа и взвешенных частиц, а также высокой мутностью. Эти положения нашли свое подтверждение в ходе дальнейшего выполнения данного исследования. Для УФ при плотности потока > 20 мДж/см² кривая инактивации фекальных колиформ имела типичную двухступенчатую форму, тогда как кривые инактивации для MS 2 и *Cl. perfringens* были линейны. *Cl. perfringens* был самым стойким микроорганизмом. Дозы озона для сокращения фекальных колиформ на 2-log составляли

30–50 мг/л. MS-2 был менее устойчив, но *Cl. perfringens* были более устойчивы, чем фекальные колиформы. Полученные результаты дают основание полагать, что определение одного индикаторного микроорганизма при оценке эффективности обеззараживания недостаточно. Авторы также отмечают, что эффективная доза апробированных дезинфектантов вряд ли будет экономически обоснована.

В работе [19] исследованы фотореактивация и восстановление в темноте трех доминирующих родов грибковых спор (*Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger* и *Penicillium polonicum*), изолированных из грунтовой воды. Для инактивации реактивированных спор использовали АОРs (включая УФО/пероксимоносульфат и УФО/перекись водорода). Результаты продемонстрировали, что три рода грибковых спор, инактивированных УФО (254 nm) показали различные уровни фотореактивации после воздействия УФО (365 nm) воздействие и процент фотооживления, показали что *T. harzianum* (51,35%) > *A. niger* (29,07%) > *P. polonicum* (9,01%). Процесс фотореактивации грибковых спор соответствовал модели первого порядка. У *T. harzianum* был более низкий процент фотореактивации, но более быстрое начало этого процесса, чем у *E. coli*. Более высокие ультрафиолетовые дозы значительно уменьшили процент фотореактивации грибковых спор. Темновое восстановление было незначительным для всех трех родов грибковых спор. После обработки АОРs, грибковые споры показали ту же тенденцию к фотореактивации, как и при воздействии только УФО.

В работе [20] представлены результаты оценки эффективности дезинфекции путем фотолитической и каталитической активации пероксимоносульфата (PMS) в системах PMS/UV-A (1) и PMS/Mn⁺/UV-A [Mn⁺ = Fe²⁺ или

Co^{2+}] (2). Тест-микроорганизмами являлись *E. coli*, *B. mycoides*, *S. aureus* и *C. albicans*. Фотолитическая и каталитическая полная инактивация бактерий наблюдалась при дозе PMS и Mn^+ по 0,1 мМ в системе (2) при pH 6,5. Для полной инактивации *C. albicans* требовались более высокие дозы реагентов (5 мМ PMS и 2,5 мМ Mn^+). Скорость микробной инактивации заметно увеличилась вследствие каталитической активации PMS, особенно в течение первых 60 сек обработки.

Исследование [21] демонстрирует инактивацию *E. coli* АОР, включая следующие комбинации: перекись водорода (H_2O_2) и озон (O_3), УФО и перекись водорода (H_2O_2), УФО и озон (O_3). Исходная загрязненная вода содержала порядка 10^8 КОЕ/мл *E. coli*, 500 ppb третичного метила бутилового эфира (МТВЕ) и бензена. В лабораторном фотореакторе использовали лампы УФО низкого (LP) и среднего (MP) давления на 150 и 15 Вт. Дозы перекиси водорода составляли 20, 50 и 100 ppm, озона - 1, 2 и 5 ppm. Результаты показали отсутствие влияния бензена или МТВЕ на скорость инактивации бактерий. Установлено, что совместное воздействие LP на 15 Вт с O_3 2 ppm или с H_2O_2 50 ppm наиболее эффективно инактивирует бактерии в течение 5 минут. Процесс $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ показал высокую способность к дезинфекции в высоких дозах пероксида (50 ppm) и O_3 (2 и 5 ppm).

Изучены особенности комбинации УФО и озона с кинетических и механистических точек зрения при инактивации *E. coli* как индикаторного микроорганизма [22]. По сравнению с отдельными процессами при воздействии UV/ O_3 образуется избыток гидроксильных радикалов ($\text{HO}\bullet$) и происходит синергидная инактивация *E. coli* в начальной фазе реакции. Присутствие O_3 во время ультрафиолетового воздействия вызвало разрушение структуры клетки, а затем ингибировало постерост

бактерий после обработки. Кроме того, формирование малондиальдегида (MDA) показало генерирование промежуточных $\text{HO}\cdot$ вследствие фотолиза озона, что ускоряло разрушение мембраны бактерий. Это подтверждалось утечкой внутриклеточных ионов калия (K^+). Результаты свидетельствуют о синергидном бактерицидном эффекте комбинации UV/O_3 , главным образом, за счет интенсификации разрушения бактериальных структур клетки.

Цель исследования [23] состояла в оценке возможных синергидных эффектов комбинаций химических дезинфицирующих средств (гипохлорит натрия, перуксусная кислота, перекись водорода, диоксид хлора) и UV при инаktivации убиквитарных бактерий и удалении биопленок. Показано, что комбинация гипохлорита, перекиси водорода, перуксусной кислоты или диоксида хлора с UV привела к совокупным эффектам при инаktivацию убиквитарных бактерий. Например, для комбинации УФО/перекись водорода H_2O_2 требовалось 5 ppm. Относительно обработки биопленок совокупные эффекты наблюдались при комбинации перекиси водорода и УФО. Многообещающие результаты, полученные в этом исследовании, указывают, что комбинация УФО и химических дезинфектантов может значительно уменьшить их дозы для эффективной дезинфекции и обработки биопленок.

Выполнена оценка эффективности процессов окисления (H_2O_2), УФО и их комбинации ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФО}$) при инаktivации общих коли-форм, кишечной палочки, яиц и личинок гельминтов в обработанных сточных водах [24]. Использовались дозы УФО 70 мДж/см^2 и перекиси водорода 30 мг/л. Число бактерий уменьшилось после обработки УФО и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФО}$ на 3 и 4 log, соответственно. Количество яиц гельминтов в среднем сокращалось на 59

% при всех процессах обработки. Личинки гельминтов уменьшались на 24 % после H_2O_2 и УФО; тогда как H_2O_2 /УФО не сокращал их количество. Статистически значимые различия между процессами в обоих случаях не наблюдались.

Изучены синергия дезинфекции и удаление биопленок в воде озоном (O_3) с последующим воздействием перекиси водорода (H_2O_2) [25]. Установлено, что такое последовательное применение (O_3 1,0-1,7 мг/л, H_2O_2 0,8 – 1,1 %) оказывает синергидные эффекты дезинфекции, в то время как окисление в обратном порядке, - только совокупный эффект. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (CLSM) показала разрушение экзополисахаридов (EPS) в биопленке.

Установлено, что резистентная к карбапенему *K. pneumoniae* была полностью инактивирована процессом фото-Фентона (UVA/персульфат/ Fe^{2+}) с высоким пролонгирующим эффектом [26]. Бактерии были инактивированы за 120 мин, более длительная обработка вызывала деструкцию гена резистентности bla-KPC. Дополнительное введение лимонной кислоты к системе фото-Фентона ускорило дезинфекцию воды. Данная система быстро инактивировала бактерии в сточных водах больницы.

В исследовании [27] оценили эффективность инактивации плазмид-ассоциированных генов антибиотикорезистентности (ARGs) во внеклеточной (e-ARG) и внутриклеточной (в *E. coli*) (i-ARG) при обеззараживании воды хлором, УФО (254 нм) и УФО/ H_2O_2 . Количественную оценку проводили PCR в реальном времени (qPCR) для определения числа повреждения ампликонов ampR (850 BP) и kanR (806 BP) в ARG, расположенных в плазмиде pUC4K. Количество бактерий определяли посевом и цитометрией потока.

Повреждение ARG происходило намного более медленно, чем инактивация *E. coli* во всех случаях. Для сокращения на \log концентрации ARG при pH 7 необходимое воздействие хлора и УФО составляло 33-72 (мг \times минута)/л для хлора и 50-130 мДж/см² для УФО и УФО/Н₂О₂. После повышения pH до 8, показатели повреждения ARG уменьшились для хлора и не изменились для УФО и УФО/Н₂О₂. i-ARGs показал более низкие показатели повреждения по сравнению с e-ARGs, который был защищен клеточными компонентами.

В работе [28] показано уменьшение мутагенной и токсичной активности в воде озера после адсорбции на гранулированном активном угле и смолах, в то время как обработка АОР (УФ/О₃ и УФ/О₃/Н₂О₂) приводила к увеличению этих параметров. Аналогичные результаты были получены в токсикологическом эксперименте.

В статье австралийских авторов [29] представлены результаты изучения эффективности удаления сакситоксинов, которые продуцируются сине-зеленой водорослью (цианобактерией *Anabaena circinalis*), в концентрации 30 мкг/л из питьевой воды с помощью ГАВ, озона и пероксида водорода. Изолированная обработка озоном или озоном в комбинации с Н₂О₂, не обеспечивала деструкцию этого токсина (во всех случаях токсичность воды снижалась менее, чем на 10 %).

Установлено удаление 94,7% цианобактерий через 5 минут обработки UV/Н₂О₂ с дозой Н₂О₂ 375 мкМ/л, UVC на 254 нм, 5,4 мДж/см² после коагуляции FeSO₄ дозой 125 мкМ/л [30].

Исследование эффективности АОР в двух вариантах (вакуум - ультрафиолетовый фотолиз (VUV) при 172 нм и УФА/Н₂О₂) при деструкции anatoxin-a (продуцента цианобактерий) показало следующее [31]. Применение УФО/Н₂О₂ (лампа низкой давки с дозой УФО 200

мДж/см²) с одновременным влиянием H₂O₂ в дозе 30 мг/л обеспечивало 70 % деструкцию токсина. Дополнительное введение H₂O₂ в концентрации 40 мг/л существенным образом увеличивало степень деградации, однако более высокие концентрации не влияли на эффективность.

Как известно, одним из недостатков полихроматических источников УФО воды является образование нитритов. На основании прежде выполненных исследований авторы работы [32] предположили, что незначительные добавки пероксида водорода (H₂O₂) могут снизить образование нитритов при обеззараживании воды УФО. Однако выяснилось, что добавление H₂O₂ (5 или 10 мг/л) в процессе полихроматического УФО питьевой воды в дозах, которые используются для дезинфекции, значительно повышает уровни образования нитритов в сравнении с контролем без H₂O₂. Увеличение количества образованного нитрита составляло 15 % - 40 % в зависимости от рН и концентрации H₂O₂; относительное увеличение NO₂⁻ было выше при рН=6,5, чем при рН=8,3. Такие эффекты, вероятно, является следствием усиленного образования пероксидов и увеличения растворимости гидроксильных радикалов при добавлении H₂O₂. Полученные результаты показывают, что H₂O₂ нельзя использовать для ингибирования образования нитритов при УФ - дезинфекции.

Как известно, формирование уровней броматов, превышающих норматив (10 мкг/л), может привести к сокращению доз озона, который используют при обработке питьевой воды. В исследовании [33] иллюстрируется процедура оценки последовательного использования сниженных доз озона и УФО на реально существующей станции водоподготовки. Установлено, что комбинация озонирования в уменьшенных дозах и УФО повышает

эффективность обеззараживания, окисляет микрoзагрязнители и минимизирует содержание бромата.

В обзоре [34] представлен анализ образования в процессе окисления AOPs органических загрязнителей во время очистки воды частично окисленных так называемых трансформированных продуктов (TPs), которые представляют угрозу для людей и экологических систем. Токсичные и ассимилируемые TPs повсеместно наблюдались больше чем в 80 % случаев окисления органических загрязнителей UV-AOPs. Предыдущие исследования и моделирование оценок показали, что токсичные и ассимилируемые TPs образуются при гидроксировании, деалкилировании, декарбоксилировании и деаминировании. При деалкилировании и декарбоксилировании TPs было обычно меньше и они были более токсичны, чем исходные загрязнители, соответственно. Авторы призывают учитывать оценку рисков TPs при внедрении UV-AOPs.

Основная цель обзора [35] состояла в изучении обычных и передовых технологий удаления NOM с использованием AOPs и AOP-биофльтрации на основании исследований, выполненных в течение 2000-2018 гг. Показано, что AOP или AOP-биофльтрации обеспечивает 50-60%-е сокращение NOM.

Для AOPs, которые все больше используются для обработки поверхностных и сточных вод, характерно образование побочных продуктов окисления (OBPs) из продуктов деструкции растворенного органического вещества (DOM) и/или преобразование неорганических ионов (особенно, галидов) в очень токсичные вещества включая бромат и галогенизированные OBPs (X-OBPs). Несмотря на огромные угрозы здоровью и экологии от X-OBPs, недостает понимания сложных механизмов формирования OBP во время AOPs, что ограничивает

разработку безопасных и эффективных схем очистки воды, основанных на АОР. Этот обзор [36] предназначен для заполнения этого важного пробела. Вопреки мнению, преобладающему до настоящего времени, прямая реакция атомов галида ($X\bullet$) с DOM оказывает незначительный вклад в формирование органических X-OBPs. Основным галоидирующим веществом является гипогаловая кислота/гипогалит (HOX/XO^-), контроль которых очень важен для сокращения органических и неорганических X-OBPs. Значительное поколение X-OBPs наблюдалось во время сульфат-радикальных АОРs (SR-AOPs). В настоящее время нет установленных методов предотвращения формирования X-OBPs при комбинации UV/хлор, поскольку присутствие значительного количества активного галогена важно для этих процессов. Результаты и выводы, сделанные в этом обзоре, важны для дальнейшего внедрения АОРs.

Исследовано воздействие УФО, озона (O_3), АОРs, включая O_3 /УФО, H_2O_2 /УФО H_2O_2 / O_3 на изменение распределения молекулярной массы (MWD) и потенциала формирования побочного продукта дезинфекции (DBPFP) из NOM [37]. Лабораторные эксперименты проводились с поверхностной речной водой. Определяли изменения в ультрафиолетовой спектральной поглощательной способности на уровне 254 нм (UV254), общий органический углерод (ТОС), потенциал формирования ТГМ и ГУК и MWD исходной и обработанной воды. Комбинация O_3 и UV с H_2O_2 в большей степени снижала количество ТОС и сокращала UV254, чем отдельные процессы. Процесс O_3 /УФО был самым эффективным АОР для сокращения NOM с уменьшением ТОС и UV254 на 31 и 88 %, соответственно. O_3 /УФО и H_2O_2 /УФО наиболее эффективно сокращали DBPFP ТГМ и ГУК.

Процессы UV/H_2O_2 в обработке питьевой воды могут произвести побочные продукты, обладающие мутагенным эффектом в тесте Эймса. Поскольку это, вероятно, смесь веществ в очень низких концентрациях, сложно определить отдельные побочные продукты. Найдено, что положительные ответы теста Эймса получены, когда используются лампы среднего давления, но не низкого. Это, по-видимому, объясняется фотолизом нитрата, который играет важную роль в формировании мутагенных побочных продуктов. Наиболее важные параметры, влияющие на формирование таких побочных продуктов - концентрации нитрата и природного органического вещества, ультрафиолетовый спектр ламп и доза УФО. Эти факторы объясняют 74-87 % ответов на тест Эймса после обработки питьевой воды UV/H_2O_2 [38].

Исследована роль NOM в формировании нитрита вследствие фотолиза нитрата при обработке воды LP- UV/H_2O_2 . В тестах использовали регламентированные ВОЗ уровни нитрата 50 мг/л. Наличие 4 мг/л NOM в воде реки Сууонни вызвало возрастание уровней нитрита по сравнению со контролем без NOM. Это было вызвано частично воздействием на NOM радикалов (O_2 , $O_2\cdot^-$ и $\cdot OH$) с последующим его фотолизом. Результаты показывают, что для доз УФО выше 1500 мДж/см² концентрация нитрита может превысить ПДК 0,1 мг/л, что важно при окислении богатых нитратами вод [39].

Авторы работы [40] исследовали полуколичественные изменения почти 1000 вариантов растворенного органического вещества (DOM) во время окисления 1 и 4 мг/л O_3 или 4 мг/л O_3 + 2,5 мг/л H_2O_2 (AOP). После озонирования и AOP обнаружены несколько сотен побочных продуктов окисления. Появление более половины предшественников DBP невозможно было объяснить окислением, но они были увеличены после

озона и АОР. При этом речь шла о формировании уникальных неизвестных DBPs.

Таким образом, спектр применения АОР в очистки и обеззараживания воды чрезвычайно обширен. Эффективность этих процессов продолжает изучаться, что позволяет убедиться в необходимости проведения подобных исследований в нашей стране [41, 42].

В связи с постоянным усложнением состава сточных вод (СВ), в частности за счет биологически трудноудаляемых и токсичных органических соединений, перспективными являются технологии водоочистки, в основе которых лежит использование окислителей, в том числе пероксида водорода.

Пероксид водорода, традиционно применяющийся при отбеливании материалов, в органических синтезах и др., с начала 80-х годов широко используется в практике очистки и обеззараживания городских и промышленных СВ, в частности стоков пищевой, лакокрасочной, фармацевтической, фотографической, газовой и других отраслей промышленности. К его основным технологическим преимуществам следует отнести высокую растворимость в воде, стабильность, возможность обработки воды в широком диапазоне температур, простоту аппаратного оформления. Наряду с озоном и кислородом, H_2O_2 является экологически чистым окислителем, образующим в качестве продуктов восстановления кислород и воду. При детоксикации сточных вод пероксидом водорода не всегда удается достигнуть требуемой степени очистки, поскольку такие органические соединения, как бензол, толуол, этанол и другие, устойчивы к действию H_2O_2 , а скорость окисления при обработке разбавленных сточных вод достаточно низкая. В связи с этим, в настоящее время широко применяются окислительные методы, основанные на

диспропорционировании пероксида водорода с образованием реакционно-способных гидроксильных радикалов OH^\cdot ($E_0 = 2,38 \text{ В}$), а именно, фотолиз H_2O_2 и его каталитический распад под действием ионов Fe^{2+} (система Фентона). Отметим, что указанные процессы, наряду с разработанными в последние десятилетия фотохимическими методами (фотокатализ на TiO_2 , УФ/ O_3 и др.), относятся к так называемым Advanced Oxidation Processes (AOP). В их основе лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами, взаимодействие которых с органическими соединениями характеризуется константами скоростей $10^7 - 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Процессы детоксикации СВ под действием $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ (реагент Фентона) и $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{3+}$ (система Раффа) стали предметом многочисленных исследований, о чем свидетельствует анализ работ, опубликованных с начала 80-х годов. Окисление реагентом Фентона, особенно при дополнительном воздействии УФ-видимого или солнечного излучения, - один из наиболее перспективных способов очистки сильнозагрязненных стоков.

В обзоре [43] на основе приведенных в литературе данных и собственных результатов рассмотрен ряд общих вопросов, касающихся применения каталитических систем $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ (Fe^{3+}) при очистке СВ. Проанализировано влияние физико-химических факторов (величина pH, концентрация реагентов, природа катализатора и органических соединений, влияние кислорода, температуры и ультрафиолетового/солнечного излучения) на эффективность деструкции органических соединений указанными реагентами и рассмотрены примеры их использования в практике водоочистки, в том числе в комбинации с другими методами.

Поскольку данная технология используется для глубокой очистки сточных вод, а не для обеззараживания питьевой воды (главной проблемы, вынесенной в заглавие этих книг), представляется целесообразным сослаться на вышеизложенный обзор и нашу предыдущую публикацию [44].

1.2. Комбинированное применение озона и хлора

Изучение последовательного влияния озона с последующим использованием монохлорамина на инактивацию ооцист *S. parvum*, которые суспензированы в пробах из двух поверхностных природных источников, показало следующее [45]. Исследования проводили с помощью реакторов ступенчатого типа. Для определения степени инактивации ооцист изучали инфицированность ими новорожденный мышей линии CD-1. Статистически значимое синергическое влияние на инактивацию ооцист было отмечено в обоих образцах природных вод. Эффективность предложенной методики в образцах природных вод с низкой мутностью, цветностью и концентрацией органического углерода была сопоставима с данными, полученными при инактивации образцов буферинизированной деминерализованной воды с суспензированными в ней ооцистами. Эти показатели были значительно снижены при использовании в образцах природных вод с повышенной мутностью, цветностью и содержанием органического озона. Синергия возрастала при увеличении исходного рН и степени предобработки озоном, но не зависела от температуры. Для дезинфекции воды на станциях водоочистки практическое значение может иметь время контакта с дезинфектантом. Применении озона, а затем монохлорамина может способствовать дополнительной инактивации *S. parvum*,

хотя качественные характеристики воды также следует принимать во внимание.

Эти же авторы [46] ранее исследовали влияние последовательного влияния озона с последующим воздействием свободного хлора на инактивацию ооцист *S. parvum*, суспендированных в природных водоемах. Методика исследований не отличалась от предыдущей. Статистически значимое синергидное влияние на инактивацию ооцист было отмечено в двух образцах природных вод с рН 8,1. Вместе с тем, это влияние было значительно ниже того, которое имело место в деионизированных растворах при рН 6,0. Температура, первоначальный уровень озона, тип воды не влияли сколь-либо значительно на степень синергии. Попытки увеличить синергию за счет уменьшения рН с 8,0 до 6,0 путем введения кислых добавок были безуспешными. В двух пробах природных вод с рН 6,0 умеренная синергия была выше, чем в щелочных водах, но все же ниже, чем в буферной деионизированной воде. Авторы приходят к выводу, что снижение синергии в природных водах объясняется частично щелочной средой, частично другими, неучтенными, характеристиками воды. Последовательная дезинфекция озоном, а затем свободным хлором является лишь одной из обоснованных стратегий достижения синергии при инактивации *S. parvum*, приемлемых при дезинфекции природных вод с низкими значениями рН (порядка 6,0).

Предпосылкой для двух упомянутых выше работ были результаты лабораторных исследований [47] по инактивации ооцист *S. parvum*, полученных от крупного рогатого скота, в присутствии свободного 0,05 М фосфатного буфера с использованием только свободного хлора или озона, а затем свободного хлора при 1 °С, 10 °С и 22 °С и рН = 6. Для оценки

жизнеспособности ооцист после дезинфекции изучали инфицированность новорожденных мышей линии CD-1. Кинетические модели, основанные на линейной модели Chick–Watson были разработаны для изучения инактивации свободного хлора и озона/свободного хлора при последовательной инактивации 0,4 или 1,6 log. При 22 °С предварительная обработка озоном увеличивала эффективность свободного хлора в 4 - 6 раз в зависимости от уровня ооцист, первоначально инактивированных озоном. Гибель ооцист при последовательной инактивации озоном / свободным хлором была обусловлена первоначальным применением озона и увеличивалась линейно с увеличением свободного хлора - $C_{avg}t$ (среднее арифметическое начального и конечного /residual×contact/ времени). Температура была критической характеристикой как для отдельной, так и для последовательной инактивации, а эффективность свободного хлора после 1,6 log первичной инактивации озоном, уменьшалась на 1,8 при каждом уменьшении температуры на 10 °С. Учитывая снижение на 1,6 log при первичном применении озона, $C_{avg}t$, требуемого для снижения на 3,0 log, составляло 1000, 2000 и 3300 мг мин/л при 22 °С, 10 °С и 1 °С соответственно.

Другой авторский коллектив (Amy M. Driedger, Jason L. Rennecker, Benito J. Mariñas) проводил аналогичные исследования по инактивации ооцист *S. parvum* озоном и монохлорамином при низких температурах [48] и синергии при последовательной инактивации *S. parvum* озоном – свободным хлором и озоном - монохлорамином) [49].

В первой из этих работ [48] констатировано уменьшение уровня инактивации *S. parvum* с падением температуры (1 – 20 °С) при применении озона и монохлорамина, который использовался как

самостоятельно, так и после предварительной обработки озоном. Синергия наблюдалась при всех температурах, примененных при использовании схемы последовательной дезинфекции озоном / монохлорамином. Синергидный эффект повышался при уменьшении температуры. Степень инактивации монохлорамином после предварительной обработки озоном была в 5 раз быстрее при 20 °С и в 22 раза быстрее при 1 °С, чем соответствующие уровни инактивации с монохлорамином при этих же температурах без предобработки озоном. СТ для инактивации на 2 log повышался от 11 400 мг·мин/л при 20°С до 64 600 мг·мин/л при 1 °С при использовании только монохлорамина. Если монохлорамин применяли после обработки озоном, СТ при этих условиях повышался от 721 мг·мин/л при 20 °С до 1350 мг·мин/л при 1 °С. Присутствие избытка аммония в растворе монохлорамина не влияло на синергию, имевшую место при последовательной дезинфекции по схеме озон/монохлорамин.

В другой работе [49] главная цель состояла в исследовании кинетики инактивации ооцист *S. parvum* при последовательных схемах дезинфекции, включающих озон как первичное дезинфекционное средство и свободный хлор или монохлорамин как вторичное дезинфекционное средство. Выявили два типа синергидных эффектов. Предварительная обработка озоном повышала эффективность применения монохлорамина и хлорноватистой кислоты. Дополнительный и более важный синергический эффект состоял в усилении степени вторичной инактивации и с хлорноватистой кислотой, и с монохлорамином после полного удаления с помощью предварительной обработки озоном. Более сильная синергия наблюдалась при более низкой температуре. Вторичный уровень инактивации был в 1,1-2,8

(хлорноватистая кислота) и 2,4-9,2 раза быстрее соответствующего периода первичной инактивации при 30 – 10 °С. Имеет место соответствие между двумя методами оценки жизнеспособности модифицированных цист *in vitro* и зараженностью (инфицированностью) животных, что было показано и при первичной инактивации озоном, и при вторичной инактивации с озоном/моноклорамином.

Цель исследования [50] состояла в изучении синергии последовательной инактивации ооцист *S. parvum* озоном, а затем свободным хлором в диапазоне температур 1 – 20 °С. Установлена существенная зависимость кинетики первичной инактивации озоном и свободным хлором от температуры, количества ооцист и их возраста. Наблюдается синергия при последовательной инактивации ооцист *S. parvum* озоном / свободным хлором. Температурная зависимость инактивации свободным хлором менее выражена по сравнению с первичной инактивацией озоном и свободным хлором. В результате, уровень синергии при последовательной дезинфекции озоном / свободным хлором увеличивается при уменьшении температуры в пределах диапазона, приемлемого для обеззараживания воды. Имеет место четкая корреляция между кинетикой, определенной с использованием модифицированного метода оценки жизнеспособности цист *in vitro*, и данными об инфицированности животных.

До настоящего времени продолжается дискуссия, являются ли споры *B. subtilis* индикаторами при оценке эффективности обеззараживания различными дезинфектантами ооцист криптоспоридий.

В работе [51] изучена кинетика инактивации спор *B. subtilis* озоном и моноклорамином. Установлено, что скорость инактивации увеличивалась с повышением температуры в пределах исследованного диапазона (1 - 30

°С для озона, 1 - 20 °С для монохлорамина). Энергия активации составляла для озона и монохлорамина 46 820 дж/М и 79 640 дж/М соответственно. Критерий СТ для озона составил 0,44 - 0,48, для монохлорамина 3,8-7,7. Кинетики инактивации спор *B. subtilis* озоном и монохлорамином в зависимости от рН в пределах 6 - 10 кардинально отличались: максимальный уровень инактивации озоном наблюдался при рН 10, тогда как монохлорамином - 6. Авторы отмечают, что споры *B. subtilis* не могут являться консервативными суррогатами ооцист *C. parvum* при дезинфекции озоном при относительно низкой температуре в силу того, что споры обладают более низкой энергией активации по сравнению с таковой у ооцист. Напротив, энергия активации для монохлорамина была сопоставима для обоих микроорганизмов.

В другой работе [52] исследовано влияние ряда параметров воды (рН, растворенного органического углерода, мутности (NTU) и температуры) на инактивацию спор *B. subtilis* под действием монохлорамина и озона в присутствии фосфатного буфера. Наиболее выраженное влияние на кинетику инактивации имела температура при использовании озона. рН имело меньшее, но значительное воздействие на инактивацию спор *B. subtilis*, как при использовании монохлорамина, так и озона. В модельных экспериментах не отмечено сколь либо значимого инактивационного эффекта при применении монохлорамина. Показано, что фосфатный буфер, не является адекватным аналогом при изучении инактивации микроорганизмов в природных водах.

Сравнение уровней инактивации фекальных колиформ, энтерококков, клостридий, бактериофагов и соматических коли - фагов во вторично очищенных сточных водах (СВ) при их обработке хлором и озоном

как дезинфектантами показала следующее [53]. В процессе экспериментов определяли адекватность фекальных коли - форм как индикатора степени вирусного загрязнения при обеззараживании хлором и озоном хозяйственно-бытовых сточных вод. Установлено, что в зависимости от погодных условий качество анализируемых СВ нескольких станций водоочистки значительно отличалось. В СВ, обработанных хлором, имело место снижение уровня фекальных коли – форм, энтерококков и бактериофагов менее, чем в 100 раз. Обработка озоном вызывала инактивацию почти в 100 раз бактериофагов и соматических коли – фагов, тогда как число фекальных коли - форм уменьшалось в среднем в 30 раз. *St. perfringens* были относительно менее чувствительны к инаktivации хлором и озоном: число этих индикаторов оставалось стабильным на протяжении длительного периода контакта. Полученные данные свидетельствуют о том, что фекальные коли - формы не являются чувствительным индикатором отсутствия / наличия вирусов при хлорировании или озонировании. Следует отметить, что увеличение экспозиции и остаточной концентрации озона при определении чувствительности фекальных коли - форм и энтерококков к этим дезинфектантам не повышало эффективность инаktivации.

1.3 Комбинированное применение УФО с хлором

В литературе встречаются сведения о совместном использовании УФ - излучения с хлором. В одних случаях, после УФ - обработки в воду вводится незначительное количество хлора, в других - хлорированную воду подвергают УФ - обработке. Имеются данные по обработке хлорированной воды с одновременным или попеременным УФ - облучением при $\lambda = 365$ и 253 нм.

Сочетание УФ - излучения и хлора особенно рекомендуется в оборотных системах водоснабжения (бассейны), где этот метод обеспечивает высокий бактерицидный эффект в отношении споровых и хлорустойчивых бактерий и вирусов. При такой обработке в 2-3 раза снижается расход хлора, упрощается эксплуатация хлораторной установки. Однако в этих работах нет данных о характере взаимодействия указанных дезинфектантов на микроорганизмы. В большинстве случаев хлор вводят в обработанную УФ - излучением воду для обеспечения последствия [1].

Вместе с тем, следует отметить противоречивость данных литературы относительно комбинирования хлора с УФО. В одних работах рекомендуется добавление небольших количеств хлора в воду для обеспечения последствия после УФ - обработки. В других констатируется тот факт, что совместное воздействие УФ -облучения и хлорирования дает возможность снизить концентрацию хлора в воде и используемые дозы излучения. Однако оценка результатов комбинированного действия указанных реагентов на выживаемость микроорганизмов в этих работах не приводится.

Этот пробел восполнен в работе [5], в которой изучено совместное действие хлора в концентрациях 1; 0,6 и 0,2 мг/л с ультрафиолетом в диапазоне плотности излучения 0,31—12,3 мДж/см² (источники излучения — ртутная лампа низкого давления и Kr— F -лазер с λ 248 нм) на выживаемость *E. coli* в воде.

Целью данного исследования явилось изучение эффекта сочетанного действия УФ -излучения ($\lambda = 254$ нм) с хлором на выживаемость микроорганизмов в воде.

Изучение зависимости антимикробного эффекта ультрафиолета, генерируемого ртутной лампой ДБ -15, а также ультрафиолета совместно с хлором в концентрации

0,6 и 1 мг/д (остаточное содержание хлора составило соответственно 0,35 и 0,76 мг/д) от плотности излучения показало следующее. Установлено, что независимо от порядка введения хлора (0,6 мг/д) в суспензию микроорганизмов (до или после облучения клеток УФО) в течение 10 - минутного контакта экспериментальные кривые, отражающие совместное действие дезинфектантов, ложатся близко к теоретической прямой. То есть, в исследуемом диапазоне доз (1 - 10 мДж/см²) наблюдается аддитивное действие УФ -излучения с хлором (0,6 мг/д) на выживаемость клеток *E. coli* в водопроводной воде. При 20 - минутном контакте с хлором в той же концентрации кривые совместного действия исследуемых дезинфектантов расположены несколько выше теоретической прямой. Однако, отмеченный незначительный антагонизм оказался недостоверным при расчете Т/Е (достоверность различий < 80 %).

Иная картина наблюдается при сочетанном действии большей концентрации хлора (1 мг/д) с УФО на выживаемость *E. coli*. При 10 - минутном контакте микроорганизмов с хлором четко видно, что он задерживает проявление антимикробного эффекта ультрафиолета вплоть до плотности излучения 7 мДж/см². На этом участке кривые выживаемости под действием двух дезинфектантов идут практически параллельно оси абсцисс, что свидетельствует о действии только одного хлора. При дальнейшем увеличении дозы УФ - излучения до 10 мДж/см² наблюдается суммарное совместное действие исследуемых агентов.

Приблизительно такая же картина наблюдается и при 20-минутном контакте микроорганизмов с хлором в указанной концентрации, но она выражена менее четко и перегиб на кривых отмечен в районе доз УФ - излучения 5 мДж/см². Так как кривые выживаемости *E. coli* при

совместном действии хлора с ультрафиолетом, идут выше теоретической, можно говорить об антагонизме этих дезинфектантов.

Расчеты величины антагонизма по отношению Т/Е показывают следующее.

При комбинации УФ - излучения с хлором в концентрации 1 мг/дм³, независимо от порядка его внесения в воду, содержащую микроорганизмы (до или после облучения), наблюдали достоверный антагонизм до плотности облучения 7 мДж/см² при 10-минутном контакте и 5 мДж/см² при 20 -минутном. Причем, при 10 - минутном действии хлора четко видно возрастание степени антагонизма (уменьшение Т/Е) с увеличением дозы облучения. При плотности облучения 10 мДж/см² отмечен аддитивный эффект (Т/Е=1). При 20-минутном контакте клеток *E. coli* с хлором (1 мг/л) такая закономерность не отмечается.

Проведены исследования выживаемости *E. coli* под действием хлора в концентрации 0,2 мг/л (хлорпоглощаемость используемого для этих опытов физиологического раствора равнялась нулю), внесенного в облученную монохроматическим УФ - излучением, генерируемым Кг - F - лазером с λ 248 нм, суспензию микроорганизмов. В проведенной серии экспериментов обнаружен приблизительно одинаковый коэффициент антагонизма (0,20—0,29), независимо от используемой плотности облучения от 0,31 до 12,3 мДж/см². Такой эффект выражается в том, что прямая выживаемости микроорганизмов при сочетанном действии УФ - излучения с хлором идет выше теоретической и параллельна ей. Следует отметить, что при комбинировании УФ - излучения, генерируемого ртутной лампой низкого давления с хлором, приблизительно в той же концентрации, что и с монохроматическим УФО (оста-

точная концентрация 0,35 мг/л) за тот же период времени 10 мин, антагонизм не обнаружен.

Неодинаковый эффект, полученный при использовании различных источников УФ -излучения - ртутной лампы низкого давления и эксимерного Kr - F-лазера, вероятно, связан с их спектральными характеристиками. В отличие от лазерного монохроматического излучения с λ 248 нм, излучение ртутных ламп низкого давления помимо волны 253,65 нм (55 %) включает спектральные линии 184,75 нм (5,7 %); 436; 546 и 577 нм (1,5 – 2 %) и световое излучение других линий (18 %). По-видимому, взаимодействие излучений с различной длиной волны приводит к устранению антагонизма при комбинировании хлора с УФ - светом в бактерицидном спектре излучения.

Таким образом, совместное применение хлора с УФ - излучением с целью обеззараживания воды не усиливает их антимикробный эффект. При сочетании хлора в остаточной концентрации 0,35 мг/л со всеми исследуемыми дозами УФ - излучения (источник — ртутная лампа низкого давления) установлен аддитивный характер взаимодействия дезинфектантов. При больших количествах вводимого в воду хлора (1 мг/л) обнаружен антагонизм с УФ - излучением в дозах до 7 мДж/см². С повышением плотности излучения эффект совместного действия приближался к аддитивному.

Полученные данные необходимо учитывать при обеспечении последействия в УФ -обработанной воде с помощью хлора. Для того чтобы избежать антагонизма при сочетании исследуемых дезинфектантов, воду следует обрабатывать ультрафиолетом с плотностью излучения не ниже 10 мДж/см², либо избегать передозировки хлора (остаточный хлор не более 0,3 мг/л).

В работе [54] изучен эффект растворенного кислорода на фоторазложение монохлорамина ($7,5 < \text{pH} < 10$) и дихлорамина ($\text{pH} = 3.7 \pm 0.2$) УФО с $\lambda = 253,7$ нм. Установлено, что коэффициент фоторазложения монохлорамина приблизительно в два раза выше в отсутствие, чем в присутствии кислорода, при этом pH фактор и присутствие радикалов гидроксила существенного влияния не оказывают. В присутствии O_2 воздействие УФО на хлорамин приводит к формированию нитрита ($\approx 0,37$ моля/моль расщепленного NH_2Cl) и нитрата ($\approx 0,073$ моля/моль), но практически не формирует аммиак ($< 0,01$ моля/моль). В бескислородных растворах монохлорамин распадается с образованием аммиака ($\approx 0,37$ моля/моль). Фоторазложение дихлорамина не приводило к образованию значимых количеств нитрита и нитрата и в присутствии, и в отсутствие кислорода. Показано также, что при фоторазложении монохлорамина и дихлорамина образуются другие формы азота (вероятно N_2 и/или N_2O).

Авторы работы [55], основываясь на результатах своих исследований, приходят к выводу, что биоцидное действие комбинированного применения УФО и хлора достигается при последовательному применению УФО дозой 75 мДж/см^2 и гипохлорита натрия в концентрации 7 мг/л при экспозиции 60 мин.

Ссылаясь на данные литературы, авторы [55] считают, что в обозримом будущем серьезная альтернатива хлорированию как основе эпидемической безопасности воды и наиболее надежному из проверенных десятилетиями мировой практики методов вряд ли будет найдена. Пути совершенствования обеззараживания воды и водоподготовки в целом следует искать, по-видимому, в комбинированных способах, предусматривающих наряду с применением соединений хлора (но не собственно хлора!) и иные воздействия прежде всего физической, а, возможно,

и химической природы, например, озона или других веществ.

Поиск таких путей, предпринятый с привлечением мировой литературы и собственного научно-практического опыта в области водоснабжения, привел к замыслу сочетания в единой технологии высокоэффективного, относительно недорогого, простого и безопасного в применении реагентного средства, каким является гипохлорит-ион (ГХИ), получаемый электролитическим путем из раствора хлорида натрия, и вполне доступного для централизованных систем водоснабжения физического метода — ультрафиолетового облучения (УФО) [56].

С целью сопоставления эффективности отдельных этапов и в целом предполагаемой единой технологической схемы обеззараживания воды осуществляли ГХИ или УФО в различных режимах, а также подвергали воду комбинированному воздействию этих факторов. Эксперименты проводили с использованием неактивной в биологическом отношении воды, т. е. воды, подвергнутой всем стадиям подготовки, исключая обеззараживание, и представляющей собой по сути полупродукт предприятия "Водоканал Санкт-Петербурга", а также природных образцов воды, отобранных из Невы и ее притоков в черте Санкт-Петербурга.

В качестве тест - объектов в опытах использовали *E. coli* (штамм 1257), споры *Cl. perfringens* (сульфитредуцирующий штамм 233-А), вирус полиомиелита типа III (вакцинный штамм Сэбина) и цисты лямблий (фекальный изолят). Тест - штаммы бактерий были типичными и полностью отвечали требованиям по устойчивости к принятым в дезинфектологии таким стандартным воздействиям, как контакт с хлорамином, нагревание, кипячение, воздействие текучего пара.

Контаминацию воды моделировали непосредственно перед опытами путем внесения в воду тест - объектов в расчете на получение конечной концентрации: кишечной палочки или спор клостридий - $(3 - 5) \times 10^6$ КОЕ/л; вируса полиомиелита - 4,0 - 4,6 lg ТЦД₅₀/мл; лямблий - 5×10^3 цист/л.

ГХИ получали в электролизере циклического действия бездиафрагменного типа с металлическими электродами, покрытыми оксидом рутения (разработчик — ГУП «Инженерный центр "Водоканал"», Санкт-Петербург). Подвергнутые электролизу 10 % растворы хлорида натрия после 2 - часового цикла обычно содержали ГХИ в концентрации 8 - 9 г/л при pH 9,3 - 9,5.

Для обеззараживания воды при помощи УФО использовали установку УОВ-0,5 производительностью 0,5 м³/ч (разработчик и изготовитель — НПО "ЭНТ", Санкт-Петербург), представляющую собой наименее мощный образец из выпускаемого этим предприятием типоразмерного ряда установок производительностью до 50 м³/ч.

Эпидемическую безопасность воды оценивали согласно официальным критериям по общепринятым методикам. Обеззараживание считали эффективным, если в опытных пробах не обнаруживали жизнеспособных тест - объектов при наличии их в контроле.

В опытах с искусственно контаминированной водой-полупродуктом было показано, что надежное обеззараживание в отношении кишечной палочки в течение 30 мин обеспечивает ГХИ в концентрации 1 мг/л, тогда как при заражении спорами сульфитредуцирующих клостридий и вирусом полиомиелита потребовались существенно более высокие концентрации дезинфектанта — 5 и 7 мг/л соответственно. Что же касается цист лямблий, то даже через 60 мин контакта с ГХИ в

концентрации 10 мг/л содержание их в воде оставалось на уровне 4 - 7,5% исходного.

Как было установлено, УФО с плотностью 75 МДж/см² приводило к освобождению воды от коли - формных бактерий, спор клостридий и вируса полиомиелита, однако в жизнеспособном состоянии оставалась значительная (12 - 17,5 %) часть цист лямблий. Даже при удвоенной плотности УФО жизнеспособными оставались до 4 % цист лямблий.

Выявленный факт высокой устойчивости цист лямблий к дезинфицирующим воздействиям позволяет рассматривать введенный впервые в отечественной практике паразитологический показатель как ведущий при оценке эпидемической безопасности воды. Действительно, присутствие в 1 л питьевой воды даже одной особи патогенных простейших (лямблии, дизентерийные амебы, балантидии и др.) оценивается как свидетель чрезвычайной экологической ситуации. Кроме того, именно этот показатель и, разумеется, необходимый для его получения лабораторный тест целесообразно рассматривать в качестве лимитирующего при разработке режимов обеззараживания воды хозяйственно-питьевого назначения. Как обязательный наряду с исследованием на содержание сульфитредуцирующих клостридий этот тест должен применяться и при оценке эффективности технологии обработки воды.

Приведение искусственно контаминированной воды - полупродукта в полное соответствие с установленными СанПиН 2.1.4.559—96 микробиологическими и паразитологическими показателями качества удавалось в многочисленных экспериментах лишь при комбинированном режиме обработки, представлявшем последовательное воздействие УФО с плотностью 75

мДж/см² и контакт с ГХИ в концентрации 7 мг/л при экспозиции 60 мин.

Результаты экспериментов по обеззараживанию нативных образцов воды природных источников оказались, как и следовало ожидать, существенно более скромными, чем в опытах с водой - полупродуктом централизованной системы водоснабжения. Так, в отношении спор клостридий искомый эффект в течение 30 мин был получен только после воздействия ГХИ в концентрации 10 мг/л. Следует подчеркнуть, что инактивации цист лямблий и вируса полиомиелита не наступало даже при такой высокой концентрации ГХИ не только за 30 мин, но и за 60 мин. Свободными от всех биологических тест - объектов оказались образцы речной воды, не подвергавшейся какой-либо очистке, лишь после комплексной обработки, включавшей первичное УФО с плотностью 150 мДж/см² и последующий контакт с ГХИ в концентрации 10 мг/л в течение 60 мин.

Большой практический интерес, по мнению авторов данной работы [56], представляют результаты исследования динамики концентрации остаточного хлора в воде после ее обеззараживания по предполагаемой к внедрению комплексной технологии. Обеззараженную воду по ходу эксперимента хранили без доступа света и контакта с воздухом (в бутылках темного стекла под резиновыми пробками) при комнатной температуре, содержание хлора определяли с интервалом 1 ч. Установлено, что концентрация связанного хлора в воде достигала допустимого уровня 1,2 мг/л в зависимости от режима хлорирования через 4 - 5 ч. Из этого следует, что комбинированный способ обеззараживания может быть реализован в практике без каких - либо корректив, если время подачи воды потребителям равно или превосходит

время естественного снижения содержания хлора, в противном случае воду необходимо дехлорировать.

Удаление избытка остаточного хлора из подвергнутой обеззараживанию воды возможно, как известно, различными способами: при помощи аэрации, путем связывания тиосульфатом либо бисульфатом натрия или сернистым ангидридом, а также за счет сорбции активированным углем. Все эти способы, к сожалению, достаточно трудоемкие и дорогостоящие, а дехлорированная с применением серосодержащих соединений вода к тому же приобретает неприятный сернистый запах и привкус. Дехлорирование может быть достигнуто, как стало известно в последние десятилетия, также и путем разрушения хлорорганических соединений под действием УФО.

Установлено, в частности, что в подвергнутой обеззараживанию комбинированным способом воде с расчетным исходным содержанием ГХИ 7 мг/л концентрация остаточного связанного хлора к концу экспозиции снижалась несущественно и равнялась обычно 6,7—6,8 мг/л. После повторного УФО с плотностью 75 мДж/см² концентрация остаточного хлора резко снижалась и составляла через 1 ч только 1,0-1,6 мг/л, а через 2ч примерно 0,4 мг/л.

Следует подчеркнуть, что концентрация ЛГС в воде, подвергнутой обеззараживанию комбинированным способом по обсуждаемому режиму, ни в одном случае не превысила допустимых значений как по химико-аналитическим показателям, так по критериям биотестирования на культурах клеток перевиваемых линий.

По мнению авторов [56], комбинированная обработка воды УФО и ГХИ в апробированных лабораторных режимах обработки обеспечивает надежное

обеззараживание в отношении всех групп биозагрязнителей, характерных для поверхностных водоисточников, а повторная обработка УФО обеззараженной комбинированным способом воды позволяет в относительно короткие сроки улучшить ее органолептические свойства за счет снижения содержания остаточного хлора. Таким образом, комбинированное использование УФ-облучения и обработки воды гипохлоритом натрия имеет неоспоримое преимущество по сравнению с другими известными методами [56].

По мнению авторов [57] комбинированная обработка воды хлорсодержащим реагентом и УФ - облучением не приводит к образованию новых веществ, опасных для окружающей среды. Но при расчете дозы облучения должны учитываться коэффициент пропускания воды, который, в свою очередь, зависит от качества и расхода воды, времени наработки ламп и их количества, концентрации гипохлорита натрия или другого хлорирующего реагента. Совершенствование систем очистки позволяет в значительной мере снизить бактерицидную загрязненность и повысить качество воды. Однако отказаться от хлорирования воды полностью невозможно, так как хлор является дезинфектантом пролонгирующего действия. В то же время применение хлорсодержащих реагентов требует соблюдения правил безопасности при эксплуатации хлораторных установок, а также при транспортировке реагентов к очистным сооружениям. Применение больших объемов хлорреагентов нежелательно, особенно вблизи урбанизированных территорий. Наименее токсичным и безопасным из них является гипохлорит натрия. Использование современных дозирующих устройств гипохлорита натрия позволяет обеспечить надежность данного метода обеззараживания. Обработка воды

гипохлоритом натрия в отличие от других хлорирующих реагентов обусловлена также и сведенной практически к нулю опасностью террористических актов в случае его применения.

Пример конкретного применения комбинированного метода УФО и хлора в виде монохлорамина представлен в работе шведских авторов, представленных в русскоязычной версии на сайте http://www.svarog-uv.ru/uf_mhlor.ht [58].

Авторы отмечают: несмотря на более существенное снижение ОМЧ после УФО по сравнению с обычным хлорированием, наблюдается значительное увеличение этого показателя, что авторы объясняют попаданием в систему бактерий из биопленки.

Комбинация обработки ультрафиолетом и приготавливаемого хлорамина использовалась в течение семи месяцев (с 10.09.02 по 10.05.03) . В ходе обычной программы контроля качества воды отобрано 35 проб на ОМЧ. Полученные значения сравнивались с результатами анализов из той же зоны, проводившихся в течение семи месяцев в предыдущие годы. В 2001-2002 гг., наряду с обычным хлорированием, использовалась дезинфекция ультрафиолетом. Было выявлено, что с момента ввода в эксплуатацию этого метода ОМЧ уменьшилось, но, как отмечают авторы, это ограниченные предварительные данные, не позволяющие сделать какие - либо выводы.

Установлено, что хлораминирование уменьшает образования хлорорганических соединений (ХОС), однако только в воде на выходе из водопроводной станции, но не в водоразводящей сети. По мнению авторов, такая разница в уровнях ХОС на водопроводной станции и в сети водоснабжения может, вероятно, объясняться ассимиляцией ХОС микроорганизмами, находящимися в воде и биопленке, образующими определенный баланс

уровня ХОС. Опасность повторного роста бактерий в тех зонах сети водоснабжения, в которых концентрация остаточного хлора низка, вероятно, одинаково высока для обоих методов дезинфекции. Однако при использовании ультрафиолетовой обработки и приготавливаемого хлорамина опасность роста патогенных бактерий, вероятно, снижается благодаря более эффективной дезинфекции и созданию более эффективного барьера для защиты сети водоснабжения от проникновения патогенных микроорганизмов.

Анализ синергидных эффектов последовательной обработки УФО и хлорсодержащими дезинфектантами при обеззараживании питьевой воды показал следующее.

В этой работе инаktivация бактерий *E. coli* вначале анализировалась при последовательном воздействии ультрафиолетового излучения (лампа низкого давления) и либо двуокисью хлора, либо свободным хлором. Полученные результаты показали, что доза предварительного ультрафиолетового облучения мощностью 70 Дж/м² (соответствующая приблизительно логарифмической степени инаktivации, равной 1,2) при 20 °С и рН = 7,4 увеличивает эффект инаktivации бактерий, достигаемый при применении и хлора, и двуокиси хлора (при минимальной концентрации 0,04 - 1 мг/л). Во всех случаях наблюдался более высокий эффект и отмечалась инаktivация, большая приблизительно на 1 log, чем наблюдаемая по кривой инаktivации для свободного хлора и двуокиси хлора, применяемых по отдельности. Описываемая прикладная последовательная система дезинфекции была положена в основу комбинированного использования УФО и хлорирования для уничтожения сапрофитной флоры, маскирующей наличие фекального загрязнения. В другом эксперименте выводная линия питьевой воды была вначале дезинфицирована двуокисью

хлора, а затем она облучалась ультрафиолетовым излучением. В обоих случаях достигалось повышение микробиологического качества воды, по сравнению с качеством, наблюдаемым при одношаговой дезинфекции. Эти наблюдения привели к проведению более масштабных исследований, касающихся потенциальных синергидных эффектов ультрафиолетового излучения, связанных с химическими окислителями для дезинфекции воды. В частности, проводилось предварительное изучение синергидного воздействия для инактивации бактериальных вирусов MS-2.

Инаktivация *E. coli* наблюдалась также после одновременной дезинфекции ультрафиолетом мощностью 70 Дж/м² и ClO₂ с концентрацией 0,02 - 1 мг/л. При использовании концентрации 0,2 мг/л при комбинированной дезинфекции достигалась инаktivация, соответствующая величине 4 log, в то время как один диоксид хлора обеспечивает инаktivацию, меньшую 1 log. Наблюдалась усиленная инаktivация, соответствующая 1,47 log, обусловленная синергидным эффектом. Кроме того, доза диоксида хлора увеличивается, так как синергидный эффект снижается.

Так как различный порядок применения средств дезинфекции не оказывает большого влияния на эффект синергии, было решено в качестве первичного средства использовать ультрафиолетовое излучение, а химические агенты - в качестве вторичных средств. Тем самым обеспечивается наличие в системах распределения остаточных дезинфицирующих средств, благодаря которым снижается риск присутствия нежелательных побочных продуктов благодаря действию ультрафиолета в присутствии химических средств дезинфекции или других компонентов, имеющихся в воде. Таким же образом

проверялся синергидный эффект применения ультрафиолета совместно с НСЮ.

Для применяемого отдельно свободного хлора наблюдалась очень небольшая инаktivация. При предварительной обработке ультрафиолетовым излучением обеспечивается синергидный эффект 0,8 log при минимальной концентрации 0,1 мг/л. Для такой синергидной системы дезинфекции требуется проведение дальнейших исследований.

Другим примером последовательной дезинфекции в реальных условиях может служить проект инаktivации сапрофитной микрофлоры в источнике вблизи Дювилля (Франция). Присутствие сапрофитной флоры вызывало помехи при определении *E. coli*. Несмотря на первичное обеззараживание газообразным хлором сохранялись высокие уровни сапрофитной микрофлоры. Применение ультрафиолета (лампы низкого давления) с дозами до 1000 Дж/м² также не позволяло достичь существенного снижения ОМЧ. Последовательное применение ультрафиолета и хлора оказалось очень эффективным по сравнению с результатами отдельной обработки.

Представленные данные показывают, что отдельное применение хлора и ультрафиолетового излучения не обеспечивают достаточную степень дезинфекции, а совместное использование двух этих процессов позволяет достичь нужных целей, при этом отсутствует риск образования побочных продуктов. Эти результаты согласуются с данными, наблюдаемыми в лабораторных экспериментах на *E. coli*.

В результате проведенных исследований авторы заключают следующее.

При инаktivации *E. coli* УФО и хлором в ходе лабораторных экспериментов наблюдается высокая степень синергизма, независимо от порядка применения

средств дезинфекции. Эффект синергизма для диапазона концентрации хлора от 0,1 до 0,5 мг/л выражался показателем 1,4 log. В результате совместной обработки ультрафиолетом и НСЮ наблюдалась высокая степень синергизма при инаktivации *E. coli*. При этом достигалась инаktivация, соответствующая до 0,8 log при концентрации 0,1 мг/л. Даже в отсутствие синергизма применение дополнительных дезинфектантов средств позволяет достичь значительной инаktivации микроорганизмов. Приведенные примеры применения последовательной дезинфекции в реальных условиях свидетельствуют о перспективности этого направления водоочистки. Показано, что, несмотря на более сложные условия эксперимента, результаты согласуются с лабораторными. Имеет смысл предусматривать предварительное использование УФО в силу снижения риска возникновения опасных побочных продуктов дезинфекции. Кроме того, применение ультрафиолетового излучения эффективно для инаktivации микроорганизмов.

Изучено влияние на горизонтальный трансфер генов устойчивости к антибиотикам (ARGs) плазмиды RP4 антибиотикорезистентных бактерий (ARB) под влиянием УФО и хлора в низких концентрациях [59]. Частота передачи постепенно уменьшалась с $2,75 \times 10^{-3}$ до $2,44 \times 10^{-5}$ после воздействия УФО в дозе 5 - 20 мДж/см² и до $1,77 \times 10^{-6}$ и $2,44 \times 10^{-8}$ при дозах 50 и 100 мДж/см² соответственно. Хлор в дозах 0,05 – 0,2 мг/л не влиял на трансфер плазмиды RP4, но повышение дозы до 0,3-0,5 мг/л вызвало уменьшение в конъюгации до $4,40 \times 10^{-5}$ и ниже предела чувствительности. Механизмы, лежащие в основе этих явлений, состоят в значительном уменьшении жизнеспособности бактерий, что, таким образом, понизило частоту передачи.

В работе [60] изучены трансформация гуминовых кислот (НА) и формирование хлорированных побочных продуктов дезинфекции (chloro-DBPs) в воде при комбинации УФО и хлора. Исследования электронного спинового резонанса (ESR) показали преобладание гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$) и радикалов хлора ($\cdot\text{Cl}$) при рН 4 – 7 и доминирование $\cdot\text{Cl}$ при рН 2 и > 7 . Воздействие различных радикалов на преобразовании НА было исследовано UV254, флюоресценцией и измерениями ТОС. $\cdot\text{OH}$ были ответственны за удаление хромоформных групп и минерализацию НА, в то время как $\cdot\text{Cl}$, главным образом, реагировали с НА и промежуточными звеньями их деградации. Установлено более высокое удаление НА и более низкое формирование chloro-DBPs при комбинации УФО и хлора, чем при обычном хлорировании.

Изучена деградация природного органического вещества, источника формирования тригалометанов (ТНМ), галоуксусных кислот (НАА) и галоацетонитрилов (НАН) во время УФО-фотолиза и комбинации УФО с хлором (УФО/хлор) и хлорамином (УФО/хлорамин) [61]. Для фотолиза использовались лампы низкого давления (LPUV) и вакуумные УФО-лампы (VUV). УФО-фотолиз изменял ароматические/ненасыщенные структуры на алифатические с уменьшением формирования ТНМ и НАН: LPUV в течение 60 минут уменьшили ТНМ и НАН на $16\% \pm 2\%$ и $20\% \pm 6\%$, соответственно; VUV - на $23\% \pm 3\%$ и $20\% \pm 8\%$, соответственно. Однако, формирование НАА увеличивалось. Обработка УФО/хлором уменьшило ТНМ, НАА и НАН. Доза хлора 4 мг/л привела к самым большим сокращениям ТНМ, НАА и НАН - $42\% \pm 2\%$, $10\% \pm 10\%$ и $18\% \pm 6\%$, соответственно. УФО/хлорамин уменьшил формирование ТНМ больше, чем УФО/хлор. С дозой хлорамина 4 мг/л формирование ТНМ, НАА и НАН уменьшилось на $74\% \pm 10\%$, $10\% \pm 10\%$ и $11\% \pm 10\%$,

соответственно. Это исследование показало возможность потенциального использования этой технологии для контроля формирования ТНМ, НАА и НАН.

Во время окисления в воде природных органических веществ (NOMs) УФО/хлором образуются радикалы $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{Cl}$, при этом активность первого выше второго в 1,4 раза. Кинетика распада различных частей молекулярной массы (MW) (NOMs) предполагает, что окисление УФО/хлором ухудшает высокомолекулярные фракции MW (> 3000 дальтонов) до среднемoleкулярных (1000-3000 дальтонов). По сравнению с хлорированием окисление УФО/хлором не увеличило формирование (30 минут) и потенциал формирования (24 часов) ТГМ, но вместо этого происходило образование галоуксусных кислот и хлоралгидрата. Адсорбируемый органический галоген (АОГ) при окислении УФО/хлором образовывался в 0,8 раза больше, чем при хлорировании. Исследования цитотоксичности показали ее увеличение и после хлорирования и после окисления УФО /хлором, что можно объяснить формированием АОГ [62].

Работа [63] посвящена оценке воздействия УФО ламп низкого, среднего давления и пульсирующего УФО в широком диапазоне доз на формирование побочных продуктов дезинфекции (DBP). Исследованы четыре класса DBPs (ТГМ, ГУК, альдегиды и карбоновые кислоты). Эффекты прямого действия на природное органическое вещество состояли в образовании альдегидов и карбоновых кислот, которые при вторичном хлорировании являлись источником образования хлорированных DBPs (ТГМ и ГУК). Дозы меньше $1\ 000$ мДж/см² не воздействовали на формирование ТГМ и ГУК. УФО в дозах выше 500 мДж/см² привело к формированию альдегидов и карбоновых кислот, которые известны

неблагоприятным влиянием на биостабильность питьевой воды.

Изучено формирование галогенированных органических побочных продуктов (ТОХ) при одновременном использовании УФО среднего давления (MPUV) и хлора в присутствии фенола, нитробензола, бензойной и малеиновой кислот, выбранных как модели электронных акцепторов ароматических и алифатических структур в природном органическом веществе (NOM) в присутствии и отсутствии бромида. MPUV и хлор в присутствии фенола произвели меньше всего ТОХ, чем хлорирование в темноте и больше ГАУ, чем галофенолов. Увеличение ТОХ обнаружено в присутствии нитробензола и бензойной кислоты, малеиновая кислота была довольно инертна в этом отношении. Присутствие бромида увеличивало формирование бромированных ТОХ, но не влияло значительно на общее формирование ТОХ [64].

Исследование [65] оценило влияние УФО низкого давления на формирование йодированных ТГМ (I-THMs) во время постхлораминирования двумя путями. Первый путь состоял в формировании I-THM из гуминовых компонентов PARAFAC (C3/C2 и C1/C2. Другой - посредством преобразования реактивных разновидностей йода (HOI , I_2^- , I_3^-), приведя к улучшению фактора использования йода (IUF) (до 0,040) после постхлораминирования.

Проведено исследование влияния УФО низкого давления на формирование DBPs и токсичность хлорированной питьевой (DW) и оборотной (RW) воды [66]. Идентифицированные галоацетонитрилы среди обнаруженного DBPs являлись преобладающими токсикантами. При этом УФО даже способствовало большей токсичности, главным образом, из-за рефрактерных бромхлорацетонитрила (BCAN) и

дихлорацетонитрила (dCAN). Весь органический галоген, цитотоксичность и генотоксичность были существенно удалены под влиянием УФО с темпом удаления 22,9 % - 41,7 % для цитотоксичности и более высоким уровнем 33,1 % - 55,5 % для генотоксичности при УФО в дозе 2400 мДж/см². Ультрафиолетовое облучение значительно уменьшило UV254, SUVA254 и интенсивность флюоресценции (FLU) хлорированной воды. Результаты хроматографии показали, что хлорированная DW, главным образом, содержала комплексы с высокой молекулярной массой (MW) (> 1000 Da), в то время как для RW было характерно наличие комплексов с более низкой MW (100-500 Da). Под влиянием УФО хромофоры и флюорофоры в комплексах 100-500 Da увеличивались в хлорированной DW и уменьшались в хлорированном RW. Удаление UV254, SUVA254, FLU при MW (> 1000 Da) значительно коррелировало ($p < 0.05$) с удалением токсичности. Поэтому UV254 предложен как оптимальный заменитель при оценке токсичности хлорированной воды.

1.4 Другие варианты комбинации сильных окислителей

Изучено [67] последовательное применение озона, диоксида хлора (ДОХ) или УФО с последующей обработкой свободным хлором для оценки синергидной инактивации спор *B. subtilis*. Самый большой синергизм наблюдался при использовании ДОХ как первичного дезинфекционного средства, с последующей вторичной дезинфекцией свободным хлором. Меньший синергидный эффект наблюдался, когда озон использовали как первичный дезинфектант, и отсутствие синергизма, когда в этом случае применяли УФО. Когда использовали свободный хлор как первичный дезинфектант (то есть, в обратном порядке), синергидный эффект выявляли только

тогда, когда применялся ДОХ как вторичный дезинфектант. Наблюдаемый синергидный эффект может быть связан с повреждением оболочки споры во время первичной дезинфекции, потерей белков спор во время дезинфекционной обработки. Самый большой синергизм, который наблюдался в паре ClO_2/Cl_2 , позволяет предположить, что существуют общие звенья реакции для этих дезинфекционных средств. Авторами было предложено понятие процента синергидного эффекта для количественного сравнения синергидных эффектов в последовательных процессах дезинфекции.

В работе [68] суммированы результаты дезинфекции сточных вод в потоке комбинациями равных доз диоксида хлора и хлора, который вводили одновременно при разном времени контакта.

Цель исследования состояла в оценке возможности использования комбинации диоксида хлора и хлора для дезинфекции муниципальных сточных вод в потоке для получения экологически безопасного источника воды, которая может многократно использоваться для разнообразных целей. Главная задача состояла в констатации факта, является ли комбинация этих двух дезинфицирующих средств преимуществом по сравнению с недостатками каждого средства в отдельности.

Определяли остаточные концентрации диоксида хлора, хлора, иона хлорита. Показатели общего микробного числа (ОМЧ) в 100 мл, колиформ, фекальных колиформ, фекального стрептококка и колифагов интерпретировали как функции этих доз дезинфицирующих средств и времени контакта.

Был изучен эффект дезинфекции комбинацией пар эквивалентных доз 2-5 мг/л диоксида хлора и хлора с последующим отстаиванием в течение 30, 60 и 120 минут. Комбинация производила относительно устойчивую

высокую остаточную концентрация дезинфицирующих средств, при этом с течением времени уменьшалась концентрация нежелательного иона хлорита, а концентрация активного дезинфицирующего средства (диоксида хлора) увеличивалась. Во всех дозах комбинаций дезинфектантов констатировано уменьшение числа индикаторов патогенных микроорганизмов (общих колиформ, фекальных колиформ, фекального стрептококка и колифагов). С увеличением времени контакта ОМЧ уменьшалось. Например, при практически равных дозах диоксида хлора и хлора (1,92 и 1,97 мг/л соответственно) и времени контакта 120 мин, наблюдалось следующее уменьшение числа указанных микроорганизмов (КОЕ/100 мл): общие колиформы – от $5,4 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^1$; фекальные колиформы - от $5,4 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^1$; фекальные стрептококки – от $5,4 \cdot 10^5$ до 0; колифаги - от $5,4 \cdot 10^5$ до $1,6 \cdot 10^1$. При увеличении доз до 5 мг/л каждого из дезинфектантов (диоксида хлора и хлора), добавленных одновременно, отмечен 100% обеззараживающий эффект.

Констатировано, что в комбинации диоксида хлора и хлора диоксид хлора конкурирует с хлором за окисление органических предшественников ТГМ и другим ХОС. Хлор уменьшает концентрацию нежелательного иона хлорита, окисляя его обратно до диоксида хлора. Это обеспечивает дополнительное преимущество для использования более дешевого дезинфицирующего средства (хлора), увеличивает концентрацию более дорогого дезинфицирующего средства (диоксида хлора), тем самым снижая общую стоимость дезинфекции.

Таким образом, сегодня интенсивно разрабатываются экологически более чистые и безопасные методы обеззараживания воды, альтернативные хлорированию. Каждый метод обеззараживания имеет положительные и отрицательные характеристики, поэтому

развиваются комбинированные методы. Соединение двух или больше дезинфектантов позволяет не только устранить присущие им недостатки, но и за счет возникновения синергидных эффектов усиливать их антимикробное действие. Достижение высокой степени очистки воды от вирусов, цист простейших может быть достигнуто только в оптимизированном технологическом процессе, который включает коагуляцию, флокуляцию, фильтрацию, обеззараживание. Однако, какой-либо химический дезинфектант или их группа не могут быть универсальными для всех случаев, потому что для каждого конкретного объекта необходимо учитывать всю совокупность факторов влияния: химический состав воды, определенную степень обеззараживания, экологические последствия и возможное влияние на здоровье человека. Окончательно оценить избранный метод обеззараживания можно только после проведения испытаний в природных условиях с определением возможных побочных продуктов реакции и минимальных доз дезинфектантов или их качественных (количественных) соединений, которые сводят риск их вредного влияния на человека и окружающую среду к минимуму [69].

Эффективность комбинированного применения хлора с УФО или озоном в существенной степени зависит от целого ряда условий, которые можно разделить на две группы: первая – оптимальность сочетания доз воздействия, которые для УФО и хлора должны быть строго определенными; вторая – условия обработки (рН и температура), которые в силу существенных отличий для озона и хлора оказывают неизбежное влияние на действенность такой комбинации [70]. В следующем разделе мы рассмотрим, как этого можно избежать, комбинируя применение диоксида хлора и хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарук В. В., Н. Г. Потапченко Современное состояние проблемы обеззараживания воды. *Химия и технология воды*. 1998. Т.20, № 2. С. 190 – 213.
2. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and *Clostridium perfringens* Spores by a Mixed-Oxidant Disinfectant and by Free Chlorine L. V. Venczel et al. *Applied and Environmental Microbiology*. 1997. V. 63. N 4. P. 1598–1601.
3. Обеззараживающие действие озона в воде на *Escherichia coli* 1257. Н. Г. Потапченко и др. *Химия и технология воды*. 1997. Т.19, № 3. С. 315 – 320.
4. Синергидные эффекты окислителей – пероксида водорода и озона с УФ - излучением при исследовании выживаемости клеток *Escherichia coli* 1257. Н. Г. Потапченко и др. *Химия и технология воды*. 1993. Т. 15, № 2. С. 146 – 150.
5. Потапченко Н. Г., Томашевская И. П., Илляшенко В. В. Оценка совместного действия УФ - излучения и хлора на выживаемость микроорганизмов в воде. *Химия и технология воды*. 1993. Т. 15, № 9 / 10. С. 678 – 682.
6. Савлук О. С., Потапченко Н. Г., Калиниченко И. Е. Сочетанное действие УФ- излучения ($\lambda = 254$ нм) и ионов меди и серебра на выживаемость *Escherichia coli*. *Химия и технология воды*. 1992. Т. 14, № 2. С. 935 – 940.
7. Изучение антимикробного действия перекиси водорода в присутствии различных металлов / Н.Г. Потапченко и др. *Химия и технология воды*. 1994. Т.16, № 2. С. 203 – 209.

8. Савлук О. С., Томашевская И. П., Косинова В. Н. Интенсификация обеззараживания воды гипохлоритом натрия в присутствии ионов меди или серебра. *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12, № 1. С. 74 – 78.
9. Synergistic Effects of Multiple Disinfectants G. R. Finch et al. AWWA Research Foundation. 2000. 360 p.
10. Bayliss C. E., Waites W. M. The combined effects of hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation on bacterial spores. *J. Appl. Bacteriol.* 1979. V. 47, N 2. P. 263 – 269.
11. Bayliss C. E., Waites W. M. The effects of hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation on non – sporing bacteria. *J. Appl. Bacteriol.* 1980. V.48, N3. P. 4217 – 4222.
12. Francis P., Gothard A., Redhead P. S. Disinfection with depyrogenation and removal of organics. Joint CSCE– ASCE Nat. Conf. Environ. Eng., Vancouver, July 13– 15, 1988: Spec. Conf. Proc. Montreal, 1988. P. 456 – 463.
13. Venosa A. D., Petrasek A. C., Allen D. M. Disinfection with ultraviolet and ozone in combination. 6th Ozone World Congr. Proc, Washington D. C, 23– 26 May, 1983. Vienna: Va, 1983. P. 55 – 56.
14. Waites W. M., Bayliss C. E. Damage to bacterial spores by combined treatment and possible revival and repair processes. *Revival Injures Microbes*. 1984. P. 221 – 240.
15. Совместное действие озона и ультрафиолетового излучения для обеззараживания воды. В. В. Гончарук и др. *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25 (2). С. 179 – 190.
16. Совместное антимикробное действие озона с УФ - излучением, генерированным различными источниками. В. В. Гончарук и др. *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25 (2). С. 179 – 190.

17. Koivunen J., Heinonen-Tanski H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Research*. 2005. V. 39, N 8. P. 1519 – 1526.
18. Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. R. Gehr et al. *Water Research*. 2003. V. 37 (19). P. 4573 - 4586.
19. Photoreactivation of fungal spores in water following UV disinfection and their control using UV-based advanced oxidation processes. G. Wana et al. *Water Research*. 2019. V. 148. P. 1-9.
20. Inactivation of pathogenic microorganisms in freshwater using $\text{HSO}_5^-/\text{UV-A}$ LED and $\text{HSO}_5^-/\text{Mn}^+/\text{UV-A}$ LED oxidation processes. J. Rodríguez-Chueca et al. *Water Research Volume*. 2017. V. 123. P. 113-123.
21. Tawabini B., Khalil A., Abussaud B. Reduction of *Escherichia coli* bacteria from contaminated water by combining hydrogen peroxide, ozone and ultraviolet light. *Water Science & Technology: Water Supply*. 2013. V. 13 (3). P. 782–789.
22. Disinfection characteristics of the combined ultraviolet radiation and ozone process using *Escherichia coli* as a probe. S. Donghai et al. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2016. V. 16 (1). P. 163-170.
23. Exploring the potential synergistic effects of chemical disinfectants and UV on the inactivation of free-living bacteria and treatment of biofilms in a pilot-scale system. E. Vankerckhoven et al. *Water Science & Technology*. 2011. V. 64 (6). P. 1247–1253.

24. Inactivation of bacteria and helminth in wastewater treatment plant effluent using oxidation processes. R. A. Guadagnini et al. *Water Science & Technology*. 2013. V. 68 (8). P. 1825–1829.
25. Tachikawa M. , Yamanaka K. Synergistic disinfection and removal of biofilms by a sequential two-step treatment with ozone followed by hydrogen peroxide. *Water Research*. 2014. V. 64. P. 94–101.
26. Inactivation of carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* by photo-Fenton: Residual effect, gene evolution and modifications with citric acid and persulfate. E. A. Serna-Galvisa et al. *Water Research*. 2019. V. 161. P. 354-363.
27. Inactivation efficiency of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during water treatment with chlorine, UV, and UV/H₂O₂. Y.Yoona et al. *Water Research*. 2017. V. 123. P. 783-793.
28. Guzzella L., Feretti D., Monarca S. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply. *Water Research*. 2002. V. 36 (17). P. 4307 – 4318.
29. Orr P. T., Jones G. J., Hamilton G. R. Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide—implications for compliance with the Australian drinking water guidelines. *Water Research*. 2004. V. 38 (20). P. 4455 – 4461.
30. Cyanobacterium removal and control of algal organic matter (AOM) release by UV/H₂O₂ pre-oxidation enhanced Fe(II) coagulation. P. Jia et al. *Water Research*. 2018. V. 131 (15). P. 122-130.

31. Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, photolysis using medium pressure UV and UV/H₂O₂. A. Afzal et al. *Water Research*. 2010. V. 44 (1). P. 278 – 286.
32. Sharpless C. M., Page M. A., Linden K. G. Impact of hydrogen peroxide on nitrite formation during UV disinfection. *Water Research*. 2003. V. 37 (19). P. 4730 – 4736.
33. Meunier L., Canonica S., von Gunten U. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Research*. 2006. V. 40 (9). P. 1864 – 1876.
34. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. W.-Long Wang et al. *Water Research*. 2018. V. 141. P. 109-125.
35. Vellanki S. T. B. P. Natural organic matter as precursor to disinfection byproducts and its removal using conventional and advanced processes: state of the art review. *J. Water Health*. 2018. V.16 (5). P. 681-703.
36. Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes – A critical review. I. Alke et al. *Water Research*. 2019. V. 164. 114929.
37. Lamsal R., Walsh M. E., Gagnon G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*. 2011. V. 45 (10). P. 3263-3269.
38. Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H₂O₂ processes. R. Hofman-Caris et al. *Water Research*. 2015. V. 74. P. 191-202.
39. The role of natural organic matter in nitrite formation by LP-UV/H₂O₂ treatment of nitrate-rich water. S. Semitsoglou-Tsiapou et al. *Water Research*. 2016. V. 106. P. 312-319.

40. Molecular characteristics of dissolved organic matter transformed by O₃ and O₃/H₂O₂ treatments and the effects on formation of unknown disinfection by-products. P. Phungsai et al. *Water Research*. 2019. V. 159. P. 214-222.
41. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды. Сообщение первое: Advanced Oxidation Processes (AOP) - пероксид водорода / озон и УФ-излучение. *Вода і водоочисні технології*. 2010. №1-2 (43-44). С. 37-47.
42. Петренко Н.Ф., Мокієнко А.В., Платов С.М. Нові технології очищення та знезараження води Advanced Oxidation Processes. *Актуальні проблеми транспортної медицини*. 2018. № 52 (2) С. 23-37.
43. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы H₂O₂-Fe²⁺(Fe³⁺) при очистке воды от органических соединений. *Химия и технология воды*. 2004. Т. 26 (33). С. 219 — 246.
44. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды. Сообщение второе: фотолиз H₂O₂ и его каталитический распад под действием ионов Fe²⁺ (система Фентона). *Вода і водоочисні технології*. 2010. №3-4 (45-46). С. 17-24.
45. Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by monochloramine in two natural waters. K. Biswas et al. *Water Research*. 2005. V. 39 (14). P. 3167 – 3176.
46. Biswas K. Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by free chlorine in natural water. K. Biswas et al. *Water Research*. 2003. V. 37 (19). P. 4737 – 4747.
47. Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone and chlorine. H. Li et al. *Water Research*. 2001. V. 35 (18). P. 4339 – 4348.

48. Driedger A. M., Rennecker J. L., Mariñas B. J. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and monochloramine at low temperature. *Water Research*. 2001. V. 35 (1). P. 41 – 48.
49. Synergy in sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* with ozone/free chlorine and ozone/monochloramine. J. L. Rennecker et al. *Water Research*. 2000. V. 34 (17). P. 4121 – 4130.
50. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. B. Corona-Vasquez et al. *Water Research*. 2002. V. 36 (16). P. 4053 – 4063.
51. Larson M., Mariñas B. J. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores with ozone and monochloramine. *Water Research*. 2003. V. 37 (4). P. 833 – 844.
52. The impact of selected water quality parameters on the inactivation of *Bacillus subtilis* spores by monochloramine and ozone. S.M. Dow et al. *Water Research*. 2006. V. 40 (2). P. 373 – 382.
53. Tyrrell S. A., Rippey S. R., Watkins W. D. Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone. *Water Research*. 1995. V. 29 (11). P. 2483 – 2490.
54. De Laat J., Boudiaf N., Dossier-Berne F. Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253,7 nm. *Water Research*. 2010. V. 44 (10). C. 3261 – 3269.
55. Перспективы совершенствования технологии обеззараживания воды поверхностных водоисточников. В. И. Терентьев и др. *Гигиена и санитария*. 2002. № 3. С. 29 – 33.

56. Костюченко С. В., Волков С.В., Зайцева С.Г. Применение УФ-обеззараживания на объектах ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга». *Водоснабжение и санитарная техника*. 2005. № 12 (1). С. 23 – 27.
57. Комбинированный способ очистки и обеззараживания сточных вод. Ю.С. Саркисов и др. *Вестник ТГАСУ*. 2007. №3. С. 220 – 225.
58. Эриксон У., Нордвалл И. Установка ультрафиолетового излучения на водопроводной станции в Lovo и ее влияние на характеристики сети водоснабжения. Ред. А. Н. Ульянов. Электронный ресурс. Режим доступа http://www.svarog-uv.ru/uf_mhlor.ht.
59. Reduction in horizontal transfer of conjugative plasmid by UV irradiation and low-level chlorination. W. Lin et al. *Water Research*. 2015. V. 91. P. 331-338 .
60. Transformation of humic acid and halogenated byproduct formation in UV-chlorine processes. T. Li et al. *Water Research*. 2016. V. 102. P. 421-427.
61. Hirun-Utok C., Phattarapattamawong S. Degradation and transformation of natural organic matter accountable for disinfection byproduct formations by UV photolysis and UV/chlor(am)ine. *Water Sci Technol*. 2018. V. 79 (5). P. 929-937.
62. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. W.-L.Wanga et al. *Water Research*. 2017. V. 124. P. 251-258.
63. Comparison of disinfection byproduct (DBP) formation from different UV technologies at bench scale. W. Liu et al. *Water Supply*. 2002. V. 2 (5-6). P. 515–521.

64. Formation of halogenated organic byproducts during medium-pressure UV and chlorine coexposure of model compounds, NOM and bromide. Q. Zhao et al. *Water Research*. 2011. V. 45 (19). P. 6545-6554 .
65. Effect of UV irradiation on iodinated trihalomethane formation during post-chloramination. Y. Xia et al. *Water Research*. 2018. V. 147. P. 101-111.
66. Influence of UV irradiation on the toxicity of chlorinated water to mammalian cells: Toxicity drivers, toxicity changes and toxicity surrogates. W.-C. Huang et al. *Water Research*. 2019. V. 165. 115024
67. Cho M., Kim J.-H., Yoon J. Investigating synergism during sequential inactivation of *Bacillus subtilis* spores with several disinfectants. *Water Research*. 2006. V. 40 (15). P. 2911 – 2920.
68. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. A. Katz et al. *Water Research*. 1994. V. 28, № 10. P. 2133–2138.
69. Węrowski J. Analiza wpływu jakości wody na dawkę dwutlenku chloru. *Ochr. środow.* 2001. N 4. P. 33 – 35.
70. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды. Сообщение третье: комбинированное применение хлора с УФО или озоном. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісти*. 2011. № 1 (3). С. 20-31.

РАЗДЕЛ 2

КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА И ХЛОРА (ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ) ПРИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИИ ВОДЫ

2.1 Исследование механизмов реакций, которые протекают при обеззараживании воды комбинированным действием диоксида хлора и хлора (гипохлорита натрия)

Как было сказано выше, в настоящее время интенсивно разрабатываются экологически чистые и безопасные методы обеззараживания воды, альтернативные хлорированию. Каждый метод обеззараживания имеет положительные и негативные характеристики, поэтому развиваются комбинированные методы. Соединение двух или больше дезинфектантов позволяет не только устранить присущие каждому из них недостатки, но и за счет возникновения синергидных эффектов усиливать их антимикробное действие, содействовать снижению концентрации побочных продуктов обеззараживания (ППЗ), уменьшению затрат реагентов.

Комбинированное обеззараживание воды окислителями может быть реализовано, если к воде, которую обеззараживают, добавляют окислители следующим образом:

- последовательно через определенные отрезки времени;
- одновременно в определенном соотношении.

При этом возможные следующие эффекты:

- адитивный, когда действие комплекса дезинфектантов является суммой действия отдельных дезинфектантов;

- синергидный, когда действие комплекса дезинфектантов превышает сумму эффектов отдельных дезинфектантов;
- антагонистический, когда действие комплекса дезинфектантов ниже суммы эффектов отдельных дезинфектантов.

Для практического применения комбинированного обеззараживания воды окислителями необходимы предшествующие исследования механизмов реакций, которые протекают при этом.

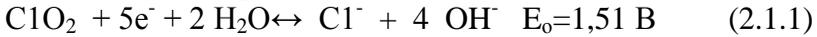
2.1.1 Последовательное комбинированное применение диоксида хлора и хлора для обеззараживания воды

Последовательное комбинированное применение хлора (гипохлорита натрия) и диоксида хлора исследовано недостаточно.

Существуют теоретические предпосылки, согласно которым при комбинации этих окислителей можно достичь эффективного обеззараживания питьевой воды и значительно снизить содержание побочных продуктов обеззараживания – хлорорганических соединений, хлорит-анионов и других.

В литературе приведены противоречивые данные относительно совместного обеззараживания воды хлором и диоксидом хлора. По одним данным [1], присутствие гипохлорит-ионов (ClO^-) содействует распаду диоксида хлора при умеренно щелочном значении рН. Другие авторы считают, что хлорноватистая кислота (HClO) может окислять хлориты до хлоратов [2]. Известно, что совместное применение хлора и диоксида хлора используется при обеззараживании питьевой воды для уменьшения образования хлоритов, ТГМ, а также для сокращения затрат реагентов [68, раздел 1.1].

Как известно, природная вода после преокисления ДОХ может содержать хлорит-, гипохлорит-, хлорид-, хлорат- и перхлорат-ионы [2, 3, 68, раздел 1.1]. Диоксид хлора, окисляя компоненты воды, восстанавливается по таким основным реакциям



В результате вода после обработки избытком диоксида хлора представляет собой сложную полиоксидантную систему, которая содержит преимущественно ClO_2 , ClO_2^- , ClO^- , а также, по данным литературы, в значительно меньших концентрациях ClO_3^- , ClO_4^- , которые могут образоваться вследствие реакций диспропорционирования ClO_2 [4].

Кроме этого, в зависимости от значения рН, вода, обработанная ДОХ, может содержать кислоты, которые отвечают растворенным в воде анионам - HClO , HClO_2 , HClO_3 и HClO_4 , которые являются слабыми кислотами, но сильными окислителями. Итак, потенциально между этими окислителями возможно сложное перекрестное взаимодействие с образованием через определенное время стойких соединений хлора.

На рис. 2.1.1 представлена зависимость концентраций образовавшихся хлорит-, гипохлорит-ионов и остаточного ДОХ от дозы введенного в природную воду ДОХ через 30 мин. контакта.

Из рис. 2.1.1 видно, что концентрация гипохлорит-иона в воде пропорционально возрастает с увеличением дозы диоксида хлора. В то же время, концентрация хлорит-ионов пропорционально увеличивается до определенного максимального значения, после чего при увеличении дозы ДОХ уровень хлоритов уменьшается и практически равен нулю при дозе ДОХ 5 мг/л.

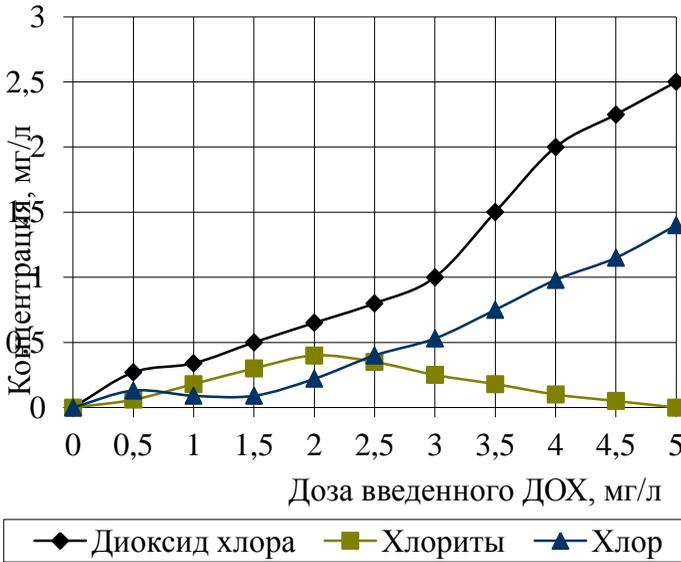


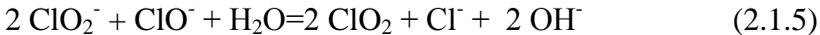
Рис. 2.1.1 Зависимость остаточных концентраций окислителей от введенной дозы диоксида хлора через 30 мин. контакта.

Максимальная концентрация хлоритов на уровне 0,4 мг/л образовалась при обработке дозой ДОХ, которая отвечает значению ДОХ-поглощения природной водой за 30 мин. контакта — 2 мг/л (рис. 2.1.2).

По данным [2-4, 68, раздел 1.1], хлорноватистая кислота может окислять хлориты до хлоратов:



Гипохлорит-анион, который имеет более высокий окислительный потенциал в нейтральной среде (0,90 В) в сравнении с хлоритом-анионом (0,78 В) [6], может окислять хлорит-анион до диоксида хлора:



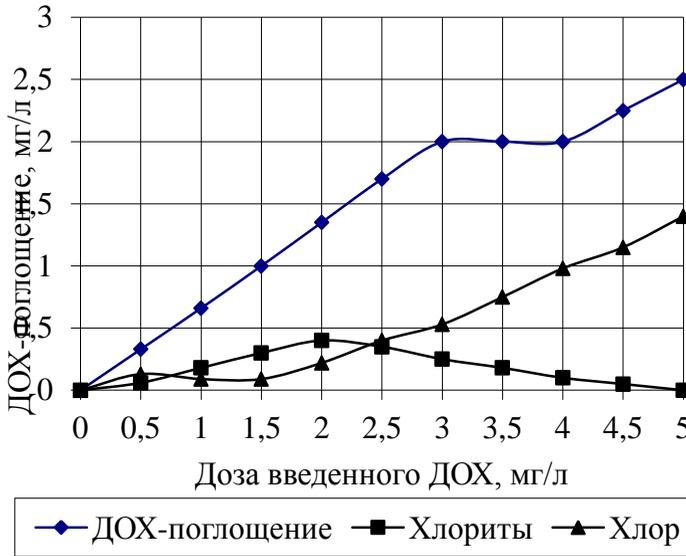


Рис. 2.1.2. Кривая ClO_2 -поглощения речной водой и зависимости концентраций хлорит- и гипохлорит- ионов от введенной дозы диоксида хлора.

Снижение концентрации хлоритов (рис. 2.1.1, 2.1.2), по мнению автора [7 - 9], связано с тем, что при определенном соотношении окислителей протекают следующие окислительно-восстановительные реакции (ОВР):



Концентрации окислителей меняются со временем, даже, когда они не тратятся на окисление компонентов воды и хранятся в затемненном месте в герметически закрытой посуде.

На рис. 2.1.3 представлены концентрации окислителей через 14 суток после введения ДОХ в воду при хранении в затемненном месте и герметически закрытой посуде (на рис. 2.1.1 представлены их концентрации через 30 мин. после введения ДОХ). Концентрации хлоритов, которые образовались через 14 суток, отвечает остаточной концентрации ДОХ через 30 мин., а остаточные концентрации ДОХ - эквивалентным концентрациям хлоритов через 30 мин., при этом концентрация гипохлорита уменьшилась \approx в 2 раза.

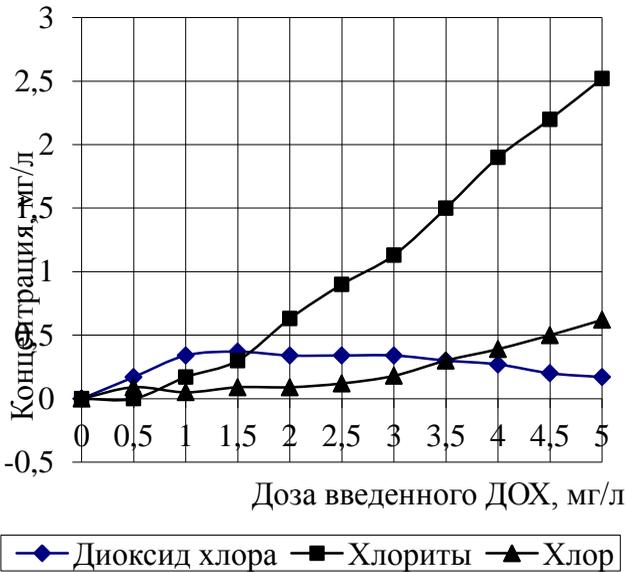


Рис. 2.1.3. Зависимость остаточных концентраций окислителей от введенной дозы ДОХ через 14 суток после обработки речной воды.

Можно считать, что через 14 суток установилось равновесие между концентрациями окислителей. В

модельных растворах, начиная с опытов, где были введены дозы ДОХ 2 мг/л и выше, концентрации хлоритов значительно превышали концентрации ДОХ и гипохлорит-аниона. То есть, реакция (2.1.6) не протекает. Для такого преобразования, по мнению автора [7 - 9], необходим избыток гипохлорит-аниона по сравнению со стехиометрическим соотношением.

Если составить уравнения (2.1.2) и (2.1.3), получаем уравнение (2.1.8):



По мнению автора [7 - 9], ход реакции (2.1.8) возможен в обратном направлении, то есть в воде, которая содержит хлорит- и гипохлорит-ионы, образуется диоксид хлора, то есть реакция (2.1.5). Скорость этой реакции и степень преобразования будут зависеть от дозы гипохлорит-ион или соотношения концентраций хлорит- и гипохлорит-ионов.

Для экспериментального подтверждения возможности хода реакции (2.1.8) в обратном направлении проведена серия лабораторных экспериментов на модельных водных растворах хлорита натрия для установления оптимального соотношения $n(\text{ClO}_2^-): n(\text{ClO}^-)$.

К модельному раствору хлорита натрия с концентрацией 0,5 мг/л, который приготовлен из очищенной питьевой воды (хлорпоглощаемость которой практически равна 0) и стандартного раствора хлорита натрия, добавляли растворы гипохлорита натрия для создания концентраций гипохлорит-аниона от 0,5 до 5 мг/л. Через 30 мин. контакта растворы анализировали на содержание окислителей. Результаты представлены на рис. 2.1.4.

Рис. 2.1.4 иллюстрирует, что хлорит-анион окисляется до диоксида хлора гипохлорит-анионом, полное преобразование происходит в водных растворах, к которым введена доза гипохлорит-аниона ≥ 1 мг/л через 30 мин.

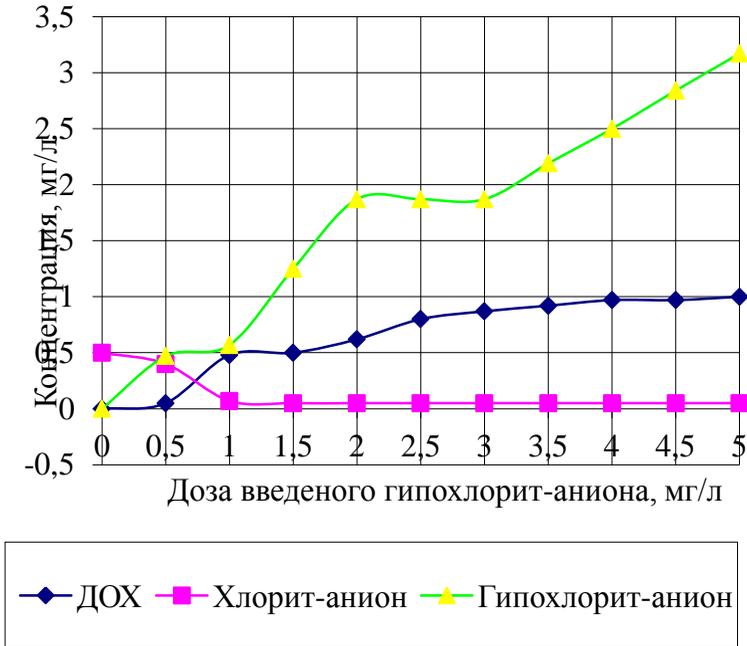
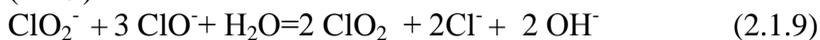


Рис. 2.1.4. Зависимость остаточных концентраций окислителей при обработке очищенной воды с концентрацией ClO_2^- 0,5 мг/л от введенной дозы гипохлорит-аниона через 30 мин. контакту.

На рис. 2.1.4 наблюдается 2 отрезка, параллельных оси X, на кривой зависимости остаточной концентрации гипохлорит-аниона от введенной дозы гипохлорит-аниона.

Первый отрезок - в пределах введенных концентраций гипохлорита 0,5-1,0 мг/л (14,08-28,17 мкмоль/л); при таком молярном соотношении $n(\text{ClO}_2^-) : n(\text{ClO}^-) = 1:1,9-3,8$ хлорпоглощаемость связана с ходом реакции (2.1.5), дальнейшее увеличение дозы введенного гипохлорит-аниона от 1,0 до 2,0 мг/л (28,17-56,34 мкмоль/л) пропорционально вызывает увеличение концентрации остаточного активного хлора.

Второй отрезок - в пределах введенных доз гипохлорита 2,0-3,0 мг/л (56,34 – 84,51 мкмоль/л); при таком соотношении концентраций окислителей хлорпоглощаемость может быть связана с ходом реакции (2.1.9):



Уравнение реакции (2.1.9) выражает суммарно процессы, которые протекают в воде, где значительный избыток гипохлорит-аниона по сравнению с хлорит-анионом. Возможен ход реакции диспропорционирования гипохлорит-аниона:



Параллельно протекает реакция



Суммарно уравнение реакций (2.1.5) и (2.1.10) дает уравнение (2.1.9).

Итак, как видно из рис. 2.1.4, если к модельному раствору с концентрацией хлорит-аниона, добавлять растворы гипохлорит-аниона, происходит окисление хлорит-аниона до диоксида хлора по реакциям (4.5), (4.9) в зависимости от соотношения $n(\text{ClO}_2^-) : n(\text{ClO}^-)$.

Через сутки (рис. 2.1.5) концентрации окислителей снижаются вследствие хода реакций диспропорционирования, перекрестных окислительно-восстановительных реакций с образованием хлорид- и хлорат-анионов.

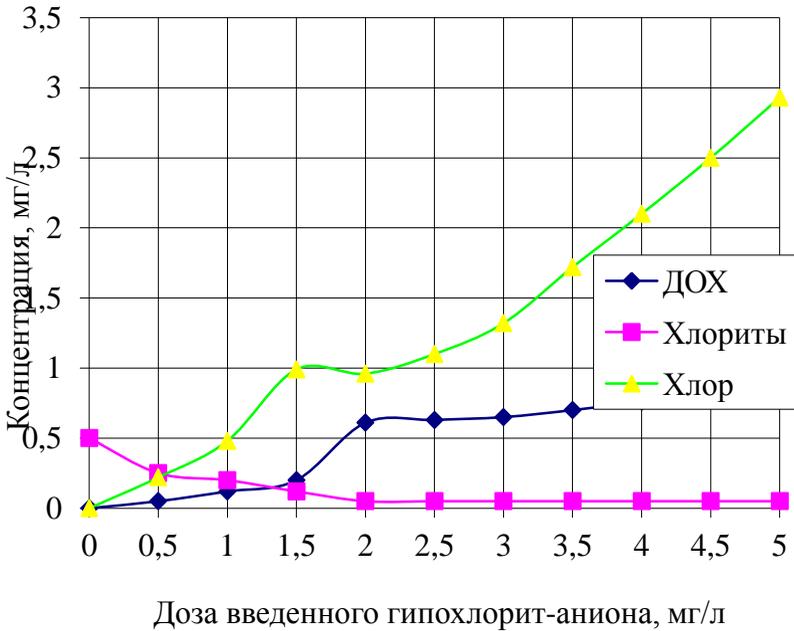


Рис. 2.1.5. Зависимость концентраций окислителей при обработке очищенной воды с концентрацией ClO_2 0,5 мг/л от введенной дозы ClO^- через 24 часа контакта.

2.1.2 Исследования кинетики реакции взаимодействия хлорит-аниона и гипохлорит-аниона при разных молярных соотношениях.

В речную воду после предокисления диоксидом хлора с содержанием остаточных концентраций хлорит-аниона 0,84 мг/л (12,4 мкмоль/л) и свободного хлора 0,27 мг/л (7,6 мкмоль/л) вносили рассчитанный объем раствора гипохлорита натрия для достижения определенных молярных соотношений $n\text{ClO}_2^- : n\text{ClO}^-$. Через каждый час

определяли концентрации остаточных концентраций окислителей.

Исследованы следующие молярные соотношения $n\text{ClO}_2^- : n\text{ClO}^- = 1:1,6; 1:1,9; 1:2,6$. Полученные результаты представлены на рис. 2.1.6-2.1.8 в виде кинетических кривых.

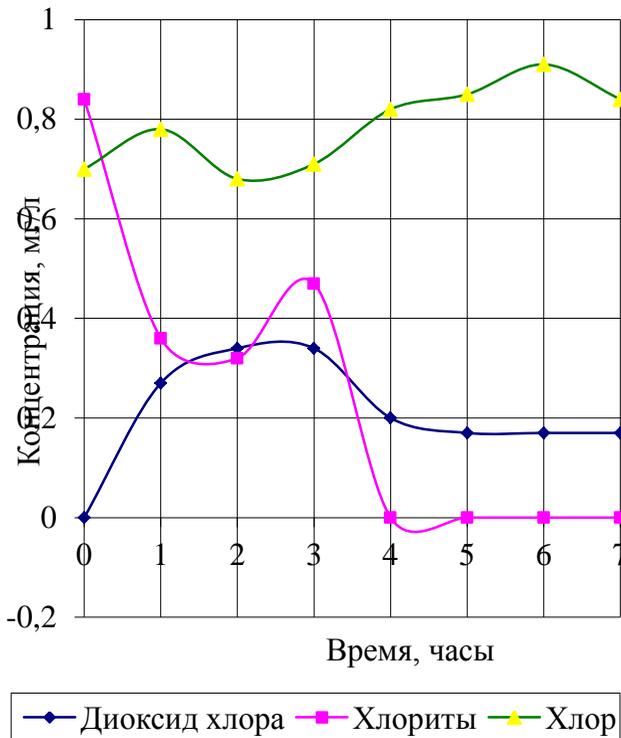


Рис. 2.1.6. Кинетические кривые реакции взаимодействия хлорит-аниона и гипохлорит-аниона при молярном соотношении $n\text{ClO}_2^- : n\text{ClO}^- 1:1,6$

Как видно из представленных кинетических кривых, если к воде, которая содержит остаточную концентрацию хлорит-аниона, добавить гипохлорит-анион, то в воде появляется диоксид хлора. То есть гипохлорит-анион, который имеет более высокий окислительный потенциал в нейтральной среде (0,90 В) в сравнении с хлорит-анионом (0,78 В), окисляет хлорит-анион до диоксида хлора [6].

По мнению автора [7 - 9], протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:

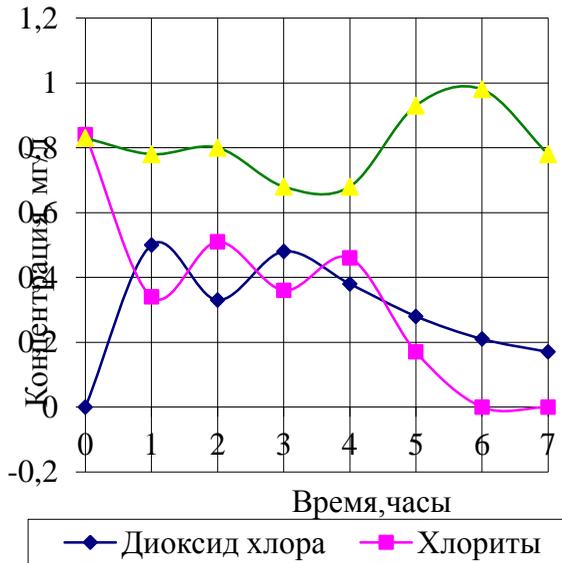
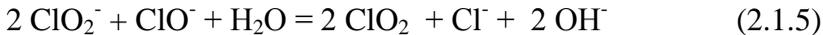


Рис. 2.1.7. Кинетические кривые реакции взаимодействия хлорит-аниона и гипохлорит-аниона при молярном соотношении n (хлорита-аниона): n (гипохлорит-аниона) – 1:1,9.

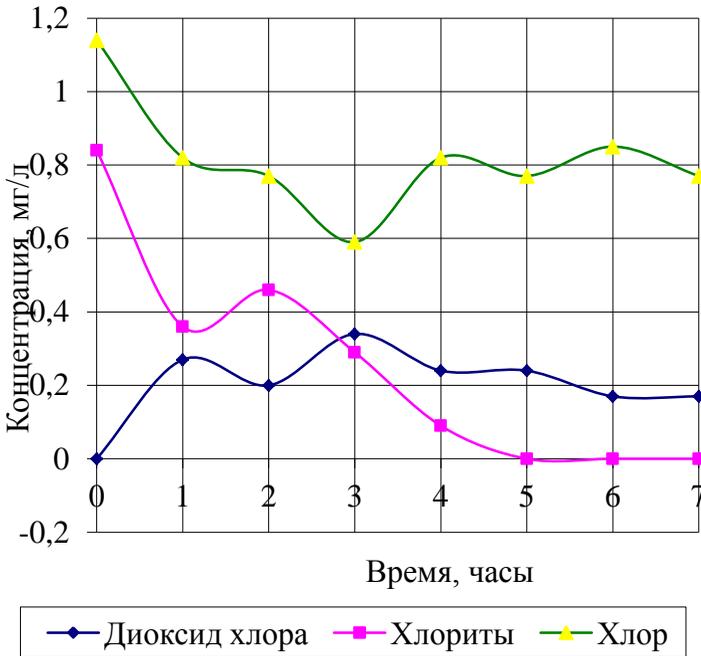


Рис. 2.1.8. Кинетические кривые реакции взаимодействия хлорит-аниона и гипохлорит-аниона при молярном соотношении $n\text{ClO}_2^- : n\text{ClO}^- = 1 : 2,6$.

Данные, представленные на рис. 2.1.6-2.1.8, свидетельствуют о том, что вода, которая содержит диоксид хлора, хлорит-анион, гипохлорит-анион, представляет собой буферную полиоксидантную окислительно-восстановительную систему. Диоксид хлора, окисляя компоненты воды, восстанавливается до хлорит-аниона, гипохлорит-анион окисляет его снова до диоксида хлора и т.д., то есть имеют место автоколебательные параллельные затихающие окислительно-восстановительные реакции, благодаря которым в воде

поддерживается длительное время определенной концентрация диоксида хлора. По мнению автора, ходом этих реакций объясняется продолжительный пролонгированный эффект диоксида хлора, который обеспечивает микробиологическое качество воды в водоразводящих системах и предотвращает образование биопленок.

2.1.3 Последовательное комбинированное применение хлора или гипохлорита натрия и диоксида хлора для обеззараживания воды

Цель этого этапа исследования – оценка влияния диоксида хлора на качество хлорированной питьевой воды.

Проведено 2 серии экспериментов по влиянию диоксида хлора на концентрацию ТГМ и образование хлорит-аниона при обработке хлорированной воды из водораспределительной сети диоксидом хлора.

Получены следующие результаты обработки водопроводной воды, которая содержала: остаточный свободный хлор - $0,75 \pm 0,01$ мг/л, хлороформ – $93,0 \pm 2,9$ мкг/л, тетрахлоруглерод - $0,73 \pm 0,03$ мкг/л, трихлорэтилен – $83,0 \pm 2,6$ мкг/л различными дозами ДОХ - 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л (серия 1).

Через 1-2 часа и 5 суток методом газовой хроматографии определяли концентрации таких ТГМ, как хлороформ, тетрахлоруглерод, трихлорэтилен. Вычисляли изменение концентраций ТГМ за 1-2 часа и за 5 суток ΔC , выраженную в мг/л и относительную – выраженную в %.

Установлено, что концентрации хлороформа и трихлорэтилена снижались при обработке ДОХ водопроводной воды как за 1-2 часа, так и за 5 суток. Концентрация тетрахлоруглерода, наоборот, увеличивалась за это время (рис. 2.1.9- 2.1.10).

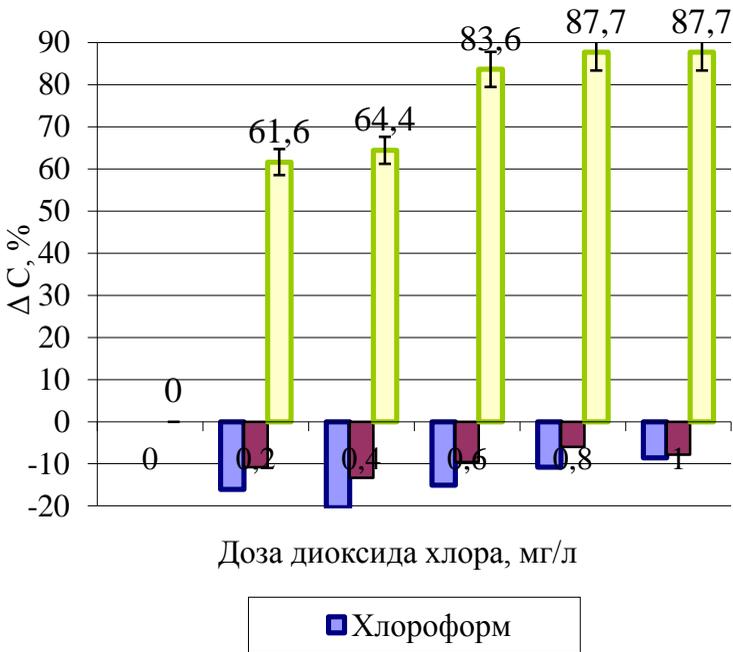


Рис. 2.1.9 Зависимость изменения концентраций хлороформа, трихлорэтилена и тетрахлоруглерода в хлорированной воде от дозы диоксида хлора через 1-2 часа

Такие изменения концентраций статистически достоверные для хлороформа и тетрахлоруглерода, так как превышают допустимые методикой отклонения: для хлороформа $\delta = 6,2 \%$; для тетрахлоруглерода $\delta = 8,8 \%$. Следует отметить, что для трихлорэтилена изменения концентраций как за 1-2 часа, так и за 5 суток статистически недостоверные, так как не превышают допустимое методикой отклонения $\delta = 10,2 \%$. Такие изменения имеют характер тенденции.

Установлено, что при обработке водопроводной воды различными дозами ДОХ - 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л с концентрацией остаточного активного хлора $1,07 \pm 0,02$

мг/л уровни хлороформа составляют $49,5 \pm 1,5$ мкг/л, трихлорэтилена $95,0 \pm 4,8$ мкг/л, тетрахлоруглерод отсутствовал. Остаточные концентрации окислителей и концентрации ТГМ определяли через 0,5 и 24 ч. (серия 2).

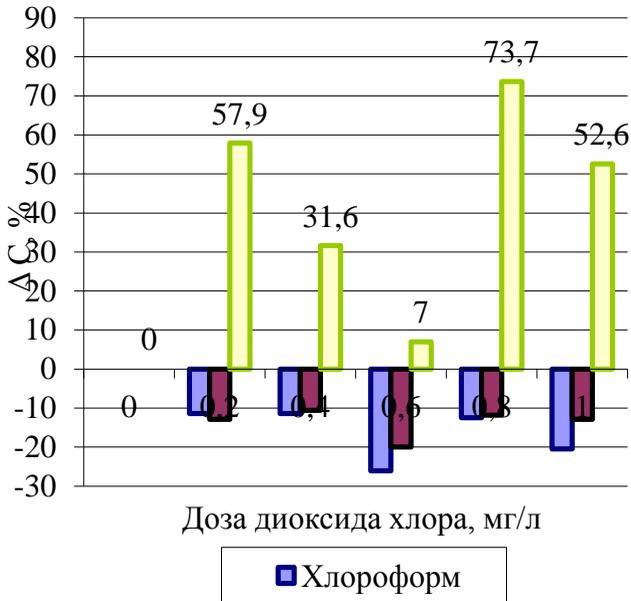


Рис. 2.1.10. Зависимость изменения концентрации хлороформа, трихлорэтилена и тетрахлоруглерода в хлорированной воде от дозы диоксида хлора через 5 суток

Полученные результаты сравнивали с контролем (водопроводная вода без обработки ДОХ).

Следует отметить, что тетрахлоруглерод в условиях этого эксперимента не образовывался, его концентрация оставалась постоянной $< 0,1$ мкг/л.

Статистически достоверно изменилась концентрация хлороформа через 0,5 ч. при всех дозах

диоксида хлора (рис. 2.1.11). Для трихлорэтилена выявлена тенденция к снижению концентрации, статистически достоверное изменение оказалось только при дозе ДОХ 0,2 мг/л (рис. 2.1.11).

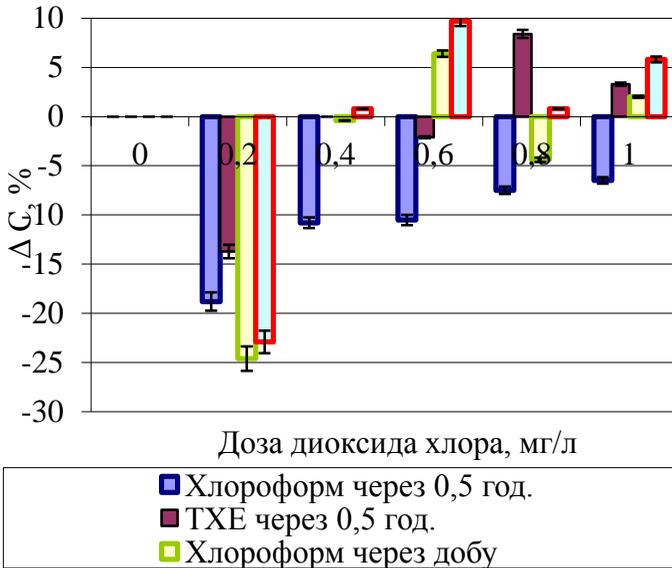


Рис. 2.1.11 Зависимость изменения концентраций хлороформа и трихлорэтилена в хлорированной воде от дозы диоксида хлора через 0,5 часа и времени после обработки диоксидом хлора

Следует подчеркнуть отсутствие четкой пропорциональной зависимости (серия 1) между изменениями концентраций хлороформа и трихлорэтилена и введенной дозой диоксида хлора (рис. 2.1.10, 2.1.11). Максимальное снижение концентрации хлороформа выявлено на 20,4 % через 1-2 часа при дозе ДОХ 0,4 мг/л; на 26,1 % через 5 суток при дозе ДОХ 0,6 мг/л. Для тетрахлоруглерода в отличие от хлороформа и

трихлорэтилена, выявлена такая зависимость: с увеличением дозы ДОХ – концентрация CCl_4 увеличивается через 1-2 часа.

Это является свидетельством того, что снижение концентрации хлороформа и увеличение концентрации тетрахлоруглерода происходят по различным реакциям.

Результаты, полученные при проведении опытов серии 2, подтверждают это, поскольку в образцах хлорированной воды, обработанной диоксидом хлора, не выявлен тетрахлоруглерод, который отсутствовал в исходной воде, в отличие от опытов серии 1. В то же время зафиксировано статистически достоверное снижение концентраций хлороформа при всех дозах ДОХ (ΔC_{CHCl_3} , % > 6,2 %) и трихлорэтилена ($\Delta C_{C_2HCl_3} = 22,9$ %), что превышает допустимые методикой отклонения $\delta = 10,2$ %) при минимальной дозе ДОХ 0,2 мг/л.

Для изменения концентрации хлороформа выявлена зависимость: с увеличением дозы ДОХ – ΔC_{CHCl_3} , % уменьшается через 1-2 часа, а для трихлорэтилена оказывается даже тенденция к увеличению концентрации. Возможно, имеет значение соотношение концентраций ТГМ, хлора и ДОХ или другие не выявленные факторы.

Таким образом, если хлорированную воду, которая одновременно содержит свободный хлор, хлороформ, трихлорэтилен, тетрахлоруглерод обрабатывать диоксидом хлора, возможная окислительная деструкция хлороформа, трихлорэтилена и образование тетрахлоруглерода.

По мнению автора [7 - 9], один из возможных механизмов этого процесса – свободнорадикальный, который состоит из следующих стадий:

1. Молекула диоксида хлора является радикалом, который реагирует с молекулой хлороформа с отрывом атома водорода и образованием относительно стабильного радикала трихлоруглерода и хлорноватой кислоты:



2. Радикал трихлоруглерода реагирует с водой с образованием формальдегида и хлора, в т.ч. атомарного по суммарному уравнению:



3. Атом хлора может реагировать с радикалом трихлоруглерода с образованием тетрахлоруглерода (реакция рекомбинации):



Разумеется, возможно протекание других реакций по свободнорадикальному механизму с образованием хлорорганических соединений, которые не идентифицированы.

Следует отметить, что в присутствии свободного хлора в питьевой воде при обработке ее диоксидом хлора хлорит-анионы не образуются.

Изменения концентраций окислителей со временем представлены на рис. 2.1.12. Этот рисунок наглядно иллюстрирует, что в присутствии в воде диоксида хлора и хлора, уменьшение концентрации последнего со временем является более значительным по сравнению с ДОХ, несмотря на то, что ДОХ является более сильным окислителем, чем хлор. По мнению автора [7 - 9], это является подтверждением хода автоколебательных параллельных затихающих окислительно – восстановительных реакций: диоксид хлора, окисляя компоненты воды, восстанавливается до хлорит-аниона, а хлор окисляет его до диоксида хлора.

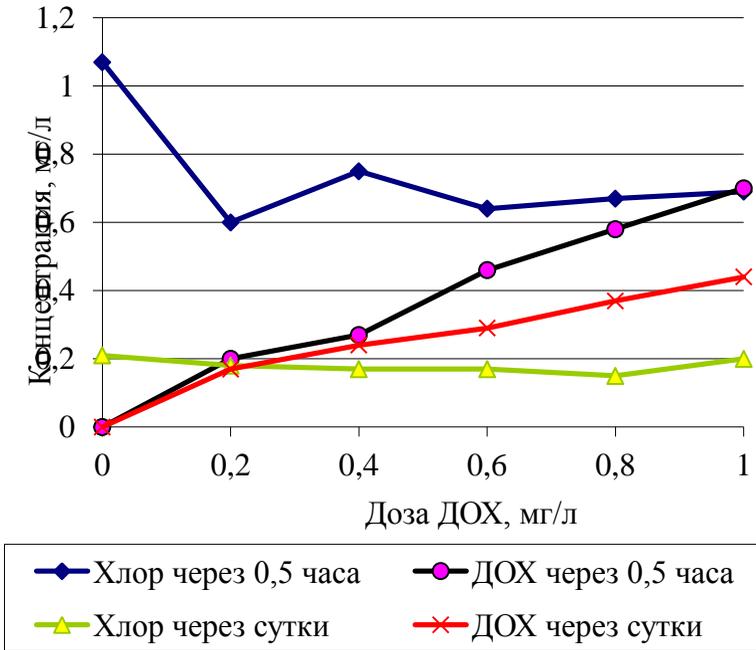


Рис. 2.1.12 Зависимость остаточных концентраций окислителей в хлорированной воде от введенной дозы диоксида хлора через 0,5 часа и времени после обработки ДОХ.

2.1.4 Обоснование оптимального соотношения диоксида хлора и гипохлорита натрия при одновременном введении для обеззараживания воды

Цель данного фрагмента исследования - определение оптимального соотношения окислителей при одновременном введении в воду для обеззараживания, а именно для определения уровней побочных продуктов

(ТГМ и хлоритов-ионов) и максимального бактерицидного действия.

Проведена серия опытов по обеззараживанию природной воды комбинированным действием диоксида хлора и гипохлорита натрия при одновременном введении их в природную воду. Изучали следующие молярные соотношения в пределах постоянных суммарных концентраций окислителей 0,007 и 0,015 ммоль/л:

- при суммарной концентрации 0,007 ммоль/л – $n\text{ClO}_2$: $n\text{ClO}^-$ = 1:1 (0,24 мг/л ClO_2 + 0,12 мг/л ClO^-); 2:1 (0,31 мг/л ClO_2 + 0,08 мг/л ClO^-); 1:2 (0,16 мг/л + 0,16 мг/л ClO^-);
- при суммарной концентрации 0,015 ммоль/л – $n\text{ClO}_2$: $n\text{ClO}^-$ = 1:1 (0,50 мг/л ClO_2 + 0,27 мг/л ClO^-); 2:1 (0,67 мг/л ClO_2 + 0,18 мг/л ClO^-); 1:2 (0,34 мг/л ClO_2 + 0,35 мг/л ClO^-).

Выход хлоритов вычисляли относительно введенной дозы диоксида хлора. В качестве контроля были проведены опыты по обеззараживанию природной воды только диоксидом хлора или только гипохлоритом натрия в эквимольных концентрациях.

Обобщенные результаты исследований по обработке природной воды комбинированным действием диоксида хлора и хлора при одновременном введении в разных молярных соотношениях представлены в табл. 2.3.1.

Установлено, что окислители и их комбинации можно разместить в следующие ряды:

- по росту обеззараживающего эффекта - гипохлорит натрия → ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) → ДОХ : гипохлорит натрия (2:1) → ДОХ : гипохлорит натрия (1:1) → ДОХ;
- по росту уровня образования хлорит-аниона - гипохлорит натрия → ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) → ДОХ : гипохлорит натрия (1:1) → ДОХ : гипохлорит натрия (2:1) → ДОХ;

Таблица 2.1.1

Обобщенные результаты исследований по обработке природной воды комбинированным действием диоксида хлора и хлора при одновременном введении в разных молярных соотношениях

Окислители и их молярные соотношения	Степень инактивации БГКП, %	Выход хлорит-аниона, %	$\Delta C_{\text{хлороформа}}$, мкг/л
Суммарная концентрация 0,007 ммоль/л			
ДОХ	88,97	42,6	-0,07
Гипохлорит натрия	73,11	0	+4,63
ДОХ : гипохлорит натрия (1:1)	83,94	33,3	+0,03
ДОХ : гипохлорит натрия (2:1)	80,67	35,5	+1,33
ДОХ : гипохлорит натрия (1:2)	76,45	0	+2,23
Суммарная концентрация 0,015 ммоль/л			
ДОХ	93,58	46,0	-0,05
Гипохлорит натрия	79,14	0	+7,2
ДОХ : гипохлорит натрия (1:1)	90,15	22,0	+3,6
ДОХ : гипохлорит натрия (2:1)	87,95	40,3	+3,0
ДОХ : гипохлорит натрия (1:2)	86,36	0	+3,8

- по росту уровня образования ТГМ – ДОХ → ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) → ДОХ : гипохлорит натрия (2:1) → ДОХ : гипохлорит натрия (1:1) → ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) → гипохлорит натрия.

Следует отметить следующие результаты: при молярном соотношении ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) хлорит-анионы не образуются, что подтверждает протекание реакции между хлорит- и гипохлорит-анионом с образованием ДОХ; степени инактивации БГКП при исследованных молярных соотношениях окислителей близкие между собой, но при молярном соотношении ДОХ : гипохлорит натрия (1:1) обеззараживающее действие практически отвечает действию диоксида хлора, взятому в молярной концентрации, которая эквивалентна суммарной концентрации диоксида хлора и гипохлорита натрия (по активному хлору).

Выводы

1. Экспериментально установлено, что гипохлорит натрия (или хлорная вода) окисляют хлорит-анион до диоксида хлора. Скорость этой реакции и степень преобразования зависят от концентраций этих окислителей и их соотношения. Избыток гипохлорита натрия ускоряет этот процесс. При соотношении концентраций этих анионов $\text{ClO}_2^- : \text{ClO}^- = 0,5 \text{ мг/л} : 1,0 \text{ мг/л}$ (и больше) уже через 30 мин. контакта хлорит-анион в воде не определяется, а определенная концентрация диоксида хлора поддерживается продолжительное время.

2. Вода, которая обработана избытком диоксида хлора, представляет собой буферную полиоксидантную окислительно-восстановительную систему, в которой протекают автоколебательные параллельные затихающие окислительно – восстановительные реакции. Диоксид хлора, окисляя компоненты воды, восстанавливается до хлорит-аниона, гипохлорит-анион окисляет его опять до диоксида хлора и т.д. Благодаря этому в воде поддерживается длительное время определенная концентрация диоксида хлора, которая обеспечивает продолжительный пролонгированный эффект в

водораспределительных системах, предотвращает образование биопленок.

3. При последовательном комбинированном применении хлора и диоксида хлора протекают реакции окислительной деструкции хлороформа с образованием тетрахлоруглерода по свободнорадикальному механизму. Выявлены статистически достоверное снижение концентрации хлороформа и увеличение концентрации тетрахлоруглерода; тенденция к снижению концентрации трихлорэтилена. При такой последовательности применения окислителей хлорит-анион в воде не выявлен.

4. При одновременном введении диоксида хлора и гипохлорита натрия для обеззараживания воды в пределах постоянной суммарной молярной концентрации этих окислителей оптимальным является молярное соотношение 1:1, обеззараживающее действие практически отвечает действию диоксида хлора, взятому в эквимольной концентрации; при молярном соотношении ДОХ : гипохлорит натрия (1:2) хлорит-анион не образуется [7 - 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Werdehoff K. S., Singer P. C. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products. *J.AWWA*. 1987. V. 79, № 9. P. 107–113.
2. Singer P. C., O'Neil W. K. Technical Note: The Formation of Chlorate From the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution. *J.AWWA*. 1987. V. 79, № 11. P. 75–76.
3. Noach M. G., Doerr R. L. Reactions of Cl₂, ClO₂ and mixtures thereof with humic acid. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* (Edited by Jolley R. L.). 1980. V. 2. P. 49–58.

4. Lykins B. W., Griese M. H. Using chlorine dioxide for trihalomethane control. *J.AWWA*. 1986. V. 78, № 6. P. 88–93.
5. Oehler K.E., Köhler A., Schüttler A. Formation of chlorite during raw water treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorite of water treatment. *Water Supply*. 1986. V. 4, № 3. P. 127–139.
6. Петренко Н. Ф., Мокиенко А. В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. Одесса: Изд-во “Optimum”, 2005. 486 с.
7. Петренко Н. Ф. Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води: дис. ... д. б. н: 14.02.01 / Н.Ф. Петренко; ДУ „Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва Академії медичних наук України”. К., 2012. 396 с.
8. Комбіноване послідовне застосування хлору та діоксиду хлору для знезараження питної води. Н. Ф. Петренко и др. *Актуальні проблеми транспортної медицини: навколишнє середовище; професійне здоров'я; патологія*. 2012. № 2 (28). С. 27–30.
9. Петренко Н.Ф. Экспериментальные исследования кинетических особенностей поведения диоксида хлора и хлорит-аниона в воде. Экология городов и рекреационных зон : междунар. науч.-практ. конф. : Сб. материалов. Одесса: Астропринт. 1998. С. 268–271.

2.2 Натурные исследования по комбинированному применению диоксида хлора и хлора для обеззараживания воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (на примере отдельных водопроводных станций Украины)

Комбинированное применение окислителей привлекательно тем, что на ВОС по подготовке воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения применяются два окислителя, например, диоксид хлора и хлор-газ, диоксид хлора и гипохлорит натрия. На ВОС остаются хлор или гипохлорит натрия, которые можно применять последовательно на различных стадиях технологического процесса, например, первичное окисление (обеззараживание) диоксидом хлора – постобеззараживание – гипохлоритом натрия или хлором или наоборот. Возможно комбинированное (одновременное) введение этих окислителей в воду на различных стадиях технологического процесса подготовки питьевой воды.

Исходя из результатов лабораторных исследований, которые представлены в предыдущем разделе, проведены исследования на образцах природной воды с последовательным комбинированным применением диоксида хлора и хлора для обеззараживания питьевой воды на следующих предприятиях, которые вырабатывают воду централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения:

- Водопровод ДКП «Запорожский водоканал» (ДВС-2), г. Запорожье;
- Водопровод ДКП «Энерговодоканал», г. Желтые Воды Днепропетровской обл.;

- Водопровод КП «Кременчугводоканал», г. Кременчуг Полтавской обл.;
- ДП «Приднепровская железная дорога» (ОС Нд-Узел БМЕУ 5), г. Днепропетровск;
- Водопровод ДКП «Севастопольский городской водоканал» (гидроузел № 3), г. Севастополь АР Крым.

Необходимость внедрения эффективного обеззараживания на этих предприятиях обосновано в работах [7, 2.1; 1-5].

Изучали следующие схемы введения окислителей в технологический процесс подготовки питьевой воды:

- 1) предокисления хлором, постобеззараживание хлором (контроль, существующие схемы обеззараживания);
- 2) предокисления диоксидом хлора, постобеззараживание диоксидом хлора;
- 3) предокисления хлором, постобеззараживание диоксидом хлора;
- 4) предокисления диоксидом хлора, постобеззараживание хлором;
- 5) без предокисления, постобеззараживание диоксидом хлора.

Сравнивали качество питьевой воды, которая подготовлена по вышеуказанным схемам введения окислителей, в том числе по следующим показателям: образование ТГМ, хлорит-анион, бактерицидное действие, токсичность и мутагенная активность воды.

Как известно, интегральной оценкой химического и микробного загрязнения природной воды при обеззараживании хлором является хлорпоглощаемость.

На основании исследований считают, что доза хлора оптимальная, если через 30 мин. контакта остаточный хлор определяется в концентрации 0,3—0,5 мг/л (при наличии его в виде свободного хлора: HClO или ClO^-) или после 1-часового контакта его концентрация составляет 0,8-1,2 мг/л (при наличии его в виде связанного хлора: NH_2Cl , NHCl_2). Соответствующие указания содержит действующий нормативный документ [6].

Сравнительное изучение хлорпоглощаемости воды и бактерицидного эффекта показало, что эффективная бактерицидная доза, как правило, должна быть несколько больше количества хлора для инактивации бактерий и на окисление различных химических веществ, которые находятся в воде во взвешенном и растворенном состоянии, то есть эта доза должна соответствовать хлорпоглощаемости плюс некоторое количество избыточного (остаточного) хлора.

Итак, метод обеззараживания воды хлором с подбором доз по хлорпоглощаемости можно определить как обработку воды дозой, которая превышает на некоторую величину хлорпоглощаемость воды [7].

Процессы ClO_2 -поглощаемости природными водами, в отличие от хлорпоглощаемости, изучены недостаточно.

Процесс ClO_2 -поглощаемости природной водой исследовали аналогично хлорпоглощаемости, то есть изучали зависимость остаточной концентрации ClO_2 от введенной дозы этого окислителя за 30 мин. контакта. Особенностью определения ClO_2 -поглощаемости является возможность исследования зависимости концентрации образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов от введенной дозы диоксида хлора за 30 мин. контакта.

2.2.1 Водопровод КП «Водоканал» (ДВС-2) г. Запорожье

Исследовали следующие схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды:

- хлор, коагуляция, фильтрование, хлор (контроль, существующие схемы);
- хлор, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор;
- без предоисления, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора.

Источником питьевого водоснабжения г. Запорожье является р. Днепр, вода которой в пункте водозабора ДВС-2 характеризуется высоким содержанием органических веществ, микробным загрязнением, в том числе вирусами. Обеззараживание воды хлором не обеспечивает инактивацию вирусов и приводит к образованию ТГМ, концентрации которых в питьевой воде превышают ПДК. Таким образом, технология подготовки не обеспечивает качество питьевой воды согласно гигиеническим требованиям.

Программа проведения исследований включала, прежде всего, определение ClO_2 -поглощаемости речной водой и установление зависимости между значениями Cl_2 и ClO_2 -поглощаемости.

Исследования проведены на речной воде, которая была отобрана в сентябре, октябре и ноябре месяцах.

На рис. 2.2.1 приведена кривая ClO_2 -поглощаемости речной водой за 30 мин. (в ноябре) и зависимости

концентрации образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов от введенной дозы ДОХ. Среднегодовое значение хлорпоглощаемости речной воды составляет 4-5 мг/л.

В ноябре ClO_2 -поглощаемость имела значение $2,0 \pm 0,3$ мг/л. Следует отметить, что максимальная концентрация хлоритов 0,80 мг/л образовалась на протяжении 30 мин. в речной воде при введенной дозе ДОХ 2 мг/л (выход хлоритов 40 % в расчете на введенный ДОХ).

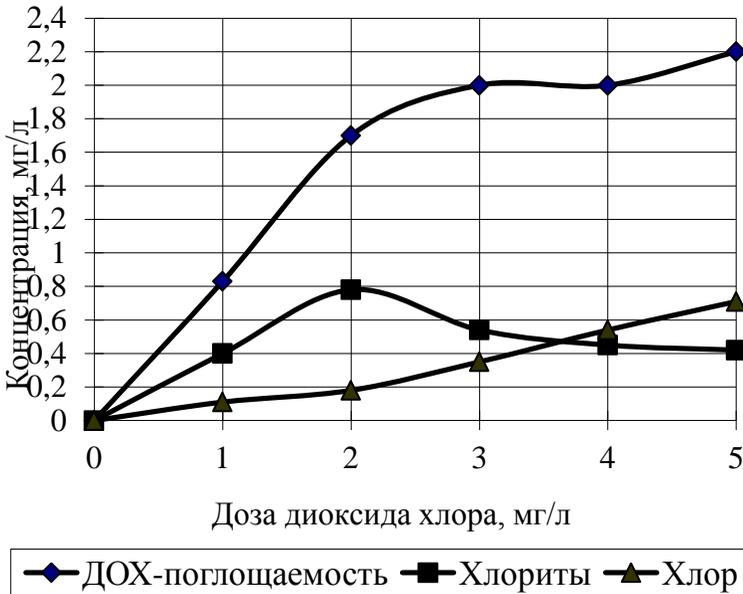
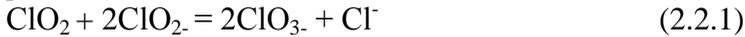


Рис. 2.2.1. Кривая ClO_2 -поглощаемости речной воды, зависимость концентрации образованных хлоритов и свободного хлора от введенной дозы диоксида хлора.

Таким образом, максимальная концентрация хлоритов образуется при введении в воду ДОХ в дозе,

которая равна значению ClO_2 -поглощаемости. Как видно из рис. 2.2.1, при обработке воды концентрацией DOX , которая превышает значение ClO_2 -поглощаемости воды, концентрация хлоритов снижается.

По мнению автора [7, 2.1.], это связано с тем, что избыток диоксида хлора реагирует с хлоритом-анионом с образованием хлорат-, гипохлорит- и хлорид-анионов по реакциям:



Соотношение хлорпоглощаемости и ClO_2 -поглощаемости равно $5,0 \text{ мг/л} : 2,0 \text{ мг/л} = 2,5$; или $4,50 \text{ мг/л} : 1,72 \text{ мг/л} = 2,65$; среднее значение $2,58 \pm 0,075$. Это соотношение практически равно соотношению молярных масс эквивалентов хлора ($35,45 \text{ мг/ммоль}$) и диоксида хлора ($13,45 \text{ мг/ммоль}$) $= 2,64$.

Молярная масса эквивалента $M_e (\text{ClO}_2) =$ рассчитана для реакции:



где диоксид хлора восстанавливается до хлорид-аниона.

Таким образом, величины Cl_2 -поглощаемости и ClO_2 -поглощаемости, если их выразить как количество вещества эквивалента, практически равны между собой. Так, в данном случае $n(\text{ClO}^-) = 0,141 \text{ ммоль/л}$; $n(\text{ClO}_2^-) = 0,148$. То есть эти величины можно объединить под названием окислительное поглощение воды, которая за 30 мин. контакта при обработке избытком окислителя поглощает определенное количество вещества эквивалента окислителя и не зависит от природы окислителя. Окислительное поглощение является величиной интегральной и характеризует восстановительные свойства воды.

Следует добавить, что в литературе [6, 2.1] приведены эмпирические данные, где окислительная способность диоксида хлора в 2,5 раза выше хлора.

Итак, образование хлорит-аниона, как основного побочного продукта при обеззараживании воды ДОХ, зависит от ClO_2 -поглощаемости воды.

Следующий этап исследования процесса предокисления речной воды диоксидом хлора - установление оптимальной дозы ДОХ на этой стадии.

Исследование предокисления речной воды диоксидом хлора.

Обработка речной воды дозами ДОХ, которые эквивалентны ClO_2 -поглощаемости, приводит к образованию хлоритов, концентрации которых значительно превышают ПДК - 0,2 мг/л. Их необходимо удалять, применяя специальные реагенты, коагулянты или адсорбцию на активированном угле.

Целесообразно исследовать дозы ДОХ, которые ниже значения ClO_2 -поглощаемости, поэтому изучали дозы ДОХ 0,3-2,0 мг/л.

Если рассматривать дозу ДОХ 0,6 мг/л как оптимальную, следует отметить, что после обработки природной воды такой дозой снижаются значения рН – на $0,42 \pm 0,01$; щелочности – на $0,27 \pm 0,03$ ммоль/л; цветности - на 48,9 %; перманганатной окисляемости на 16,8 %; концентрации нитритов до $<0,003$ мг/л; увеличивается концентрация хлоридов на 17,04 %; не образуются ТГМ.

Однако, доза 0,6 мг/л не обеспечивает соответствие качества речной воды по санитарно-микробиологическим показателям нормативам для питьевой воды, отсутствует остаточная концентрация ДОХ, которая необходимая для предупреждения биообрастания фильтров.

Хлориты образуются со средней концентрацией – $0,2 \pm 0,006$ мг/л (выход 33,3 % от введенного ДОХ).

Эффективность обеззараживания воды окислителями в значительной мере зависит от концентрации общего органического углерода (концентрации растворенных органических веществ как преобладающего химического восстановителя в природных водах).

Следует отметить, что эффективность удаления общего органического углерода при предокислении природной воды диоксидом хлора в дозе 0,6 мг/л составляет 2,0 мг/л, что составляет 6,97 %.

Установлено, что минимальной достаточной дозой на стадии предокисления для обеззараживания речной воды до нормативов питьевой воды является доза 1,0 мг/л.

При этом концентрация остаточного диоксида хлора в воде составляет 0,17 мг/л, но концентрация хлоритов - 0,4 мг/л превышает ПДК.

Исследовано влияние стадий технологического процесса водоподготовки - коагуляции и фильтрования на качество речной воды, которая прошла стадию предокисления диоксидом хлора дозами 0,3; 0,6; 0,85 мг/л.

Процесс очистки позволяет снизить значение таких показателей как мутность, цветность, перманганатная окисляемость, концентрации диоксида хлора и хлоритов в природной воде. Концентрация остаточного алюминия в воде после фильтрования при использовании 10 % раствора сульфата алюминия не превышала ПДК (0,5 мг/л). Необходимо отметить следующее: предокисление диоксидом хлора в дозе 0,6 мг/л удаляет общий органический углерод из природной воды на 6,97 %, коагуляция и фильтрования (без предокисления) - на 23,69 %, совместное применение предокисления ДОХ (0,6 мг/л),

коагуляции и фильтрование снижает содержание ООУ на 62,37 %, то есть имеет место синергидный эффект.

Исследование технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора».

Оптимальные дозы ДОХ для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, то есть вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией ДОХ не меньше 0,1 мг/л, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК – 0,2 мг/л.

Исследуя эту схему, на стадии предоокисления вводили дозу ДОХ 0,6 мг/л, на стадии постобеззараживания - 0,5 мг/л.

Установлено, что предоокисление речной воды дозой ДОХ 0,6 мг/л с последующими стадиями коагуляции, фильтрования и постобеззараживания дозой ДОХ 0,5 мг/л приводит к образованию хлоритов со средней концентрацией $0,40 \pm 0,01$ мг/л (выход составляет 36,4 % от введенного ДОХ), вода по санитарно-микробиологическим показателям отвечает нормативам, однако ПО > 4 мгО/л, остаточный диоксид хлора отсутствует ($< 0,05$ мг/л). Содержание общего органического углерода в воде, которая подготовлена по этой схеме, снижается до $3,22 \pm 0,04$ мгС/л, то есть степень удаления составляет 88,78 %.

Таким образом, введенная суммарная доза ДОХ 1,1 мг/л недостаточна для обеспечения микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, а по критерию химической безвредности - избыточная, так как концентрация хлоритов, которые образовались, превышает ПДК. Образование ТГМ при этом не происходит; концентрация тетрахлоруглерода практически

отвечает концентрации этого соединения в речной воде, концентрация хлороформа снизилась на 10,6 %, что подтверждает сделанные ранее выводы относительно окислительной деструкции хлороформа под действием ДОХ.

Исследование технологической схемы «предокисление хлором, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание диоксидом хлора».

Природную воду после предокисления хлором, коагуляции и фильтрования обеззараживали диоксидом хлора.

Определили ClO_2 -поглощаемость очищенной воды после предокисления хлором, коагуляции и фильтрования, которая имела значение $0,65 \pm 0,05$ мг/л, то есть снизилась приблизительно втрое по сравнению с природной водой (от 2 мг/л до 0,65 мг/л) (рис. 2.2.2).

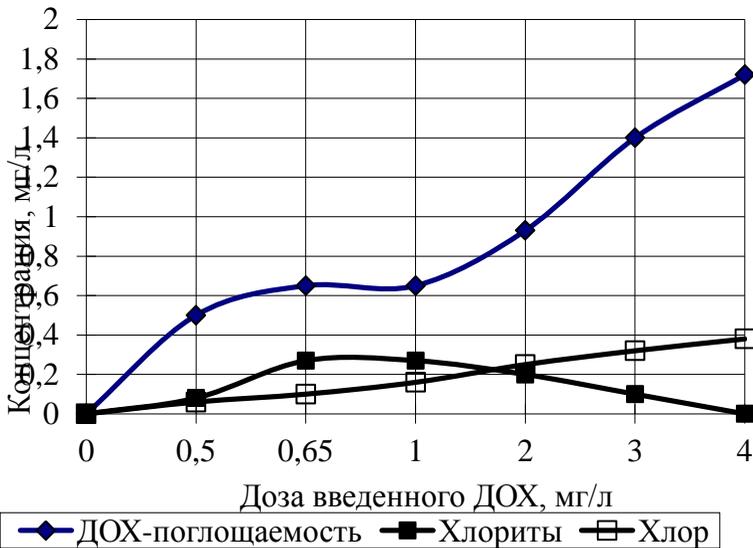


Рис. 2.2.2. Кривая ClO_2 -поглощаемости очищенной воды, зависимость концентрации образовавшихся хлоритов и свободного хлора от введенной дозы ДОХ.

Максимальное значение концентрации хлоритов, которые образовались за 30 мин. при постгобеззараживании ДОХ очищенной воды, составляет 0,27 мг/л. Результаты обработки речной воды по схеме «хлор, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора» свидетельствуют о следующем.

При концентрациях остаточного свободного хлора 0,4-0,5 мг/л концентрации образовавшихся хлоритов значительно ниже. Эта схема может обеспечить микробиологическое качество воды, повысить ее надежность при транспортировке водораспределительными сетями, однако не решает проблему загрязнения питьевой воды хлороформом, тетрахлоруглеродом, которые образуются на стадии преокисления речной воды хлором.

Как уже отмечалось в разделе 2.1, обработка ДОХ хлорированной воды, которая содержит ТГМ и остаточный свободный хлор, приводит к статистически достоверному снижению концентрации хлороформа и увеличению концентрации тетрахлоруглерода.

Исследование технологической схемы «без преокисления речной воды, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание диоксидом хлора».

Получены следующие результаты. Если проводить коагуляцию и фильтрование речной воды без стадии первичного обеззараживания (преокисления), то значение ClO_2 -поглощаемости воды снижается с 2,0 мг/л до 1,4 мг/л (на 30 %) (рис. 2.2.3). Процесс преокисления речной воды хлором или диоксидом хлора способствует удалению ООУ. Следует отметить, что эффективность удаления общего органического углерода с помощью коагуляции, фильтрования (без стадии преокисления) составляет 23, 69 %.

Учитывая, что постобеззараживание питьевой воды высокими дозами ДОХ, которые превышают 0,5 мг/л, не рекомендуется, необходимо повышать эффективность очистки природной воды от органических соединений. Проведены исследования по постобеззараживанию этой воды дозой ДОХ 0,6 мг/л.

Содержание ТГМ в воде, которая обработана по этой схеме, минимально, по сравнению с речной водой концентрация хлороформа снижается в 2,14 раза, тетрахлоруглерода в 3, 5 раза.

Учитывая высокое содержание фитопланктона в речной воде, отсутствие стадии предокисления, такая технологическая схема может привести к значительному обрастанию фильтров водорослями и образованию бактериальных биопленок.

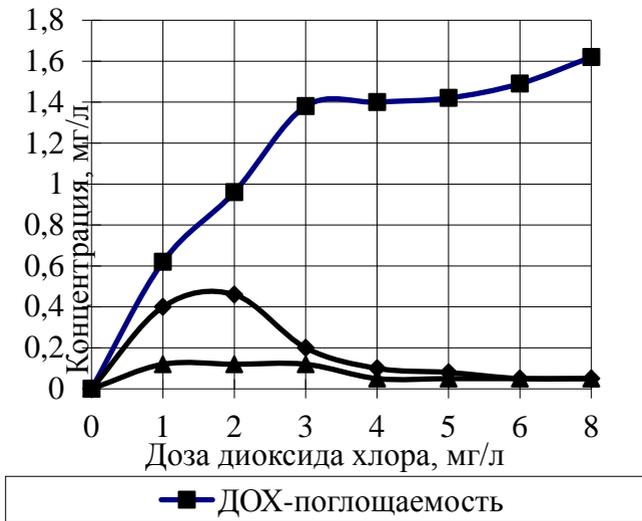


Рис. 2.2.3. Кривая ClO_2 -поглощаемости речной водой после коагуляции и фильтрования, зависимость концентраций образовавшихся хлоритов и свободного хлора от введенной дозы диоксида хлора.

Исследование технологической схемы «предокисления диоксидом хлора, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором»

Установлено, что эта схема введения окислителей в речную воду является наиболее оптимальной.

Хлорпоглощаемость воды после предокисления диоксидом хлора (0,6 мг/л), коагуляции и фильтрования имела значение 1,0-1,5 мг/л через 30 мин.

При введении дозы хлора 1 мг/л для постобеззараживания воды концентрации остаточных окислителей через 30 мин. имели следующие значения: диоксид хлора <0,05 мг/л, хлориты <0,2 мг/л, остаточный свободный хлор 0,5-0,6 мг/л.

Хлорирование воды, которая содержит хлориты, приводит к снижению их концентрации, ведь на стадии предокисления речной воды возможно применение более высоких доз ДОХ до 1 мг/л. По сравнению с речной водой концентрация дихлорэтана в этой воде снижается в 3,4 раза; концентрации хлороформа и тетрахлоруглерода не увеличиваются.

Обобщенные результаты изучения различных комбинаций последовательного применения окислителей (хлора и диоксида хлора) в технологии подготовки питьевой воды на ДВС-2 с целью оптимизации ее качества по показателям химической безвредности представлены в табл. 2.2.1.

Таким образом, в результате исследования схем последовательного комбинированного применения диоксида хлора и хлора в технологическом процессе подготовки питьевой воды установлено следующее:

- «Предокисление речной воды диоксидом хлора, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание диоксидом хлора» - вследствие высокой ClO_2 -

поглощаемости природной воды приводит к образованию в питьевой воде концентрации хлоритов, которые превышают ПДК.

- «Предокисление речной воды хлором, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание диоксидом хлора» - не устраняют образования ТГМ.

Таблица 2.2.1

Обобщенные результаты изучения различных комбинаций применения хлора и диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды на ДВС-2

Технологические схемы	Дозы окислителей, мг/л		Образование хлоритов	Образование ТГМ
	ClO ₂ , мг/л	Cl ₂ , мг/л		
Cl ₂ , коагуляция, фильтрование, Cl ₂	-	5,0	< ПДК	>ПДК
ClO ₂ , коагуляция, фильтрование, ClO ₂	2,0	-	>ПДК	<ПДК
Cl ₂ , коагуляция, фильтрование, ClO ₂	0,5	3-4	< ПДК	>ПДК
ClO ₂ , коагуляция, фильтрование, Cl ₂	0,6-1,0	1-1,5	<ПДК	<ПДК
Без предокисления, коагуляция, фильтрование, ClO ₂	1,4-1,5	-	>ПДК	<ПДК

- «Без преокисления речной воды, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание диоксидом хлора» - при существующей низкой эффективности очистных сооружений приводит к образованию в питьевой воде концентрации хлоритов, которые превышают ПДК.

- «Преокисление речной воды ДОХ, коагуляция, фильтрование, пост-обеззараживание хлором» – наиболее оптимальная схема при существующих очистных сооружениях и высоком содержании органических веществ в воде. Применение ДОХ на стадии преокисления в дозах 0,6-1,0 мг/л позволяет снизить дозу хлора, который вводится на стадии постобеззараживания, до 1-1,5 мг/л, что обеспечивает микробиологическое качество питьевой воды, в том числе по вирусологическим показателям; не приводит к превышению в питьевой воде ПДК хлоритов, ТГМ, улучшает органолептические свойства воды. Дальнейшее хлорирование воды приводит к окислению хлоритов, которые образовались, до диоксида хлора, тем самым повышается эффективность обеззараживания, обеспечивается удаление хлоритов, пролонгированное действие в водораспределительных сетях.

2.2.2 Водопровод ГКП «Энергводоканал», г. Желтые Воды Днепропетровской обл.

Исследовали следующие схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды:

- хлор, коагуляция, фильтрование, хлор (контроль - существующая технологическая схема);
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор;
- без предоисления, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора.

Определение ClO_2 -поглощаемости природной водой Искровского водохранилища на р. Ингулец.

Речная вода характеризуется высоким содержанием растворенных органических веществ, фитопланктона, среднегодовое значение хлорпоглощаемости составляет 5-6 мг хлора по данным ХБЛ ДКП «Энерговодоканал».

Исследования проведены на природной воде, которая отобрана в месте водозабора питьевого водопровода. В период исследований значения ClO_2 -поглощаемости составляло 6,0 мг/л.

На рис. 2.2.4 представлена кривая ClO_2 -поглощаемости, а также зависимость концентрации образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов от введенной дозы диоксида хлора за 30 мин. контакта.

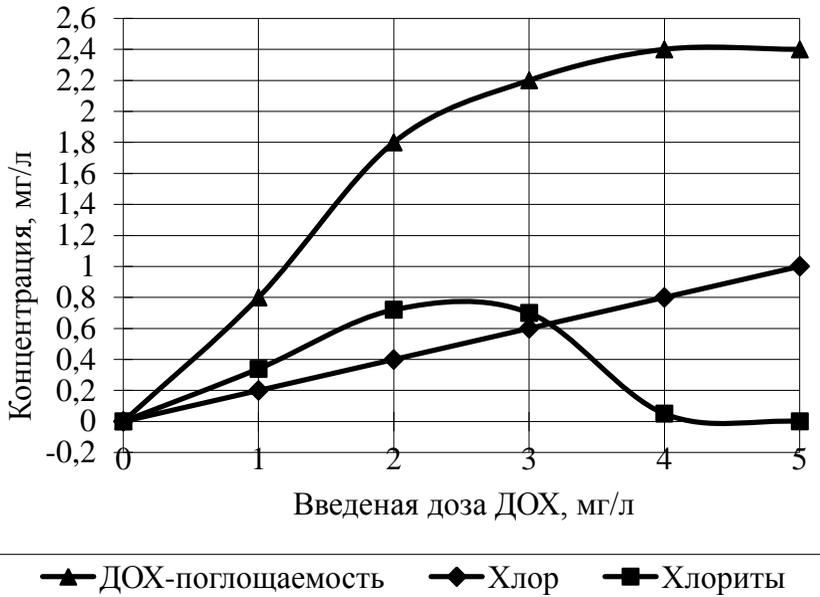


Рис. 2.2.4. Кривая ClO_2 -поглощаемости природной водой и зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2 - и ClO^-) от введенной дозы диоксида хлора ($t \leq 3^\circ\text{C}$) через 30 мин. контакта.

ClO_2 -поглощаемость природной водой составляла значение 2,4 мг/л при температуре воды $\leq 3^\circ\text{C}$. Максимальная концентрация хлоритов – 0,72 мг/л образовалась при обработке природной воды дозой 2,4 мг/л, что отвечает значению ClO_2 -поглощаемости.

Выход хлоритов через 30 мин. составляет $30 \pm 5\%$, а выход хлора – $20 \pm 5\%$ при массовой концентрацией в расчете на введенный диоксид хлора.

Если сравнить значение Cl_2 -поглощаемости и ClO_2 -поглощаемости в мг/л, то получим соотношение $6,0:2,4=2,5$, то есть ClO_2 -поглощаемость в 2,5 раза ниже Cl_2 -поглощаемости.

Построение такой кривой для каждой природной воды, которая преокисляется диоксидом хлора, дает необходимую информацию относительно концентраций образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов, остаточной концентрации ДОХ в зависимости от введенной дозы ДОХ за 30 мин. контакта или более продолжительный период времени.

Исследование схемы “диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора”.

Преокисление природной воды дозами ДОХ, которые эквивалентны поглощению, приводит к образованию хлорит-аниона, концентрация которого значительно превышает ПДК - 0,2 мг/л. Их необходимо удалять, применяя специальные реагенты, коагулянты или адсорбцию на активированном угле [8-10].

С экономической и гигиенической точек зрения (минимизация побочных продуктов обеззараживания), целесообразно исследовать дозы ДОХ, которые ниже значения ClO_2 -поглощаемости, но они должны быть достаточными для инактивации вирусов, которыми загрязнена природная вода.

Для преокисления речной воды диоксидом хлора изучали дозы 0,3-1,7 мг/л со стадиями коагуляции, отстаивания и фильтрования.

Установлено, что при обработке природной воды ($t \geq 18$ °C) дозами ДОХ 0,3-0,5 мг/л с последующими стадиями коагуляции, отстаивания и фильтрования, микробиологическое качество очищенной воды отвечало требованиям к питьевой воде; происходило снижение значений показателей цветности, мутности до

нормативных, рН на 0,1-0,3 ед, перманганатной окисляемости (ПО), концентрации нитритов. Не выявлен прирост ТГМ, остаточные концентрации диоксида хлора, гипохлорит и хлорит-анионов в очищенной воде отсутствовали.

Предокисление природной воды, в которой выявлены антигены ротавирусов группы А, дозой ДОХ 0,5 мг/л приводит к их полной инаktivации.

Исследована ClO_2 -поглощаемость очищенной воды (рис. 2.2.5), значение которой составляет $1,50 \pm 0,08$ мг/л, а средний выход хлоритов составляет 40 % в расчете на введенный диоксид хлора.

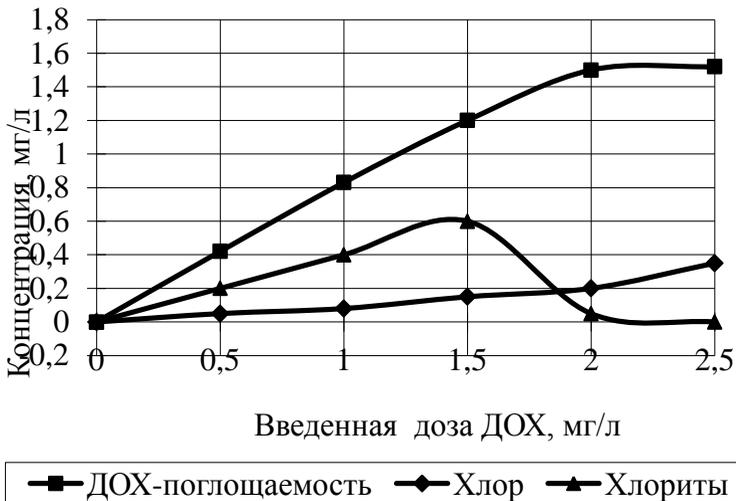


Рис. 2.2.5. Кривая ClO_2 -поглощаемости очищенной водой и зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2 и ClO^-) от введенной дозы диоксида хлора через 30 мин. контакта.

Исследования по определению оптимальных доз ДОХ на стадии постобеззараживания, показывают, что при обеззараживании воды дозой ДОХ 0,3 мг/л остаточная концентрация ДОХ отсутствует ($\leq 0,05$ мг/л).

Вследствие постобеззараживания воды дозой ДОХ 0,5 мг/л остаточные концентрации ДОХ составляют 0,08-0,11 мг/л, а концентрации хлоритов, которые образовались вследствие преокисления дозами ДОХ 0,3-0,5 мг/л и последующего постобеззараживания, не превышали 0,2 мг/л.

Оптимальные дозы ДОХ для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды, стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, то есть вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией ДОХ, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК – 0,2 мг/л.

Таким образом, дозы ДОХ на стадии постобеззараживания зависят от степени очистки природной воды. Вот почему экономически более выгодным и гигиенически обоснованным является постоянное проведение процесса коагуляции с применением высокоэффективных реагентов, повышение качества фильтрующего материала и эффективности работы фильтров, что позволяет значительно снизить дозы окислителя на стадии постобеззараживания.

Проведены исследования по обработке природной воды более высокими дозами ДОХ (до 1,7 мг/л) в ХБЛ ДКП «Энерговодоканал». Температура природной воды во время эксперимента не превышала 3 °С, мутность - 0,58 мг/л. Полученные результаты показывают, что преокисление дозами ДОХ 0,80, 1,00, 1,67 мг/л приводит к образованию хлоритов в концентрациях 0,30; 0,34; 0,51

мг/л; остаточный ДОХ обнаружен только при обработке природной воды дозой 1,67 мг/л.

После стадий коагуляции, отстаивания, фильтрования, которые длятся до 5 часов, остаточный диоксид хлора восстанавливается до хлорит-аниона, концентрации которого увеличиваются. Поэтому, следующее постобеззараживание ДОХ невозможно без удаления хлоритов.

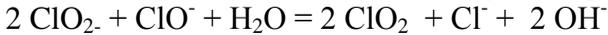
Исследование технологической схемы “без преокисления, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора”.

При низких уровнях микробного загрязнения речной воды можно не применять преокисление, так как коагуляция и фильтрования снижают значение ПО от 7,6 до 4,9 мгО/л, цветности от 25 до 9-10 град, рН от 8,2 до 7,6.

При такой схеме обязательным является проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов независимо от мутности природной воды. Но введение повышенных доз коагулянта (в данном случае коагулянта, который содержит Al^{3+}) приводит к значительному снижению рН воды, щелочности, увеличению концентрации остаточного алюминия в воде. Для удаления органических соединений из природной воды до необходимого уровня недостаточно такой очистки (коагуляция, отстаивание, фильтрование через песчаный фильтр). Необходимо дополнительно применять адсорбцию на АВ, или ультрафильтрацию, или оба этих метода. Возможно, это позволит снизить дозу ДОХ на стадии постобеззараживания, а также обеспечить остаточную концентрацию ДОХ перед подачей воды из РЧВ в водораспределительную сеть, а концентрацию хлоритов $\leq 0,2$ мг/л.

Исследование технологической схемы “диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор”.

Проведена серия опытов с обработкой очищенной воды (после преокисления ДОХ, коагуляции, фильтрования) гипохлоритом натрия дозами 1,35; 1,5; 2,0 мг/л). Через 30 мин. контакта очищенной воды с гипохлоритом натрия определяли остаточные концентрации окислителей и некоторые показатели качества питьевой воды. Как показывают проведенные исследования, хлорит-анион не выявлен в питьевой воде, концентрация гипохлорит-иона снизилась, ДОХ появился в питьевой воде, то есть имела место следующая реакция:



Таким образом, при такой схеме в водораспределительные сети поступает питьевая вода, которая содержит остаточные концентрации диоксида хлору и гипохлорит-аниона. Такие концентрации окислителей обеспечивают продолжительный пролонгированный эффект и является барьером для вторичного микробного загрязнения.

Сравнивая изученные схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды из поверхностного источника с высоким содержанием органических соединений, фитопланктона и микроорганизмов, следует отметить, что схема «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор» имеет преимущество как перед существующей схемой с хлорированием, так и перед другими.

Замена хлора на диоксид хлора на стадии преокисления устраняет образование ТГМ, обеспечивает первичное обеззараживание, в том числе по вирусологическим показателям, приводит к окислению органических соединений, оптимизации органолептических показателей воды.

Последующие процессы коагуляции и фильтрования позволяют снизить значение таких

показателей как цветность и перманганатная окисляемость природной воды, то есть эффективно удаляют растворенные органические соединения из природной воды. Применение хлора для обеззараживания воды перед подачей в водораспределительную сеть гарантирует эпидемиологическую безопасность питьевой воды, снижает концентрацию хлоритов.

Предокисление природной воды, которая содержит БГКП, в том числе фекальные колиформы (ФК), энтерококки, *P. aeruginosa*, плесени и дрожжи, дозами ДОХ 0,3-0,5 мг/л приводит к обеззараживанию ее до нормативов питьевой воды.

Следует отметить влияние температуры природной воды на образование хлорит-аниона. Если температура природной воды +3 °С, выход хлоритов составляет 0,12-18 мг/л; при температуре свыше +18 °С хлориты не выявлены при введенных дозах ДОХ 0,3-0,5 мг/л.

Технологическая схема обработки природной воды «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор» внедрена на ГКП "Энерговодоканал".

2.2.3 Водопровод КП «Кременчугводоканал», г. Кременчуг Полтавской обл.

Исследовали следующие схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды:

- хлор, коагуляция, фильтрование, хлор (контроль, существующие схемы);
- хлор, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора (с использованием фильтра, полученного на водопроводной станции);
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;

- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор.

Для исследования последовательного применения окислителей по схеме - хлор на стадии предокисления и диоксид хлора на стадии постобеззараживания, использовали фильтрат (природную воду после предокисления хлором, коагуляции и фильтрование), полученную на водопроводной станции.

Санитарно-гигиенические показатели качества фильтрата свидетельствовали о том, что качество очистки природной воды неудовлетворительное – вода после фильтров имела высокие значения цветности, мутности, ПО. Концентрация марганца выше, чем в речной воде, и превышает ПДК (0,1 мг/л).

В период исследования в образцах речной воды в пункте водозабора и фильтрате выявлены антигены вируса гепатита А.

Концентрации хлороформа и тетрахлоруглерода в фильтрате превышали ПДК - результат применения хлора на стадии предокисления речной воды, которая содержит органические соединения. Фильтрат загрязнен энтерококками, фекальными коли-формами, что свидетельствует о неблагоприятном санитарно-гигиеническом состоянии водоема и низкой эффективности хлора как обеззараживающего средства.

Исследование по обработке ДОХ фильтрата, который по микробиологическим показателям отвечает нормативам для питьевой воды через 30 мин. после введения ДОХ; $t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Концентрация ДОХ 0,5 мг/л (максимальная концентрация, которая рекомендуется на стадии финального обеззараживания) не обеспечивала остаточную концентрации ДОХ ($\geq 0,1$ мг/л), достаточную для сохранности микробиологического качества питьевой

воды в водораспределительных сетях. При этом улучшались органолептические и санитарно-химические показатели фильтрата: снижались значения цветности на 24,4 %, мутности – на 57,1 %, ПО – на 15,8 %, рН – на 0,3. Концентрация хлороформа в фильтрате снизилась на 15,0 %, что превышало допустимую погрешность измерения; то есть наблюдалось статистически достоверное снижение концентрации хлороформа, концентрация тетрахлоруглерода увеличивалась, но статистически недостоверно, то есть наблюдалась тенденция.

Эти результаты подтверждают предположение автора [9, 2.1] относительно окислительной деструкции хлороформа под действием ДОХ по радикальному механизму с образованием формальдегида и тетрахлоруглерода.

Результаты постобеззараживания фильтрата показали его несоответствие по микробиологическим показателям качества нормативам. Это подтверждает низкую эффективность процессов преокисления и очистки природной воды. Обеззараживание фильтрата до норматива обеспечивается дозой ДОХ 0,6 мг/л, но остаточная концентрация диоксида хлора отсутствует, что недопустимо перед подачей воды из РЧВ в водораспределительные сети.

Следует отметить, что при таких значительных уровнях микробного загрязнения, доза ДОХ 0,6 мг/л незначительна, что подтверждает известные постулаты – инаktivация бактерий осуществляется небольшими дозами окислителей [7], большая часть окислителя расходуется на взаимодействие с химическими восстановителями, которые содержатся в воде.

Если сравнить поглощение диоксида хлора (при введенной дозе 0,5 мг/л за 30 минут) фильтрами, то

очевидно, что эти значения очень близкие, несмотря на значительное различие в микробной контаминации воды.

Исследование процесса преокисления речной воды ДОХ включали, прежде всего определение ClO_2 -поглощаемости природной воды. На рис. 2.2.6 представлена кривая ClO_2 -поглощаемости и зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2 и ClO^-) от введенной дозы диоксида хлора за 30 мин. контакта.

Как видно из рис. 2.2.6, значение ClO_2 -поглощаемости составляет $2,0 \pm 0,2$ мг/л, максимальная концентрация хлоритов, которые образуются за 30 мин. – 0,6 мг/л при введении дозы ДОХ, равной значению ClO_2 -поглощаемости. С повышением дозы ДОХ концентрация хлорит-аниона снижается.

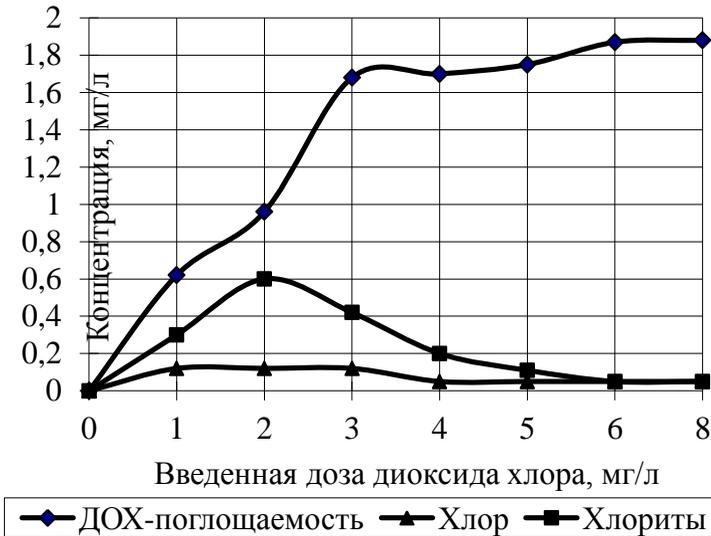


Рис. 2.2.6. Кривая ClO_2 -поглощаемости природной воды и зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2^- и ClO^-) от введенной дозы ДОХ.

Образование хлоритов в речной воде при 22 °С происходит со средним выходом 30 % из расчета на введенный диоксид хлора.

В результате обработки проб речной воды, которые отличаются по микробиологическим показателям, различными дозами ДОХ (через 30 мин. после введения ДОХ; $t=22$ °С), установлено, что дозы ДОХ, которые позволяют обеззаразить природную воду до нормативов независимо от уровней бактериального загрязнения, значительно ниже значения ClO_2 -поглощаемости. Если природная вода загрязнена вирусами, то дозы ДОХ должны быть в пределах 1,0-1,5 мг/л, как показано в работе [12], где исследовано вирулицидное действие ДОХ относительно значимых вирусных контаминантов питьевой воды (полиовируса, аденовируса, вирусов Коксаки и ЕСНО). Поэтому, ClO_2 -поглощаемость в значительной мере связана со взаимодействием диоксида хлора с органическими и некоторыми неорганическими веществами.

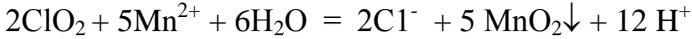
Дозы диоксида хлора, необходимые для обеззараживания речной воды до нормативов питьевой воды (хотя такая задача не решается на стадии предокисления), составляют 0,5 - 1,0 мг/л.

При этом остаточные концентрации окислителей практически отсутствуют, а концентрация хлоритов при введенной дозе 1,0 мг/л превышает 0,2 мг/л.

Согласно [1, 2.1], если модельный раствор с концентрацией ООУ 5,2 мг/л обработать ДОХ дозой 1 мг/л, то уже через 15 мин. диоксид хлора не оказывается в воде, а выход хлоритов составляет 70 %.

Предокисление природной воды, в которой выявлены антигены вируса гепатита А, дозой диоксида хлора 0,5 мг/л приводит к их полной инактивации.

Изучение предокисления диоксидом хлора природной воды, которая содержит Mn^{2+} , показало, что при концентрации $Mn^{2+}=0,330$ мг/л в природной воде и $pH=7,85$ окисляется 75,4 % Mn^{2+} до $MnO_2\downarrow$ независимо от введенной дозы ДОХ (0,20; 0,50; 0,85 мг/л). Это свидетельствует о том, что протекает реакция



Окисляя Mn^{2+} до $MnO_2\downarrow$, диоксид хлора восстанавливается до хлорид-иону с теоретической затратой 0,49 мг ClO_2 на 1 мг Mn^{2+} , что отвечает данным литературы [6, 2.1]. По этим данным, при $pH = 6,5-7,0$ природной воды диоксид хлора окисляет Mn^{2+} на протяжении 10-15 мин.; затраты ДОХ составляют 1,35 мг на 1 мг Mn^{2+} .

Отсутствие обеззараживающего действия дозы ДОХ 0,2 мг/л позволяет сделать вывод о том, что скорость реакции окисления Mn^{2+} диоксидом хлора выше, чем скорость процесса обеззараживания.

Поэтому, предокисление природной воды, которая содержит Mn^{2+} при $pH >7$, обуславливает необходимость дополнительного введения ДОХ в количествах, которые отвечают теоретическим расчетам, то есть 0,49 мг ДОХ на 1 мг Mn^{2+} .

Исследование технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора».

Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды после предокисления различными дозами ДОХ с последующими стадиями коагуляции и фильтрования показали высокую эффективность применения диоксида хлора на этой стадии: снижение цветности происходит на 68,9-77,2 %, ПО – на 42,2 – 46,7 %, мутности на 100 %, отсутствует образование ТГМ.

Для коагуляции применяли минимальные объемы 28,5 % раствора сульфата алюминия, при которых происходило образование осадка. Фильтрацию проводили через столбик с кварцевым песком.

Оптимальные дозы ДОХ для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях.

Это означает, что вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией диоксида хлора $\geq 0,1$ мг/л, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК – 0,2 мг/л.

По этой схеме на стадиях преокисления (I) и постобеззараживания (II) исследованы следующие комбинации доз ДОХ:

- 0,5 мг/л (I) + 0,5 мг/л (II) – не обеспечивает остаточную концентрацию ClO_2 ;
- 0,5 мг/л (I) + 1,0 мг/л (II) – концентрация хлорит-аниона превышает ПДК;
- 0,6 мг/л (I) + 0,5 мг/л (II) – не обеспечивает остаточную концентрацию ClO_2 ;
- 1,0 мг/л (I) + 0,5 мг/л (II) – концентрация хлорит-аниона превышает ПДК.

Низкие концентрации хлоритов свидетельствуют о присутствии в речной воде органических и неорганических восстановителей, которые взаимодействуют с хлоритами, восстанавливая их до хлоридов.

Несмотря на то, что фильтрат, который поступает на обеззараживание, отвечает нормативам по санитарно-микробиологическим показателям, значение ПО после очистки составляют 3,84-4,16 мгО/л за 30 мин. ClO_2 -поглощаемость составляет 0,42-0,43 мг/л.

Дозы ДОХ на стадии постобеззараживания зависят от степени очистки природной воды. Поэтому экономически более выгодно и гигиенически обосновано применение высокоэффективных коагулянтов, повышение качества фильтрующей загрузки и эффективности работы фильтров, что позволит снизить дозы ДОХ.

Исследования технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор».

Выполнены органолептические, санитарно-химические, санитарно-микробиологические, вирусологические, экспресс-токсикологические исследование проб воды до и после обработки диоксидом хлора на различных стадиях предокисления та постобеззараживания воды в технологической схеме подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения.

При комбинированном последовательном применении диоксида хлора и хлора (хлор-газа или гипохлорита натрия) наиболее оптимальной является схема, когда диоксид хлора применяют на стадии предокисления, а хлор на стадии постобеззараживания воды: диоксид хлора на стадии предокисления улучшает органолептические свойства воды, предупреждает образование ТГМ, хлорфенолов, обеспечивает первичное обеззараживание воды, в том числе по вирусологическими показателями, приводит к частичному окислению органических соединений, которые удаляются со временем в процессе очистки.

Хлорирование воды после предокисления ДОХ приводит к окислению образовавшихся хлоритов до диоксида хлора, тем самым повышая эффективность обеззараживания и обеспечивая удаление хлоритов, бактериостатический эффект (продолжительное действие) в водораспределительных сетях.

На основе выполненных исследований разработаны рекомендации относительно повышения эффективности водоочистных сооружений и обоснована целесообразность комбинированного применения диоксида хлора и хлора (гипохлорита натрия) для обеззараживания питьевой воды:

- для снижения мутности, цветности, концентрации растворенных органических веществ в природной воде применять высокоэффективные коагулянты;
- повысить качество фильтрующей загрузки и эффективность работы фильтров;
- для инаktivации вирусного и бактериального загрязнения речной воды, для окисления Mn^{2+} до MnO_2 ↓, улучшения процесса коагуляции на стадии предокисления применять диоксид хлора;
- для обеспечения эпидемической безопасности и сохранения микробиологического качества питьевой воды в водораспределительных сетях применять хлор или гипохлорит натрия на стадии постобеззараживания.

2.2.4. Водопровод ГП «Приднепровская железная дорога» (ОС Нд-Узел СМЕУ 5), г. Днепропетровск

Качество днепровской воды в пункте водозабора питьевого водопровода по санитарно-микробиологическим показателям не отвечает требованиям для поверхностных источников 3 класса качества. Выполненные исследования показали значительное содержание в речной воде лактозоположительных кишечных палочек, присутствие энтерококков, что свидетельствует о свежем фекальном загрязнении воды в месте водозабора.

Природная вода характеризуется высоким значением перманганатной окисляемости и содержанием тетрахлорургулерода (> 2 мкг/л), концентрация которого превышает ПДК для питьевой воды [6].

Природная вода имеет высокие значения хлорпоглощаемости, которые находились в пределах 4,5-5,0 мг/л.

Исследованы следующие схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды:

- хлор, коагуляция, фильтрование, хлор (существующая схема, контроль);
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор.

Исследование процесса преокисления речной воды диоксидом хлора.

Для определения ClO_2 -поглощаемости природной воды вводили дозы ДОХ от 0,5 до 5 мг/л, значение которых составило $2,00 \pm 0,05$ мг/л (рис. 2.2.7).

Концентрация хлоритов, которые образовались за это время, увеличивалась от 0,06 до 0,4 мг/л при введенных дозах ДОХ от 0,5 до 2,0 мг/л, после чего концентрации хлоритов снижались; при дозе ДОХ 5 мг/л хлориты не выявлены. Максимальная концентрация хлоритов 0,4 мг/л образовывалась за 30 мин. при обработке воды дозой ДОХ 2 мг/л, что отвечало значению ClO_2 -поглощаемости. Концентрации остаточного свободного хлора возрастали пропорционально введенной дозе ДОХ, начиная с 1,5 мг/л.

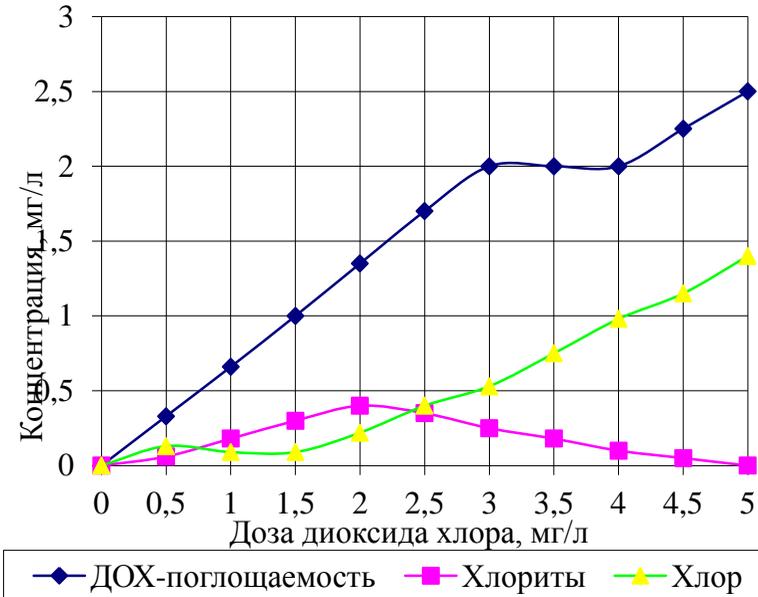


Рис. 2.2.7. Кривая ClO_2 -поглощаемости природной водой и зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2 и ClO^-) от введенной дозы диоксида хлора.

Исследовали качество образцов речной воды до и после преокисления дозами диоксида хлора от 0,5 мг/л до 6,0 мг/л через 30 мин. после введения.

Дозы $\text{DOX} \geq 1,0$ мг/л через 30 мин. обеспечивали качество воды по микробиологическим показателям нормативам для питьевой воды.

Преокисление DOX снижало значение цветности, перманганатной окисляемости, общей щелочности, pH воды.

Незначительные концентрации хлороформа образовывались при обработке воды дозами ДОХ $> 1,5$ мг/л, возможно за счет хлора, концентрации которого возрастали пропорционально введенной дозе ДОХ.

Отмечалось увеличение концентрации тетрахлоруглерода, но зависимости между его концентрацией и введенной дозой ДОХ или остаточной концентрацией свободного хлора не выявлено.

Несмотря на то, что концентрации хлоритов, которые образовались за 30 мин., при обработке речной воды дозами 1,0-1,5 мг/л составляли 0,15-0,28 мг/л, остаточные концентрации ДОХ 0,34-0,42 мг/л могут со временем дать прирост концентрации хлоритов.

Исходя из полученных данных, оптимальными дозами диоксида хлора для преокисления речной воды является 1,0-1,5 мг/л, эти дозы также обеспечивают инактивацию вирусов согласно данным [12].

Исследование технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора».

Воду после преокисления ДОХ дозой 1,5 мг/л очищали коагуляцией раствором сульфата алюминия и фильтрованием через песчаный фильтр с последующим постобеззараживанием ДОХ дозами 0,3-0,5 мг/л.

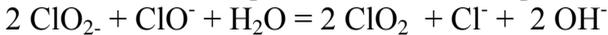
Качество воды после коагуляции, фильтрования улучшается: снижаются значения цветности, ПО, концентрации тетрахлоруглерода, хлоритов, остаточного ДОХ.

Несмотря на высокое качество воды, применение такой схемы приводит к образованию хлоритов в концентрациях, которые превышают гигиенический норматив - 0,2 мг/л.

Исследование технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор».

Предокисление речной воды дозой 1,5 мг/л с последующими стадиями очистки снижает значение таких показателей как ПО на 51,9 %, 46,1 %; цветность соответственно на 86,7 % и 100 %.

Дозы хлора, которые вводятся на стадии постобеззараживания, зависят, как показали предыдущие исследования, от концентрации хлоритов в воде, а именно от соотношения концентраций ClO_2^- : ClO^- , реакция



протекает, если есть избыток гипохлорит-иона по сравнению со стехиометрическим соотношением.

Как видно из полученных данных, при обработке воды, которая содержит хлорит- и гипохлорит-ионы, происходит их взаимодействие с образованием диоксида хлора.

При молярном соотношении $n(\text{ClO}_2^-) : n(\text{ClO}^-) = 1 : \geq 2$ хлорит-анион под действием гипохлорит-аниона превращается в диоксид хлора.

При постобеззараживании очищенной воды хлором не выявлено образования хлороформа и роста концентрации тетрахлоруглерода, наоборот в сравнении с речной водой его концентрация снижается почти вдвое.

Таким образом, «предокисление речной воды ДОХ, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором» – наиболее оптимальная схема при существующих очистных сооружениях и высоком содержании органических веществ в воде.

По результатам проведенных исследований в технологии подготовки питьевой воды на водопроводе ДП «Приднепровская железная дорога» рекомендовано к применению следующее:

- применять ДОХ на стадии предокисления в дозах 1,0-1,5 мг/л для обеспечения микробиологического

качества питьевой воды, в том числе, по вирусологическим показателями и предупреждения образования ХОС;

- коагуляцию проводить с использованием высокоэффективных реагентов, повысить качество фильтрующей загрузки и эффективность работы фильтров, что позволяет снизить дозу хлора на стадии обеззараживания воды перед подачей в водораспределительные сети;

- добавлять хлор или гипохлорит натрия на стадии постобеззараживания в дозах 1,0-1,5 мг/л для окисления образовавшихся хлоритов к диоксида хлора, что повышает эффективность обеззараживания и усиливает пролонгированное действие в водораспределительных сетях.

2.2.5. Водопровод КП «Севастопольский городской водоканал», г. Севастополь

Особенностью водоснабжения г. Севастополя является одновременное использование воды поверхностного источника – р. Черная и подземных источников – глубоких артезианских скважин.

Технология подготовки питьевой воды из поверхностного водоема (р. Черная) включает предокисления хлором, коагуляцию (коагулянт – раствор сульфата алюминия), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрование на быстрых фильтрах, смешивание с подземной водой и постобеззараживание хлором в РЧВ. Соотношение объемов поверхностной и подземной воды = 7 : 5.

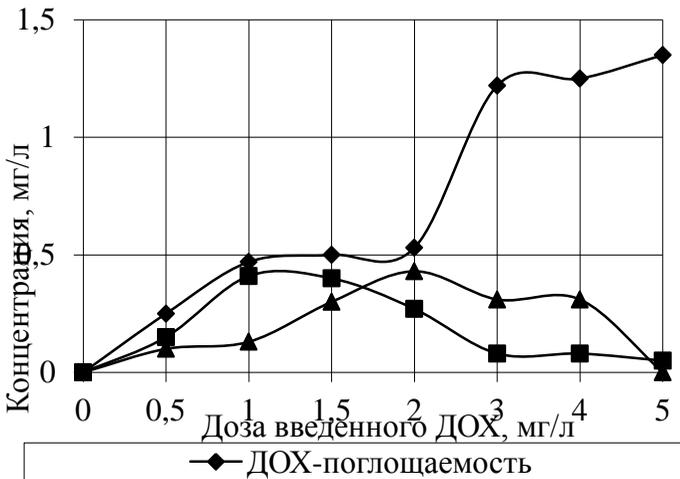
Характерной особенностью воды р. Черная является вирусное загрязнение, но относительно низкие концентрации природных органических веществ.

Дозы хлора, которые применяют на стадии преокисления, составляют 1-2 мг/л (2,5 - 4 мг/л в паводок); на стадии постобеззараживания - 0,8-1,2 мг/л (1,2-1,5 мг/л в паводок).

Исследование процесса преокисления речной воды диоксидом хлора.

Так как на стадии преокисления обрабатывается только речная вода, то исследование этого процесса, аналогично предыдущим исследованием, начинали из определения ClO_2 -поглощаемости речной воды за 30 мин. Хлорпоглощаемость речной воды в период исследования составляла 1,25 мг/л.

На рис. 2.2.8 представлена кривая ClO_2 -поглощаемости речной воды и зависимость концентрации образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов от введенной дозы ДОХ.



Максимальная концентрация хлоритов, которая образовалась за 30 мин., составляла 0,41 мг/л при дозе ДОХ 1,25 мг/л, увеличение дозы ДОХ приводило к уменьшению концентрации хлоритов.

На стадии преокисления речной воды исследовали дозы диоксида хлора 0,30; 0,50; 0,76 мг/л через 30 мин. контакта. Выход хлоритов через 30 мин., рассчитывая на поглощенный ДОХ, составлял $59,8 \pm 0,2$ %, $\sigma=0,4$ %.

Установлено, что минимальной достаточной дозой ДОХ для обеззараживания речной воды на стадии преокисления до нормативов питьевой воды является 0,30 мг/л через 30 мин. после обработки.

Кривая ClO_2 -поглощаемости имела два отрезка, параллельных оси X, которые отвечали значениям ClO_2 -поглощаемости: первый – $0,50 \pm 0,03$ мг/л; второй – $1,24 \pm 0,02$ мг/л. Это свидетельствует о том, что в интервале концентраций от 0 до 1 мг/л протекают реакции ДОХ с более сильными восстановителями, которые содержатся в природной воде (микробное загрязнение).

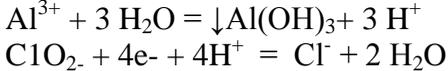
При дозах ДОХ до 2 мг/л происходили те же процессы, так как ClO_2 -поглощаемость не увеличивается, тогда как при дозах выше 2 мг/л, наоборот возрастает, что по мнению автора [7, 2.1, 22], объясняется взаимодействием ДОХ с растворенными в природной воде органическими соединениями, которые не влияют на эффективность обеззараживания, то есть более слабыми восстановителями.

Преокисление природной воды дозами ДОХ 0,50-0,76 мг/л приводит к снижению значений цветности на 5-10 %, ПО – на 13,3- 26,7 %; рН на 0,1-0,2 ед., отсутствует образование ТГМ.

Если учесть вирусное загрязнение речной воды, то целесообразно на стадии преокисления применять дозы ДОХ $\geq 0,5$ мг/л.

Следующие стадии технологического процесса очистки поверхностной воды: коагуляция (с минимально установленным объемом раствора коагулянта, при котором происходит образование осадка) и фильтрование позволяют снизить мутность, цветность и перманганатную окисляемость, концентрации диоксида хлора и хлоритов в природной воде. Следует отметить, что концентрация остаточного алюминия в воде после фильтрования при использовании 10 % раствора сульфата алюминия ниже ПДК (0,5 мг/л).

Если после предокисления диоксидом хлора на очистку поступает вода, которая содержит остаточные концентрации диоксида хлора, то концентрация хлоритов может увеличиваться. Если диоксид хлора отсутствует, то концентрация хлоритов снижается. Хлориты проявляют окислительные свойства в кислой среде, которые появляются в процессе гидролиза коагулянта:



Проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов способствует устранению мутности, органических соединений, бактериального загрязнения, что позволяет снизить дозу диоксида хлора на последующей стадии обеззараживания воды перед подачей в водоразводящие сети, если применять технологическую схему «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора».

Под действием небольших доз ClO_2 уменьшается концентрация и электро-кинетический потенциал коллоидных частиц, что улучшает условия коагуляции грубодисперсных примесей.

Применение доз $\text{ДОХ} \geq 0,5$ мг/л на стадии предокисления необходимо для инактивации вирусного загрязнения. Предокисления природной воды, в которой

выявлены ВГА, ротавирусы, дозами диоксида хлора, которые превышают 0,5 мг/л, приводит к их инаktivации [6, 2.1].

Исследование процесса обработки подземной воды диоксидом хлора.

ClO₂-поглощаемость подземной воды за 30 мин. составляла $0,29 \pm 0,02$ мг/л, что ниже, чем для поверхностной воды ($0,50 \pm 0,03$ мг/л).

Характерной особенностью подземной воды является значительная контаминация автохтонными микроорганизмами (ОМЧ при 22 °С порядка 4×10^3 КОЕ/см³), наличие фекальных колиформ, высокое значение общей жесткости, относительно высокая концентрация нитратов, низкое содержание органических веществ (ПО = 1,24 мгО/л).

Обеззараживание подземной воды достигалось дозой ДОХ 0,34 мг/л, но остаточная концентрация диоксида хлора практически отсутствовала.

При оптимальной дозе ДОХ 0,5 мг/л остаточная концентрация его составляет 0,21 мг/л, концентрация хлоритов – 0,18 мг/л (выход в расчете на введенный ДОХ составляет 36,0 %, на поглощенный ДОХ – 62,1 %).

При обработке подземной воды диоксидом хлора не выявлены хлороформ и тетрахлоуглерод.

Исследование процессов постобеззараживания смеси подземной и поверхностной воды после предокисления диоксидом хлора и очистки (объемное соотношение 5 : 7).

Исследование по постобеззараживанию проведены на 2 образцах смешанной воды: 1 – подземная + поверхностная вода, которая прошла предокисление ДОХ в дозе 0,3 мг/л с последующей очисткой (объемное соотношение 5 : 7); 2 – подземная + поверхностная вода, которая прошла предокисление ДОХ в дозе 0,5 мг/л с

последующей очисткой (объемное соотношение 5 : 7). Следует отметить, что при смешивании с подземной водой поверхностная вода не содержала остаточных окислителей, кроме хлоритов в воде, которая предокислена дозой 0,5 мг/л. Хлориты, как известно, не проявляют обеззараживающее действие в нейтральной или слабощелочной среде.

Поглощение окислителей на этой стадии обусловлено поглощением нативной подземной водой, объемная часть которой составляет 41,7 %.

По санитарно-микробиологическим показателям образцы воды отвечали нормативам для питьевой воды, за исключением ЗМЧ при 22 °С, которое превышало 10^3 КОЕ/см³ (автохтонные микроорганизмы подземной воды).

Исследованы варианты постобеззараживания смешанной воды с применением диоксида хлора в дозах 0,3, 0,5 мг/л и хлора – 0,75; 1,25 мг/л, контроль качества воды проведен через 30 мин. контакта с окислителями:

1) схема «предокисление ДОХ 0,3 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание ДОХ 0,3 мг/л» – вода после контакта не содержит остаточную концентрацию ДОХ;

2) схема «предокисление ДОХ 0,3 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание ДОХ 0,5 мг/л» – вода после контакта содержит хлориты в концентрации 0,16 мг/л, остаточная концентрация ДОХ 0,24 мг/л – возможен рост концентрации хлоритов со временем;

3) схема «предокисление ДОХ 0,5 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание ДОХ 0,3 мг/л» – вода после контакта не содержит остаточную концентрацию ДОХ;

4) схема «предокисление ДОХ 0,5 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание ДОХ 0,5

мг/л» – вода после контакта содержит хлориты в концентрации, превышающей ПДК;

5) схема «предокисление ДОХ 0,3 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором 0,75 мг/л» – вода после контакта содержит остаточную концентрацию хлора $< 0,3$ мг/л;

6) схема «предокисление ДОХ 0,3 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором 1,25 мг/л» - вода после контакта содержит остаточную концентрацию хлора 0,6 мг/л; но такая схема введения и дозы окислителей не могут гарантировать полную инактивацию возможного вирусного загрязнения;

7) схема «предокисление ДОХ 0,5 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором 0,75 мг/л» – вода после контакта содержит остаточные концентрации – ДОХ 0,10 мг/л, свободный хлор – 0,15 мг/л, которые могут быть недостаточными при неудовлетворительном санитарно-техническом состоянии водораспределительных сетей. Оптимальные дозы окислителя на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях.

8) схема «предокисление ДОХ 0,5 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором 1,25 мг/л» – вода после контакта содержит остаточные концентрации ДОХ 0,12 мг/л, свободного хлора – 0,7 мг/л, не содержит хлорит-анион, ТГМ.

Итак, технологическая схема «предокисление ДОХ 0,5 мг/л, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором 1,25 мг/л» является наиболее оптимальной и достаточной для обеззараживания воды до нормативов, обеспечивает высокое качество воды по органолептическим, физико-химическим показателям, в

том числе отсутствие побочных продуктов обеззараживания (ТГМ, хлоритов).

На основе проведенных исследований разработана и утверждена проектная документация и технологический регламент по применению диоксида хлора на ДКП «Севастопольский городской водоканал», гидроузел № 3 (г.Севастополь АР Крым).

2.3. Экспресс-токсикологические исследования образцов воды, обеззараженных по разным схемам применения окислителей, на бактериальных тест-системах

При гигиеническом обосновании применения комбинированных методов обеззараживания в технологиях подготовки питьевой воды нельзя исключать возможности образования токсичных продуктов, которые могут иметь отдаленный, в том числе мутагенный эффект. В этом случае наиболее распространенным методическим приемом определения токсичности воды является биотестирование с использованием бактериальных тест-систем.

Одной из характеристик токсичности питьевой воды является суммарная мутагенная активность (СМА) - оценка биологической активности всей суммы химических загрязнителей воды при использовании как индикаторов биологических тест-объектов (тест Еймса [13]). Авторы работы [14] сравнивали токсичность воды с начальным содержанием ООУ 21 мг/л после обработки озоном, хлором и ДОХ. Воду окисляли высокими дозами хлора и ДОХ (21 мг/л) так, чтобы получить остаточную концентрацию 0,2 мг/л после 60 ч. контакта. Озон применяли в дозе 10 мг/л. Полученные методом адсорбции на смоле экстракты показали, что хлорированная вода высокотоксичная. Не выявлена токсичность в воде,

которая обработана ДОХ или озоном. Наблюдалась незначительная мутагенность при использовании хлора вместе с ДОХ в концентрациях 10,5 мг/л. Эквивалентные уровни мутагенности, которые получили при хлорировании воды, получены при обработке одновременно озоном и хлором в концентрациях соответственно 10 и 21 мг/л. В этом случае мутагенность снижалась при повышении концентрации озона до 33,2 мг/л.

В работе [15] отмечено снижения СМА воды после обработки озоном. Другие дезинфектанты (хлорамин, ДОХ, H_2O_2) не оказали существенного влияния на СМА воды. После хлорирования СМА воды возрастает пропорционально дозе хлора.

Результаты исследований СМА воды из поверхностных источников после обработки озоном, йодом или их комбинацией с хлором показали, что исходная вода не имела мутагенной активности, но после хлорирования СМА возрастала с увеличением дозы хлора. Озонирование исходной воды не меняло ее СМА; озонирование хлорированной воды, как и озонирование до хлорирования, значительно снижало ее СМА сравнительно с хлорированной водой [16].

Сравнительная экспресс-токсикологическая оценка образцов воды, обеззараженных разными схемами введения окислителей, показала следующее.

В качестве методической основы для изучения токсичности и мутагенной активности образцов воды использована модификация стандартного теста Эймса [13], основанного на применении репарационно - дефектных штаммов *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium* TA 100 и *S. typhimurium* TA 98), содержащих одну из четверых мутаций в гистидиновом опероне. Мутантные штаммы *S. typhimurium* TA 100 и *S. typhimurium* TA 98, используемые

для биотестирования, дефектны в системе синтеза гистидина и биотина, и, вследствие этого, неспособны к самостоятельному размножению вне лабораторных условий. Мутация *gal bio urv B* вызывает дополнительные нарушения систем восстановления поврежденной ДНК за счет синтеза эндонуклеазы 1, повышения проницаемости клеточной стенки бактерий и нарушения в синтезе биотина (*bio*). Наличие плазмиды *pKM 101* обеспечивает стойкость к ампицилину и повышает частоту спонтанного и индуцированного мутагенеза.

Использование для биотестирования мутантных штаммов сальмонелы обеспечивает возможность одновременной регистрации токсического действия и мутагенной активности. *S. typhimurium TA 98* позволяет регистрировать индуцированные мутации типа сдвига рамки считывания (мутация *his G 46*); *S. typhimurium TA 100* позволяет выявлять мутации, которые возникают по типу замены пар оснований (мутация *his D 3052*). *S. thyphimurium TA 100* является более чувствительной моделью и реагирует на сложные полициклические ароматические вещества; *S. thyphimurium II 98* имеет повышенную чувствительность к более простым соединениям [17, 18]. В основу методического приема биотестирования на токсичность и мутагенность положено использование тест-объекта в стандартном физиологически активном состоянии (фаза логарифмического роста); предыдущее культивирование тест-объекта в жидких питательных средах введением изучаемых агентов (опыт) и без них (контроль); последующий высев тест-объекта на плотные питательные среды. При этом на МПА колонии формируют все жизнеспособные клетки сальмонелы (оценка токсичности); на селективной среде САС – *his*-ревертанты.

Показатель токсического действия оценивался как статистически достоверное уменьшение количества жизнеспособных клеток *S. typhimurium* в опыте по сравнению с контролем. Показатель мутагенного действия - количество мутантных клеток сальмонелы в опыте по сравнению с контролем. Критерием мутагенного действия служило статистически достоверное отклонение проверяемого показателя. В контроле количество жизнеспособных клеток и уровень спонтанного мутагенеза принимали за 1,0.

Исследовали образцы воды источников питьевого водоснабжения в гг. Желтые Воды (Днепропетровская обл.), Кременчуг (Полтавская обл.), Севастополь (табл. 2.3.1) и Запорожье (табл. 2.3.2). После обработки окислителями оценивали токсичность и мутагенную активность образцов воды.

Результаты оценки токсичности и мутагенности исследуемых образцов воды показали, что они имели различное действие на тест-культуры. Так, вода р. Ингулец (проба № 1, табл. 2.3.1) имела токсическое действие только в бактериальной тест-системе *S. typhimurium* И 100. Численность жизнеспособных клеток в этой воде снижалась практически на 100 %. При оценке мутагенной активности этой воды установлено, что в бактериальной тест-системе *S. typhimurium* ТА 100 она имела высокий мутагенный потенциал, который превышал спонтанный уровень практически в 50 раз.

После преокисления речной воды ДОХ (проба № 2, табл. 2.3.1) мутагенность отвечала контролю, то есть обработка содействовала снижению мутагенного действия. Токсичность этой воды снизилась в 80 раз (численность жизнеспособных клеток увеличилась от 1 % в речной воде до 80 % в воде после окисления ДОХ по сравнению с контролем). Полученные результаты свидетельствуют о

значительной детоксикацию речной воды, которая наступила в результате предокисления ДОХ.

Таблица 2.3.1

Результаты оценки токсичности и мутагенной активности образцов природной и питьевой воды на бактериальной тест-системе *S. thyphimurium*

№	Образцы воды	Характеристика образцов воды			
		токсичность (количество жизнеспособных клеток), %		мутагенная активность (количество His ⁺ - ревертантов) отн. ед.	
		ТА 100	ТА 98	ТА 100	ТА 98
	Контроль	100	100	1,0	1,0
1	Вода р. Ингулец	1	120	49,04	1,0
2	Вода р. Ингулец после предокисления ДОХ (0,5 мг/л)	80	110	1,0	1,0
3	Вода Кременчугского водохранилища	85	100	1,01	1,0
4	Вода Кременчугского водохранилища после предокисления ДОХ (0,5 мг/л)	50	80	1,60	1,0
5	Водопроводная вода г. Кременчуг	70	50	1,0	2,9
6	Водопроводная вода г. Кременчуг + 0,5 мг/л ДОХ	2	70	4,0	7,05
7	Вода р. Черная	190	130	1,0	3,0
8	Вода р. Черная + 0,5 мг/л ДОХ	180	340	1,0	1,0
9	Подземная вода г. Севастополь	200	810	1,0	5,0
10	Подземная вода + 0,5 мг/л ДОХ	160	640	1,0	5,0

При биотестировании этих же образцов воды (№ 1, 2) в бактериальной тест-системе *Salmonella thyphimurium TA 98* токсического действия не выявлено.

Наоборот, отмечена незначительная стимуляция числа жизнеспособных клеток по сравнению с контролем.

Вода из Кременчугского водохранилища (проба № 3) характеризовалась незначительным токсическим действием в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium TA 100* (численность жизнеспособных клеток снижена на 15 %). Для *S. thyphimurium TA 98* эта вода нетоксична; мутагенное действие не выявлено в обеих бактериальных тест-системах.

Предокисление диоксидом хлора речной воды из Кременчугского водохранилища (проба № 4) приводило к увеличению токсичности: численность жизнеспособных клеток снизилась от 80 % в речной воде до 50 % в воде после предокисления ДОХ по сравнению с контролем в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 100*; от 100 % в речной воде до 80% в воде после предокисления ДОХ - в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 98*.

Констатировано увеличения мутагенности в пробе № 4 в тест-системе *S. thyphimurium TA 100* в 1,6 раза по сравнению с речной водой.

То есть, в данном случае обработка природной воды ДОХ приводила к увеличению токсичности и мутагенного действия воды.

Биотестирование воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжение г. Кременчуга (проба № 5) свидетельствовало о ее повышенной токсичности в обеих тест-системах по сравнению с природной водой и увеличение мутагенной активности в тест-системе *S. thyphimurium TA 98* в 2,9 раза.

Обработка этой воды диоксидом хлора (проба № 6) приводила к увеличению токсичности в тест-системе *S. thyphimurium* TA 98 (численность жизнеспособных клеток снизилась от 70 % в водопроводной воде до 2 % в этой воде после обработки ДОХ). В тест-системе *S. thyphimurium* TA 100, наоборот, токсичность снизилась (численность жизнеспособных клеток увеличилась от 50 % в водопроводной воде до 70 % в этой воде после обработки ДОХ).

Мутагенная активность водопроводной воды после обработки диоксидом хлора в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* TA 100 увеличилась и превысила спонтанный уровень (контроль) в 4 раза; в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* TA 98 также увеличилась и превысила спонтанный уровень (контроль) в 7,05 раз (до обработки диоксидом хлора в 2, 9 раза).

Изучена токсичность и мутагенная активность проб воды на ДКП «Севгороводоканал», гидроузел № 3 (р. Черная, подземная вода артезианских скважин - пробы №№ 7-10) до и после обработки диоксидом хлора (табл. 2.3.1). Так, вода р. Черная (проба № 7) не имела токсического действия в бактериальных тест-системах *S. thyphimurium* TA 100 и *S. thyphimurium* TA 98, а, наоборот, отмечена стимуляция роста клеток >100 % в сравнении с контролем. Мутагенная активность воды р. Черная в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* TA 100 отвечала контролю, в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* TA 98 превышала спонтанный уровень (контроль) в 3 раза.

После обработки ДОХ воды г. Черная (проба № 8, см. табл. 2.3.1) стимуляция роста клеток несколько снизилась в тест-системе *S. thyphimurium* TA 100; в тест-системе *S. thyphimurium* TA 98 стимуляция роста клеток увеличилась в 2,6 раза по отношению к природной воде.

Мутагенная активность воды р. Черная после обработки диоксидом хлора в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 100* не изменилась и отвечала контролю; в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 98* – снизилась в 3 раза.

То есть, обработка диоксидом хлора воды р. Черная способствовала как детоксикации, так и снижению мутагенного действия.

Подземная вода не проявляла токсического действия на бактериальные тест-системы *S. typhimurium TA 100* и *S. typhimurium TA 98*, наоборот, отмечена стимуляция роста клеток >100 % по сравнению с контролем.

Мутагенная активность подземной воды в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 100* отвечала контролю, в бактериальной тест-системе *S.typhimurium TA 98* превышала спонтанный уровень (контроль) в 5 раз.

После обработки подземной воды диоксидом хлора мутагенные свойства воды не менялись в обеих бактериальных тест-системах.

Изучена токсичность и мутагенная активность образцов воды р. Днепр на ДКП «Водоканал», г. Запорожье на бактериальной тест-системе *S. typhimurium TA 100* при обработке ее хлором, диоксидом хлора и их комбинированном применении (табл. 2.3.2).

В контроле количество жизнеспособные клетки приняты за 100 %, а уровень спонтанного мутагенеза - 1,0.

Проба речной воды (№ 1) стимулировала рост и размножение клеток сальмонел; стимулирующий эффект составил 242,0 %, что связано, по видимому, с высоким содержанием органических веществ в воде. Мутагенная активность не выявлена.

Таблица 2.3.2

Результаты оценки токсичности и мутагенной активности образцов речной воды на бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* ТА 100 на водопроводе КП «Водоканал», г.Запорожье

№	Проба воды	Метод обработки	Токсичность, %	Мутагенная активность, отн. ед.
	Контроль	-	100,0	1,0
1	Речная вода	Без обработки	242,0	1,0
2	Речная вода	ДОХ, коагуляция, фильтрование	148,6	1,0
3	Речная вода	ДОХ, коагуляция, фильтрование, ДОХ	120	1,0
4	Речная вода	ДОХ, коагуляция, фильтрование, хлор	290	1,0
5	Речная вода	хлор, коагуляция, фильтрование. ДОХ	40	1,0
6	Речная вода	хлор, коагуляция, фильтрование, хлор	40	2,0
7	Речная вода	коагуляция, фильтрование, ДОХ	100	1,0
8	Речная вода	коагуляция, фильтрование, хлор	30	5,0

Обработка речной воды ДОХ с последующей коагуляцией (проба № 2) приводила к значительному снижению стимулирующего эффекта (в связи со

снижением концентрации органических веществ). Количество клеток сальмонел в условиях этого эксперимента составила 148,6 % по сравнению с 242,0 % в воде без обработки.

Численность жизнеспособных клеток сальмонел в речной воде, обработанной по схеме «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора» (проба № 3), составляла 120 % по сравнению с контролем. Эта проба воды мутагенной активности в бактериальной тест-системе *S. typhimurium* TA 100 не проявляла.

Проба речной воды, обработанная по схеме «диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор» (№ 4), нетоксична, но проявляла стимулирующий эффект 290 %, что выше, чем в речной воде (242 %) и не проявляла мутагенной активности.

Пробы речной воды, обработанные по схемам «хлор, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора» (№ 5) и «хлор, коагуляция, фильтрование, хлор» (№ 6), то есть хлором на стадии преокисления токсичны, численность жизнеспособных клеток сальмонелы снизилась до 40 % по сравнению с контролем, а проба № 6 оказала мутагенное действие, что является, вероятно, следствием образования хлорорганических соединений.

Особенно показательными являются пробы речной воды (табл. 2.3.2), которые обработаны по схемам «коагуляция, фильтрование, диоксид хлора» (№ 7) и «коагуляция, фильтрование, хлор» (№ 8). Проба № 7 отвечала контролю по количеству жизнеспособных клеток (100 %) и уровню спонтанного мутагенеза. Проба № 8 проявляла самое большое токсическое действие среди исследованных образцов воды (табл. 2.3.2) – 30 % по сравнению с контролем, и по мутагенному действию превышала спонтанный уровень (контроль) в 5 раз.

Полученные результаты отвечают данным литературы [12-14] и свидетельствуют о том, что обработка речной воды диоксидом хлора способствует как детоксикации речной воды, так и снижению мутагенного действия. Токсичность и мутагенная активность воды, обработанной ДОХ, ниже чем хлорированной (водопроводной воды).

Анализ различных средств обеззараживания воды с использованием хлора и его соединений позволяет сделать вывод, что ДОХ имеет ряд преимуществ по сравнению с хлором, гипохлоритом натрия и др. В частности, отмечается, что в результате реакции ДОХ с органическими компонентами образуются соединения, которые имеют более низкую канцерогенную активность по сравнению с соединениями, которые образуются при действии чистого хлора [68, раздел 1].

Выводы по результатам данных исследований, которые обобщены в работах [1-4, 19-22], следующие.

1. Исследовано комбинированное последовательное применение диоксида хлора и хлора (хлор-газа или гипохлориту натрия) для обеззараживания природных вод на 5 предприятиях Украины, которые готовят воду централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения, и изучены схемы введения этих окислителей в технологический процесс подготовки питьевой воды. Проведены органолептические, физико-химические, санитарно - токсикологические, микробиологические, вирусологические, экспресс-токсикологические исследования проб воды, обработанных по разным схемам введения окислителей.

2. Схема № 1 «Хлор, коагуляция, фильтрование, хлор». Хлорирование речной воды с высоким содержанием органических соединений приводит к образованию ТГМ, концентрации которых значительно

превышают гигиенические нормативы в питьевой воде. Хлорирование воды не гарантирует эпидемическую безопасность питьевой воды, особенно относительно вирусов. Хлорированная вода проявляет токсичное и мутагенное действие на бактериальные тест-объекты.

3. Схема № 2 «Хлор, коагуляция, фильтрация, диоксид хлора» не устраняет образование хлорорганических соединений в воде с высоким содержанием органических веществ; обеспечивает микробиологическое качество питьевой воды; обработка хлорированной воды диоксидом хлора может приводить к появления токсического и мутагенного действия питьевой воды.

4. Схема № 3 «Диоксид хлора, коагуляция, фильтрация, диоксид хлора» устраняет образование ТГМ в питьевой воде, гарантирует эпидемическую безопасность питьевой воды, в том числе по отношению к вирусам, но концентрации хлоритов в питьевой воде могут превышать ПДК.

5. Разработан алгоритм внедрения комбинированного последовательного обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора и хлором или гипохлоритом натрия, который включает: 1) построение кривой ClO_2 -поглощаемости для природной воды после предокисления диоксидом хлора, которая дает необходимую информацию относительно концентраций образовавшихся хлорит- и гипохлорит-анионов, остаточной концентрации ДОХ в зависимости от введенной дозы ДОХ за 30 мин. реакции; 2) построение кривой хлорпоглощаемости для очищенной воды (после предокисления диоксидом хлора, коагуляции и фильтрации) для установления доз хлора, необходимых для окисления хлорит-аниона до диоксида хлора.

6. Установлено, что максимальная концентрация образующихся хлоритов при определенной дозе ДОХ отвечает значению ClO_2 -поглощаемости.

7. Включение ДОХ в технологию подготовки питьевой воды на стадии предокисления приводит к снижению токсичности и мутагенной активности воды.

8. Схема № 4 «Предокисление речной воды диоксидом хлора, коагуляция, фильтрование, постобеззараживание хлором» – наиболее оптимальная схема при традиционных очистных сооружениях и высоком содержании органических веществ в воде. Применение диоксида хлора на стадии предокисления устраняет образование ТГМ в питьевой воде, гарантирует микробиологическое качество воды, в том числе по отношению к вирусам; не приводит к превышению ПДК хлоритов. Последующее хлорирование воды окисляет образовавшиеся хлориты до диоксида хлора, тем самым повышая эффективность обеззараживания, обеспечивает удаление хлоритов и бактериостатический эффект (продолжительное действие) в водораспределительных сетях.

9. Комплексное последовательное действие диоксида хлора и хлора имеет гигиенический (образуется минимальное количество побочных продуктов) и экономический (уменьшаются затраты окислителей) эффекты.

10. Разработаны рекомендации относительно внедрения комбинированного последовательного применения диоксида хлора и хлора (хлор-газа или гипохлорита натрия) для обеззараживания питьевой воды для каждого из предприятий.

11. Значение Cl_2 -поглощаемости природной воды за 30 мин. превышает CO_2 -поглощаемость в 2,5 раза (в мг/л); если их выразить как количество вещества

эквивалента, практически равны между собой. Эти величины можно объединить под названием «окислительная поглощаемость воды»: за 30 мин. контакта при обработке избытком окислителя поглощается определенное количество вещества эквиваленту окислителя, что не зависит от его природы. Окислительное поглощение является величиной интегральной и характеризует восстановительные свойства воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петренко Н.Ф. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора для обработки воды в системе централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Желтые Воды. *Гігієна населених місць*. 2003. Вып. 42. С. 92–95.
2. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора в системе централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Кременчуг. Н. Ф. Петренко и др. *Гігієна населених місць*. 2004. Вып. 43. С. 89–97.
3. Обеззараживание воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Севастополя диоксидом хлора. Перспективы внедрения. Н. Ф. Петренко и др. *Гігієна населених місць*. 2005. Вып. 46. С. 75–82.
4. Петренко Н.Ф., Мокиенко А. В., Васильева Т. В. Комбинированное применение хлора и диоксида хлора при подготовке питьевой воды из р. Днепр. *Гігієна населених місць*. 2006. Вып. 48. С. 112–116.
5. Питна вода та інфекційні хвороби: аналітичне та концептуальне дослідження ризику для здоров'я (огляд літератури та власних досліджень). А. М. Сердюк та ін. *Журнал Академії медичних наук*. 2008. Т. 14, № 4. С. 705–718.

6. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько - питного водопостачання : ДСанПіН № 383-96. Затв. наказом МОЗ України від 23.12.1996 р. № 383. – Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 15.04. 1997 р. за № 136/1940. Київ: МОЗ України. 1996. 21 с. (Державні санітарні правила і норми).
7. Руководство по гигиене водоснабжения под ред. С. Н. Черкинского. М.: Медицина, 1975. 328 с.
8. Hurst G. H., Knocke W. R. Evaluating Ferrous Iron for Chlorite Ion Removal. *J. AWWA*. 1997. V.8. P. 98–105.
9. Katz A., Narkis N. Removal of chlorine dioxide disinfection by products by ferrous salts. *Water Research*. 2001. V. 35 (1). P. 101–108.
10. Removal of Chlorite Residuals With Granular Activated Carbon: A Case Study. E. W. Howe et al. Proc. Conf. Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. AWWA, Denver, CO. 1999. 8 p.
11. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання : ДСТУ 4808-2007. [Чинний від 01.01.2009]. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 36 с. (Національний стандарт України).
12. Мокієнко А. В. Эколого – гігієнічні основи безпечності води, що знезаражена діоксидом хлору : автореф. дис. на здобуття наук. ступ. д. мед. н. : спец. 14.02.01 - гігієна та професійна патологія / А.В. Мокієнко. К., 2009. 36 с.
13. Ames B. N., McCann J., Yamasaki E. Methods for detecting carcinogenes and mutagenes with a Salmonella. Mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Research*. 1975. V. 31 (6). P. 347–364.

14. Mutagenic activity in humic water and alum flocculated humic water treated with alternative disinfectants. P. Backlund et al. *Sci. Total Environ.* 1985. № 47. P. 257–264.
15. Суммарная мутагенная активность (СМА) питьевой воды и способы водоподготовки из поверхностных водоисточников. Т. Е. Можаяева и др. Вода: экология, технология (ЭКВАТЕК-96) : II Междунар. конгресс : тезисы. докл. М.: Сибико Инт. 1996. С. 510–511.
16. Дезинфектанты и суммарная мутагенная активность (СМА) воды поверхностных водоисточников. В.С. Журков и др. Вода: экология, технология (ЭКВАТЕК-2000): IV Междунар. конгресс : тезисы докл. М.: Сибико Инт. 2000. С. 749–750.
17. Васильева Т. В., Панченко М. М., Васильева Н. Ю. Методика комплексной оценки токсичности и мутагенной активности в бактериальной (*Salmonella typhimurium* TA 98 и TA 100) и водорослевой (*Chlorella vulgaris* A) тест-системах. Интеллектуальные информационно-аналитические системы и комплексы. К., 2000. С. 78–84.
18. Васильева Н. Ю., Панченко Н. Н., Васильева Т. В. Комплексний мікробіологічний контроль вод полігону «Балай». *Вісник Одеського національного університету.* 2001. Т. 6 (1). С. 111–116.
19. Петренко Н. Ф., Васильева Т. В., Мокиенко А. В. Экспресс-токсикологическая оценка воды, обеззараженной диоксидом хлора. *Вісник морської медицини.* – 2003. – № 3 (22). – С. 118–122.
20. Петренко Н. Ф. Оптимальное обеззараживание при подготовке воды из р. Днепр. Мат-ли наук.- практ. конф. IV Міжнар. водного форуму «АКВА УКРАЇНА-2006». К.: Українська водна асоціація, 2006. С. 289–290.

21. Гігієнічне обґрунтування оптимального застосування окислювачів (хлору і діоксиду хлору) в процесі очистки води з р. Дніпро. Н. Ф. Петренко та ін. Зб. тез доп. наук.- практ. конф. (Другі марзєєвські читання) «Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України». К.: ДУ ІГМЕ ім. О. М. Марзєєва АМН України, 2006. С. 43 – 45.

22. Петренко Н. Ф. Особливості дослідження та впровадження послідовної комбінованої дії діоксиду хлору та хлору для знезараження питної води. *Гігієна населених місць*. 2011. Вип. 58. С. 116 – 122.

ОБСУЖДЕНИЕ

Итак, это труд под названием «Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты» подходит к концу. Больше десяти лет прошло, когда первый автор этой работы, окрыленный неплохой защитой докторской диссертации, предложил заняться этим делом. И занялся. Прошедшее десятилетие не просто цифра. Это эпоха, в которую вместились не самые лучшие события для воды в Украине. В целом, можно с уверенностью сказать, что об этой проблеме в стране забыли. И степень этой забывчивости увеличивается с ростом катастрофичности ситуации.

Конспективно состояние проблемы изложено в статье «От кого зависит решение проблемы воды в Украине?» [1].

Прежде всего, следует отметить, что Украина получила от СССР вполне жизнеспособную отрасль водоснабжения и водоотведения. Учитывая, что основные капитальные сооружения и производственные фонды создавались в 50-70 гг., эту сферу экономики нельзя было назвать отсталой. О ней надо было просто помнить и развивать. К великому сожалению этого не случилось. В настоящее время отрасль находится в бедственном состоянии. Иллюстрацией являются Указы двух предыдущих президентов, освещенные конспективно в предыдущей публикации [2]. Программа «Питьевая вода Украины» [3 в текущем 2020 году бесславно, как и многие другие социальные государственные программы, закончилась, поскольку практически не финансировалась и не выполнялась. Поэтому, новые технологии очистки и обеззараживания воды не разработаны и не внедрены.

Данные на 2005 г.: «более 50 % населения Украины пьет воду, не соответствующую даже ГОСТу» [4], изношенность в городах специальной техники, механизмов на водоканалах достигла 70% [5], по данным Государственного комитета по водному хозяйству, по уровню рационального использования водных ресурсов и качеству воды, включая наличие очистных сооружений, Украина согласно оценок ЮНЕСКО среди 122 стран мира занимает 95 место [6].

Применительно к нашей области знаний, а именно гигиене водоснабжения и водоотведения, до настоящего времени не только не решена, но крайне обострилась главная проблема - эпидемическая безопасность питьевой воды, как приоритетный критерий ее качества.

Несмотря на возрастающую актуальность водно-обусловленных инфекций, есть все основания полагать, что эта заболеваемость замалчивается. Для сравнения, в нашем двухтомнике по этой проблеме [7, 8] для США это 30 страниц и 50 ссылок, а для Украины 9 страниц и 12 ссылок, из которых информативной является одна (2005 г.) [9]. Согласно этим данным, на протяжении 10 лет (1995-2004 годы) в стране официально зарегистрирована 61 вспышка острых кишечных инфекций, связанных с водным фактором передачи возбудителя. Пострадало 8083 человека, из них - 50,2 % дети. Основное количество вспышек связано с загрязнением водопроводной воды вследствие аварийных ситуаций в сетях водоснабжения и водоотведения.

По нашим данным, до настоящего времени какая-либо систематизированная информация по данному вопросу в доступной научной литературе отсутствует, за исключением фрагментарных публикаций в сборниках конференций.

Для сравнения уместно привести данные Агентства охраны окружающей среды США (EPA). В работе [10] фигурирует подход к национальной оценке связи питьевой воды с эндемичными острыми желудочно-кишечными болезнями (AGI) по данным эпидемиологических исследований. Этот анализ показывает, что возникновение AGI происходит из-за питьевой воды в каждой конкретной общественной водопроводной системе и что статистическая оценка заболеваемости населения, потребляющего воду из каждой системы, позволяет сформулировать среднюю национальную оценку AGI из-за питьевой воды. Данные от коммунальных систем водоснабжения свидетельствуют, что заболеваемость AGI из-за питьевой воды может отличаться на несколько порядков величины. EPA развило аналитический подход и разработало модель национальной оценки ежегодной заболеваемости AGI из-за питьевой воды. Согласно этим расчетам средняя ежегодная заболеваемость AGI составляет порядка 8,5 % всех причин. В абсолютном выражении это означает 16,4 миллиона случаев ежегодно.

Следует отметить, что вспышечная водно-обусловленная инфекционная заболеваемость в настоящее время является лишь верхушкой айсберга. Дело в том, что последние десятилетия ознаменовались невероятным смещением акцентов в структуре инфекционной патологии и ее существенного влияния на неинфекционную заболеваемость. Это выражается в целом комплексе факторов риска, среди которых доминирующими являются ускорение глобальных негативных изменений (перенаселенность, урбанизация и миграция населения, антропогенный пресс на окружающую среду, природные и социальные катастрофы), что неизбежно вызвало рост иммунодефицитных состояний на популяционном и индивидуальном уровнях. В результате

девальвировали общеизвестные трактовки эпидемического процесса с точки зрения его эволюции. Подтверждением этому является появление за достаточно короткий период (с 1976 по 1996 г.) 30 новых инфекционных болезней. У каждого третьего умершего причиной смерти явились инфекционные заболевания. Принципиально изменился характер взаимодействия патогенов с организмом хозяина, поскольку преобладающими возбудителями стали условно-патогенные, убиквитарные (вездесущные) микроорганизмы, характерной особенностью которых является оппортунизм и длительная персистенция как в организме хозяина, так и в объектах окружающей среды (почва, вода, растения). В определенных условиях метаболического стресса (например, при дефиците питательных веществ) такие бактерии могут входить в *VBNC*-состояние (*Viable, But Non Culturable* – жизнеспособные, но не культивирующиеся). В этом состоянии бактерии не растут на стандартных культуральных средах, но сохраняют определенные признаки живых клеток, в частности, дыхательную активность и поглощение субстрата. Результатирующей этих метаморфоз является появление стертых, атипичных, медленно текущих, хронических патологических процессов или бессимптомных форм заболеваний, частота которых оказывается неизмеримо выше, чем острых инфекций. Неизмеримо возросла доля спорадической (нерегистрируемой) заболеваемости по сравнению со вспышечной, которая традиционно фиксируется [11, 12].

На этом фоне не мешает пролистать несколько страниц истории.

"Если дело идет о том, чтобы найти истинную причину широкого распространения болезней и некоторых зараз, опустошающих целые селения, то, конечно, качество воды, употребляемой для питья, ... гораздо чаще должно

быть обвиняемо, чем ветер и непогода". Это мнение врача И.А.Блументаля, опубликованное на страницах Московской медицинской газеты в 1865 г., не утратило своего значения не только в XIX, XX веках, но и в XXI веке [13].

В одном из первых учебников по гигиене (1896 г.) один из основоположников отечественной гигиены Ф. Эрисман сформулировал следующие критерии, позволяющие отнести воду к чистой в гигиеническом отношении: « 1) Ни одна из нормальных составных частей воды не должна быть в ней в таком количестве, чтобы пользование такой водой могло вредно отразиться на здоровье потребителей или ухудшить ее качество, вкус. 2) Вода не должна содержать посторонние примеси, вредные для здоровья потребителя или такие, которые свидетельствуют о загрязнении воды опасными в санитарном отношении веществами, или изменение физических свойств воды (вид, вкус, др.) делает ее неприятной. 3) Вода не должна быть средой распространения заразных болезней».

В 1911 году доктора Г.Ю.Броновицкий и С.К.Дзерговский, обеззараживая воду Дона раствором хлорной извести на Ростовской водопроводной станции, установили „совершенное уничтожение фекальных бактерий” [14].

Эта работа представляет интерес прежде всего предвосхищением проблем, которые были констатированы значительно позже. Так, авторы отмечали образование на фильтрах «специфического планктона» как результат «быстрого» роста устойчивых к хлору микроорганизмов. Ссылаясь на результаты токсикологических опытов, согласно которым «рыбы, наиболее чувствительные к хлору, живут в хлорированной воде 1,5 года», авторы осторожно предполагают, что "продукты взаимодействия

хлорной извести с органическими веществами, загрязняющими воду, следует в отсутствии данных о них и по опыту *американских* (выделено нами) городов считать безвредными»

Уже в начале XX века стало известно о возможности использования озона для очистки и обеззараживания воды. Так, в 1906 г. Ogier и Vonrap сделали доклад «Стерилизація питьевых водъ с помощью озона», а в сообщении С.Л.Рашковича на IV съезде русских зодчих (1911) «Стерилизація питьевой воды» озон характеризуется как наиболее мощное обеззараживающее средство.

В России испытания озона в качестве средства для обеззараживания воды были рекомендованы V Водопроводным съездом (1901 г.) после доклада известного инженера Н. П. Зимина, который характеризовал «озонирование воды как средство для устранения недостатков ее фильтрования при городских водопроводах». Съезд принял постановление «Об испытании способа озонирования в России в применении к делу снабжения городов речными и поверхностными водами». В развитие этого постановления уже в 1905 г. в Петербурге при Петропавловской больнице действовала экспериментальная установка для озонирования воды из р. Невы. Результаты исследований, которые проводили Г. В. Хлопин и К. Э. Добровольский, показали, что число бактерий после озонирования уменьшается в среднем на 98,8 %, улучшается вкус и цвет речной воды, а расход озона на обеззараживание воды колеблется в пределах 0,5—4,5 г/м³ [15].

Столь пространная историческая ремарка преследует одну цель – важность обеззараживания воды давно доказана. Как это сделать наиболее эффективно, безопасно, экономически и экологически приемлемо –

вопрос по-прежнему окончательно нерешенный и трудновыполнимый. Предстоящее обсуждение результатов аналитических и экспериментальных исследований, изложенных в 6 монографиях [7, 8, 16-19], кандидатской [20] и 2 докторских диссертациях [21, 22], призвано восполнить этот пробел.

Применительно к хлору [18] представляется необходимым выделить два краеугольных камня – хлоррезистентность и побочные продукты дезинфекции [23].

Анализ трактовок природы хлоррезистентности показывает следующее.

J. C. Hoff и E. W. Akin (1986 год) [24] объясняют это явление сугубо механистически, считая, что самый значительный механизм устойчивости связан с образованием ассоциатов «микроорганизм - частица». При этом авторы приводят данные литературы о росте числа доказательств повышенной устойчивости к дезинфектантам бактерий, встречающихся в окружающей среде, по сравнению с таковой для выращенных лабораторных культур [25-27]. Вместе с тем, заключают, что галогены как дезинфекционные средства, вероятно, являются общими цитоплазматическими ядами, которые воздействуют на многие витальные функции, и развитие генетически детерминированной устойчивости маловероятно.

В масштабном обзоре литературы (1999 год) Gerald McDonnell и A. Denver Russell [28] собственно о хлоррезистентности не сказано ничего. Хотя отмечается изученность плазмид – обусловленного активного выведения как принципиально важного механизма устойчивости ко многим антибиотикам, металлам, катионным дезинфектантам и антисептикам, таким как

QACs (четвертичные аммониевые соединения), хлоргексидин, диамидин, акридин, этидиум бромид.

Проанализированная нами динамика суждений A.D.Russell с 1996 по 2001 гг. [29 – 32] свидетельствует о формировании убеждения в существовании возможной связи между устойчивостью к биоцидам и антибиотикам.

Развивая эту концепцию, мы формулируем собственную гипотезу хлоррезистентности бактерий с фундаментальных позиций супрамолекулярной химии [33, 34], согласно которой в основе резистентности к биоцидам вообще и хлоррезистентности в частности лежит сложный двустадийный процесс информационно-пространственного взаимодействия рецептора и субстрата: на первом этапе происходит активное выведение под влиянием протонной двигательной силы биоцида (субстрата) продуцируемыми под его влиянием протеинами-транспортерами (рецепторами); на втором происходит реплицирование информации с измененных регуляторных генов (субстратов) на мобильные генетические носители (МГН) - плазмиды, транспозоны, интегроны (рецепторы) с учетом принципа двойной комплементарности, то есть оптимального соотношения информации, которую несет субстрат, и информации, которую способен воспринять рецептор. Заключительным звеном формирования резистентности бактерий к хлору, как биоциду, являются биопленки, где происходит обмен генами резистентности между бактериями как носителями МГН на основе распознавания и комплементарности.

С нашей точки зрения, проблема адаптивной мультirezистентности бактерий к биоцидам, оказывающей первостепенное влияние на эпидемический процесс, имеет непосредственное отношение к такому сугубо токсикологическому явлению, как гормезис (hormesis), инвертированная реакция дозы или U-эффект -

двухфазовое действие химических веществ (ксенобиотиков, лекарств и природных ядов), при котором малые дозы вызывают стимуляцию, а большие ингибирование биологических показателей. Показано, что горметические зависимости "доза - эффект" встречаются у представителей биоты всех уровней организации, начиная от вирусов и бактерий и заканчивая приматами и человеком с широким диапазоном доз [35].

Подтверждением фундаментальности гормезиса как универсальной биомедицинской парадигмы являются наши данные [36]. 1) Установлена стимуляция сперматогенеза у белых крыс под влиянием диоксида хлора в концентрации (1,35 мг/дм³), которая находится в пределах диапазона биоцидных доз (1,00 -1,50 мг/дм³). 2) В речной воде, обработанной диоксидом хлора, выявлено большее стимулирующее влияние на бактериальный тест-объект (*S. typhimurium*), чем исходной речной воды.

По нашему мнению, существует общий горметический механизм формирования устойчивости патогенной микробиоты, в том числе возбудителей водно-обусловленных инфекций. Хлор и его соединения, как превалирующие средства обеззараживания воды во всем мире, в остаточных концентрациях ($\leq 0,5$ мг/дм³), регламентируемых нормативными документами [37], в числе других факторов оказывает горметическое стимулирующее влияние на рост санитарно-показательной и патогенной микрофлоры. Это обеспечивает персистенцию циркуляции патогенов в водной среде и питьевой воде во взаимосвязи с круглогодичной спорадической заболеваемостью населения. Эта гипотеза, несомненно, нуждается в адекватном теоретическом и экспериментальном обосновании [38].

Применительно к проблеме галогенсодержащих соединений как побочных продуктов хлорирования воды следует отметить такие принципиально важные в токсиколого-гигиеническом плане позиции.

При обосновании предельно допустимой концентрации хлороформа в питьевой воде [39] Г. Н. Красовский отмечает следующее: увеличения частоты опухолей не наблюдалось ни в одной из групп, за исключением той, в которой хлороформ вводили животным зондом в пищевод в дозе 250 мг/кг (5000 мг/л); введение хлороформа с питьевой водой в течение 24 месяцев не привело к повышению частоты опухолей у мышей ни в одной из групп, в том числе и при концентрации 300 мг/л, которая в 5000 раз выше ПДК (60 мкг/л) хлороформа в питьевой воде; методика обоснования гигиенических нормативов содержания химических канцерогенов в питьевой воде предусматривает ежедневное потребление человеком 2 л воды. При этом не учитываются реалии: а) более половины этого объема составляет кипяченая вода, в которой концентрации ГСС существенно снижаются; б) возрастает тенденция использования бутилированных питьевых и минеральных вод; в) сельское население в значительной своей части пользуется нехлорированной колодезной водой.

Обобщение данных зарубежных исследователей в отечественных работах [40, 41] показывает следующее. Потребление населением питьевой воды с повышенным содержанием ХФ следует считать *одним из факторов* (выделено нами), способных вызвать у людей заболевание раком [40]. А при анализе онкологической заболеваемости населения необходимо учитывать методологические погрешности относительно а) вариабельности качества воды, в том числе, по сезонам года, по точкам отбора в процессе достаточно длительного (десятилетиями)

потребления; б) необходимости выделения канцерогенного риска ГСС среди других антропогенных загрязнителей; в) отсутствия точных количественных характеристик качества питьевой воды 15 или 20 лет назад; г) миграционных характеристик населения; д) влияния питьевой воды не из домашнего крана, а на работе [42]; е) профессиональных вредностей; ж) всего комплекса антропогенных воздействий от радиационных до стрессорных.

Подводя итог нашего анализа данных литературы по влиянию ГСС на организм теплокровных и человека, отметим, что противоречивость изложенного вовсе не отрицает очевидности непреложного факта, что эти вещества являются чужеродными, то есть чистыми ксенобиотиками, поскольку в молекулах клеток организма человека и живой природы в целом нет связи между атомами углерода и хлора. Поэтому, адаптационные механизмы к токсическому действию ГСС эволюционно отсутствуют [43].

Вместе с тем, это не отрицает, что ГСС, как потенциальные токсиканты и канцерогены, могут вызвать токсический или отдаленный эффект только в том случае, если: а) попадут в питьевую воду в значимых концентрациях; б) проникнут в адекватно чувствительный организм в результате питья или приеме водных процедур (главным образом ингаляционно); в) достигнут органа-мишени; г) будут обладать активными молекулами или радикалами; д) смогут преодолеть системы антиоксидантной защиты организма [43]; е) будут способны вызвать повреждение мембранных и цитоплазматических структур клетки; е) необратимость повреждения запустит механизмы токсических эффектов и генетических трансформаций.

Подводя итог сказанному, трудно не согласиться с двумя точками зрения касательно этого вопроса.

«Для любого подхода в оценке риска острые диарейные патогены представляют более важную проблему риска для муниципального водоснабжения независимо от степени ущерба здоровью, вызванному побочными продуктами дезинфекции» [44].

«...многие опасности, сопутствующие хлорированию в виде его побочных продуктов - больше функция методологии оценки риска, используемой US EPA, чем свидетельство подлинной опасности. ... остается открытым вопрос относительно того, является ли реальным более высокий риск рака, сопутствующий хлорированию питьевой воды, при проведении эпидемиологических исследований из-за ряда косвенных факторов» [45].

В 2014 году исполнилось 40 лет открытию Johannes Rook в 1974 году взаимосвязи между образованием тригалометанов (ТГМ) и хлорированием воды, содержащей природные органические вещества (NOM). В последующем были обнаружены сотни других классов побочных продуктов дезинфекции (DBPs). В 1976 году американским Национальным Онкологическим институтом было постулировано, что хлороформ, как доминирующий ТГМ, является канцерогеном, что вызвало большое количество исследований эпидемиологии и токсикологии хлорированной питьевой воды. В 1985 году это утверждение признано неправильным. Возникает вопрос: что мы знаем о воздействиях на здоровье человека DBPs в питьевой воде? В настоящее время в этом контексте единственной жизнеспособной гипотезой остается рак мочевого пузыря у населения Северной Америки и Европы с оговоркой, что хлорируемая питьевая вода *способствует* (выделено автором) повышенному

рisku этой формы рака. Несмотря на некоторые недавние оценки ингаляторного и трансдермального воздействия, какой-либо агент с достаточным канцерогенным потенциалом не выявлен, а механистическая модель такого канцерогенеза не разработана. Следовательно, разумный предупредительный подход к контролю DBPs остается единственным жизнеспособным вариантом на основе четырех десятилетий доказательств.

Обсуждая диоксид хлора следует отметить отсутствие необходимости подробного анализа его биоцидного действия. Тем более, что это подробно изложено в кандидатской [20] и докторской [21] диссертациях, двух монографиях [16, 18] и статье [47].

Предметом обсуждения будет двойственность токсикологической значимости диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов), которая, по моему мнению, с точки зрения опасности для организма в силу абсолютно необоснованной аггравации постигнет столь же бесславная участь, как и ГСС, о которых подробно сказано выше.

Обсуждая токсикологическую значимость диоксида хлора и его производных, следует вернуться к хрестоматийной отечественной работе С. А. Фридлянда и Г. З. Кагана (1971) [48], которую можно было бы считать устаревшей и не придавать ей существенного значения. Если бы не одно но. Эти авторы установили, что в среднем в ротовой полости связывается *не более* (выделено нами) 30 % первоначальной концентрации диоксида хлора в воде, а в желудке (без учета гипотетического содержимого, поскольку эксперименты проводились с желудочным соком) практически за первые 5 мин. связывалось до 93 % введенной дозы, а после 30 минут при всех испытанных концентрациях (10 и 100 мг/л) оставались следы этого соединения, находящиеся на грани аналитического нуля.

Парадокс в том, что все многочисленные исследования, которые мы цитировали и анализировали, этот предельно простой факт не учитывали. Отсюда напрашивается совершенно очевидный вывод, что более углубленные токсикологические изыскания следовало проводить после того, когда станет ясно, во-первых, какие продукты окисления возникли в результате реакций диоксида хлора в первые минуты перорального поступления в организм, то есть в желудке, который у лабораторных крыс, как наиболее распространенных тестовых токсикологических моделей, всегда содержит остатки пищи; во-вторых, выяснения вопроса, что собственно оказалось в крови и органе – мишени после пребывания диоксида хлора в пищеварительном тракте от ротовой полости до кишечника. Если следовать такой логике, то, по крайней мере, для наиболее встречающихся в экспериментальных работах доз диоксида хлора 10 и 100 мг/л, которые в любом случае агравируют реальные условия обеззараживания любой воды (включая сточную), его токсикологическая значимость минимальна, а все выявленные токсические эффекты не имеют ни к диоксиду хлора, ни к его производным какого-либо отношения.

Наша библиография по обоснованию безопасности диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов) посвящена различным аналитическим и экспериментальным аспектам этой проблемы. Автор озаботился ею еще в 2003 году [49], а продолжил в 2006 [50] и 2008 [51].

Подробный анализ с точки зрения агравированности токсичных эффектов диоксида хлора приведен в диссертации [21] и статье [47], поэтому подробно останавливаться на этом вопросе нецелесообразно. Следует, с нашей точки зрения,

акцентировать внимание на следующих принципиальных моментах.

Обсуждая результаты исследований по токсикологическим эффектам ДОХ, хлорита и хлората, авторы обзора [59] отмечают, как одно из основных препятствий внедрения ДОХ для обеззараживания питьевой воды, вероятное токсическое влияние на эпителий желудочно-кишечного тракта и репродуктивную функцию в *весьма низких дозах* (выделено нами) (10 и 100 мг/л). В основе такого вывода находятся результаты, полученные в работе [60], где установлено, что потребление крысами питьевой воды с содержанием 10 и 100 мг/л ДОХ и хлорита в течение трех недель ингибировало включение ^3H -тимидина в ядра яичек и тонкой кишки и стимулировало это явление в печени.

Автором установлено [21], что ДОХ в концентрации 1,35 мг/л не только не вызывает гистопатологических изменений в яичках подопытных животных, но и стимулирует сперматогенез.

Обсуждая полученные нами данные с учетом сведений о нормировании хлоритов и хлоратов в питьевой воде по данным различных источников, можно заключить следующее.

Нами констатировано, что ДОХ, хлориты и хлораты в концентрациях 1,35; 1,35; 1,67 мг/л не оказывают отрицательного влияния на организм лабораторных животных при длительном применении (100 дней), что выражается в отсутствии достоверных изменений показателей крови, перекисного гемолиза эритроцитов, перекисного окисления липидов.

Сравнивая полученные результаты с данными об увеличении активности каталазы эритроцитов крови у крыс, потреблявших воду с концентрацией ДОХ 100 мг/л, и у мышей - 10 и 100 мг/л, а также тенденции к падению

осмотической резистентности эритроцитов у крыс после воздействия ДОХ в концентрации 1-10 мг/л в течение девяти месяцев [71], можно заключить, что изученная нами концентрация ДОХ была либо значительно ниже (в 8-80 раз) (для влияния на активность каталазы эритроцитов), либо находилась на уровне минимальных концентраций (при оценке тенденции к падению осмотической резистентности при длительном воздействии).

Установленная нами недостоверность либо идентичность исследованных параметров по сравнению с контролем в первом потомстве самок крыс, потреблявших воду с тем же ранжированием питьевого режима, а также отсутствие значимых изменений по результатам гистологических, гистохимических и цитохимических исследований позволяет косвенно судить об отсутствии эмбриотоксического и тератогенного эффекта ДОХ, хлоритов и хлоратов в изученных концентрациях.

Вместе с тем, нами показано наличие определенных структурно-функциональных изменений внутренних органов взрослых подопытных животных по сравнению с контролем, состоящих в увеличении плотности распределения сперматогониев и сперматоцитов 1 и 2 порядка в яичках (ДОХ); усилении активности NO-S в клетках селезенки во всех подопытных группах; диапедезе эритроцитов в тканях печени и кишечника (хлораты). Это подчеркивает необходимость продолжения исследований по токсикологической оценке диоксида хлора и его производных. Прежде всего, в контексте пересмотра существующих ПДК хлоритов в питьевой воде (0,2 мг/л) и установления ПДК хлоратов.

Следует отметить, что изученная концентрация хлоритов почти в 2 раза превышает уровень, рекомендованный ВОЗ и почти в 7 раз – отечественный норматив. Вместе с тем следует учесть, что при

концентрации ДОХ 1,35 мг/л количество образующихся хлоритов будет составлять максимально 70 % от введенного исходного реагента [16], то есть 0,945 мг/л, что несколько ниже норматива ЕРА (1,0 мг/л) [62], превышает уровень, рекомендованный ВОЗ (0,7 мг/л) [63] и значительно ниже установленного безвредного уровня 1,7 мг/л [64]. Учитывая, что остаточная концентрация хлоратов не превышает 1 % от введенного ДОХ [65], можно судить о безвредности диоксида хлора при обеззараживании воды в концентрациях, не превышающих 1,35 мг/л.

Если учесть, что данная концентрация находится в пределах диапазона 1,0-1,5 мг/л установленных нами эффективных биоцидных концентраций ДОХ по отношению к приоритетным вирусным контаминантам питьевой воды, включая вирус птичьего гриппа; мультирезистентным штаммам *P. aeruginosa*, *S. aureus*, грибов рода *Candida*, что согласно данным литературы уровень ДОХ 1,3 мг/л вызывает инактивацию ооцист криптоспоридий [66], можно сделать заключение о сочетаемости двух эффектов – эпидемической безопасности и химической безвредности воды, обеззараженной ДОХ в изученной концентрации.

В обсуждении полученных токсикологических результатов мы сочли целесообразным интерпретировать их с точки зрения эффекта гормезиса, который объясняет стимуляцию сперматогенеза у животных под влиянием изученной концентрации и усиление активности NO-S в клетках селезенки во всех подопытных группах. Реализация этого явления в эксперименте выразилась в некотором превышении плодовитости в группе самцов и самок, потреблявших воду с ДОХ, по сравнению с контрольной и другими опытными группами.

Применительно к диоксиду хлора как перспективному средству обеззараживания воды, и его производным (хлоритам и хлоратам), как это видно из вышеприведенных данных, гормезис следует рассматривать как то недостающее звено приемлемости риска, которого не доставало во всех предыдущих токсикологических исследованиях этого дезинфектанта [16, 18, 21]. Если диоксид хлора в дозах, оказывающих бактерицидное и вирулицидное действие, вызывает стимулирующее влияние на определенные морфофункциональные параметры лабораторных животных (с очевидной возможностью экстраполяции на человека), правомерно ли говорить об ограничении его использования, тем более повторять нормирование его производных хлоритов (0,2 мг/л) [67], используя устаревшие данные когда-то общеизвестного Перечня 1983 года [68], а не рекомендации ВОЗ (0,7 мг/л) [63]. Следует отметить, что в основу наших советских нормативов положена работа [69] (1980 г.) по обоснованию предельно допустимой концентрации хлорита натрия *в воде водоемов* (выделено нами).

Экотоксикологический аспект применения диоксида хлора также представляется автору чрезвычайно интересным, что объясняет необходимость его подробного обсуждения.

В разделе 7 упоминаемой работы автора [21] обоснована нецелесообразность экотоксикологической оценки диоксида хлора, поскольку в обеззараженной сточной воде он отсутствует, и необходимости проведения таких исследований для хлорита и хлората, тем более, что освещенность этой проблемы в литературе крайне недостаточна. Здесь следует отметить существенные различия токсикологической значимости хлорита и хлората для гидробионтов. В случае хлорита мы

установили, что для исключения его токсического воздействия в водных экосистемах с интенсивным развитием бентосных водорослей - макрофитов концентрации хлоритов в обеззараженных ДОХ вторично-очищенных сточных водах не должны превышать 1,0 мг/л, а медианная летальная концентрация LC_{50} хлоритов для коротко-циклических гидробионтов *Artemia salina* и *Daphnia magna* составляет 1,2 и 0,8 мг/л соответственно, что в среднем также составляет 1,0 мг/л. Таким образом, полученные результаты позволяют судить о безвредности хлоритов, образующихся при обеззараживании ДОХ в дозах до 2 мг/л городских сточных вод, по отношению к водной биоте различной степени организации. Такой риск будет тем более минимальным, если учесть, что мы рекомендуем применение ДОХ для обеззараживания сточных вод объектов повышенного эпидемического риска, сток которых на порядки меньше суммарного стока населенных пунктов.

Обсуждая полученные результаты с точки зрения данных литературы, следует отметить следующее. В работе Fisher с соавт. [70] показано, что побочные продукты хлорирования, сформированные в присутствии аммиака, столь же токсичны, как и хлор. Как известно, в воде диоксид хлора быстро восстанавливается до хлорита [71]. Burton и Fisher [72] обнаружили, что диоксид хлора весьма быстро распадается в воде эстуария. Порядка 67 % начальной дозы диоксида хлора 0,34 мг/л распались в течение 5 минут до полного исчезновения в пределах 30 мин. В предыдущих исследованиях Fisher и Burton [73] показано, что хлорит был главным продуктом распада диоксида хлора в эквивалентных ему количествах. В исследовании [74] установлено, что хлорит намного менее токсичен, чем хлор, для видов всех семейств, кроме *Daphnidae*. Вместе с тем, авторы подвергают сомнению

экотоксикологическую значимость *Daphnidae* или видов любого другого очень чувствительного семейства, поскольку, если рассматривать эти гидробионты как звено трофической цепи, другие источники пищи для рыб, проверенные в этом исследовании (copepods и ostracods), оказались намного менее чувствительными к хлориту, чем *Daphnidae*.

Корреспондируя результаты исследований токсичности хлоратов для коротко – циклических планктонных гидробионтов *Daphnia magna* Straus и *Nitocra spinipes* Воеск к данным литературы представляется необходимым отметить следующее.

Прежде всего, вызвала некоторое удивление более чем значительно меньшая величина гигиенического норматива ВОЗ для хлората (0,7 мг/л) [63] по сравнению с экологическим LC_{50} (560, 590 мг/л) для зоопланктона по нашим данным, что сопоставимо с цифрой 563 мг/л для фитопланктона по данным литературы [75]. Эти данные кардинально отличались от полученных нами ранее в той же лаборатории данных по хлоритам как предшественникам хлоратов: установленная нами безвредная (за исключением некоторого повышения активности NO-синтазы в ткани селезенки) токсикологическая концентрация хлоритов на уровне 1,35 мг/л (при рекомендованном уровне ВОЗ 0,7 мг/л) наоборот несколько превышала LC_{50} для коротко- и длинно-циклических гидробионтов – 1 мг/л.

Очевидность агравированности токсиколого- и экогигиенической значимости диоксида хлора подробно обсуждена в работе [76]. Фрагментарно это выглядит следующим образом.

Авторы документа [77] акцентируют внимание на отсутствии возможности получения адекватного и корректного норматива для хлората и отталкиваются в

этом от результатов исследований [78], на основании которых недействующей на гипофиз и щитовидную железу (NOAEL) является доза 30 мг/кг в день. Расчет tolerable daily intake (TDI) (толерантное ежедневное потребление) для хлората следующий. Эта цифра делится на фактор неуверенности 1000, который складывается как множитель факторов межвидовых вариаций ($\times 10$), внутривидовых вариаций ($\times 10$) и учета кратковременности исследования ($\times 10$). Этот TDI (0,03 мг/кг веса) сопоставим с таковым для добровольцев. Поскольку хлорат отнесен к группе VIB (соединения или вещества, для которых неизвестен канцерогенный эффект для человека), maximum acceptable concentration (MAC) (максимальная приемлемая концентрация) рассчитывается следующим образом: $0,03 \text{ мг/кг веса} \times 70 \text{ кг веса тела взрослого} \times 0,80 = 1,68$, где 0,03 мг/кг веса – TDI, вычисленное выше, 70 кг – средний вес тела взрослого, 0,80 – цифра, отражающая долю (80%) влияния питьевой воды. Данная сумма делится на 1,5 с учетом ежедневного потребления взрослым 1,5 л питьевой воды. В результате MAC составляет 1,12 мг/л (округленно 1 мг/л).

В обзоре [79] приведены другие расчеты, согласно которым при том же уровне TDI (0,03 мг/кг веса) и факторе неуверенности 1000, вес взрослого принимается за 60 кг, а ежедневное потребление взрослым питьевой воды за 2 л. В этом случае MAC составляет 0,7 мг/л. Эта цифра нашла отражение в последнем Руководстве ВОЗ по качеству питьевой воды [63].

Оценка токсичности хлората по отношению к гидробионтам (микроорганизмы, водоросли, беспозвоночные и рыбы) показала следующие средние уровни $E(L)C_{50}$ для пресноводных и морских разновидностей: микроорганизмы - 38 583 мг/л; микроводоросли - 563 мг/л; беспозвоночные - 2442 мг/л;

рыбы - 3815 мг/л. Следует отметить, что морские красные макроводоросли были нечувствительны к хлорату, тогда как определенные морские бурые макроводоросли (например, *Fucus* sp.) оказались исключительно чувствительными (острая токсичность $<0,1$ мг/л) [75]. Основываясь на данных литературы, позволяющих предположить, что хлорат поступает в клетки растений посредством ассимиляции нитрата и последующего восстановления в хлорит, авторы приходят к выводу о конкурентном взаимодействии нитрата и хлората в системе N – редуктазы. В другой работе [80] показано, что анаэробный рост с хлоратом как акцептором электронов является высокоэнергетическим процессом, при котором происходит восстановление хлората до хлорида в результате фосфорилирования.

В заключение этого фрагмента обсуждения представляется целесообразным сослаться на работы проф. Г.Н. Красовского. Констатация общей закономерности токсических воздействий при различиях конкретных величин ПДК (высокотоксичные для человека вещества токсичны и для животных, и для растений, и для гидробионтов) [81], не отменяет, а предполагает следующее: не может быть единой системы эколого-гигиенических ПДК, поскольку биологическая основа экологических и гигиенических нормативов существенно различна; чувствительность человека и гидробионтов ко многим химическим веществам неодинакова; социально-экономическая роль экологических и гигиенических нормативов несопоставима [82]. Это в определенной степени объясняет, почему при ссылке на источник литературы по нормированию хлорита мы выделили *в воде водоемов*, поскольку распространение этого норматива на человека неправомерно и совпадение этой цифры с предыдущим нормативом ВОЗ не более чем случайность.

В подтверждение своей точки зрения автор [82] приводит сравнительную оценку гигиенических [68] и рыбохозяйственных [83] нормативов. Выяснилось, что всего для 333 наименований из общей массы более 2500 имеются и гигиенический, и рыбохозяйственный нормативы. При этом для 87 (26,1 %) гигиенические нормативы равны или ниже рыбохозяйственных. Если сосредоточить внимание на веществах, нормированных в гигиене воды и для нужд рыбного хозяйства по токсикологическому признаку вредности, а их всего 115, то и в этом случае доля веществ, для которых наблюдается аналогичная закономерность совпадает с предыдущей 24,3 %. В целом какое-либо соответствие гигиенических и рыбохозяйственных нормативов практически отсутствует, коэффициент корреляции между этими величинами как для общей массы 333 веществ, так и для 115 веществ с токсикологическим признаком вредности не превышает 0,380.

Таким образом, по мнению Г.Н. Красовского [82], объединение в применяемом в гигиенических исследованиях термине «эколого-гигиенический» экологии и гигиены является скорее формальным, чем логически обусловленным. Гигиенические критерии вредности веществ выражаются в соответствующих токсикометрических, санитарно-химических и органолептических характеристиках, позволяющих оценить опасность загрязнения для человека, и как главной величине – в гигиенической ПДК вещества в воде. Экологические критерии, в полной мере еще не разработанные, как правило включают в себя токсикометрические параметры веществ для различных представителей водной флоры и фауны и являются основанием для разработки рыбохозяйственных ПДК,

близких по смысловому значению к экологическим нормативам для воды водных объектов.

Формально обе системы нормативов объединяет единственное общее звено – направленность на охрану и предотвращение загрязнения поверхностных водных объектов, а именно – использование при расчетах ПДС. Здесь допустимо создание обобщенных перечней, включающих в себя одновременно нормативы всех веществ, установленные как для гигиенических, так и для рыбохозяйственных целей. Представителям санитарной службы при осуществлении предупредительного санитарного надзора в области охраны водных объектов, в частности при согласовании ПДС и других водоохранных мероприятий, во избежание ошибок необходимо в первую очередь исходить из величин гигиенических ПДК и допускать использование рыбохозяйственных нормативов лишь в тех случаях, когда это не является опасным для здоровья населения, то есть если рыбохозяйственные ПДК ниже гигиенических. Во всех остальных случаях системы имеют самостоятельное значение, не являясь взаимозаменяемыми и должны действовать раздельно.

Соглашаясь с автором [82], нельзя не отметить, что ответ на поставленный вопрос состоит еще и в необходимости вынужденной «перестраховки» при экстраполяции данных токсикологических экспериментов от животных на человека в виде фактора неуверенности 1000, справедливость которого подтверждается сопоставимостью TDI (0,03 мг/кг веса) исходя из NOAEL хлората 30 мг/кг в день [84] и отсутствием каких-либо неблагоприятных эффектов при исследованиях на добровольцах при потреблении питьевой воды с концентрацией хлората 0,036 мг/кг в день в течение 12 недель [85, 86].

Анализ данных литературы и проведенных нами исследований позволяет заключить, что ДОХ следует рассматривать как наиболее предпочтительное средство минимизации персистирующе - мультивариантного риска патогенов питьевой воды [8, 87, 88].

Обосновано, что диоксид хлора обеспечивает соответствие качества воды на этапах очистки и обеззараживания по приоритетному критерию – эпидемической безопасности, в том числе при контаминации исходной воды поверхностных водоисточников вирусами. На этом этапе диоксид хлора выполняет важнейшую барьерную функцию в контексте предотвращения загрязнения питьевой воды болезнетворными микроорганизмами. На следующем этапе «срабатывает» значимая бактерицидность ДОХ в контексте удаления биопленок в системах водораспределения. Следующим барьером является вторичное обеззараживание воды диоксидом хлора перед подачей непосредственно потребителю, что препятствует возможному их инфицированию водно-обусловленными патогенами. Это имеет особое значение для индивидуумов из групп риска, к которым относятся пациенты больниц, иммунобиологическая резистентность которых снижена, а восприимчивость к возбудителям, особенно нозокомиальных инфекций возрастает. В этом случае диоксид хлора является дезинфектантом – протектором этих патологий в тех случаях, когда вода является фактором передачи и может, как мы предполагаем, быть эффективным средством профилактики при использовании для дезинфекции самых различных поверхностей – от комплектующих дыхательной аппаратуры до стен в операционных. Применение ДОХ для обеззараживания сточных вод, прежде всего объектов повышенного эпидемического риска, позволяет свести к

минимуму загрязнение водных сред, прежде всего пресных поверхностных водоемов, используемых как источники питьевого водоснабжения, возбудителями опасных инфекционных заболеваний и, опосредовано, повысить барьерную функцию водоочистных сооружений по отношению к этим возбудителям [18, 21].

К сказанному следует добавить: если учесть результаты проведенных нами токсиколого-гигиенических исследований относительно экспрессии образования оксида азота в лимфоидных элементах селезенки под влиянием ДОХ, хлоритов и хлоратов и, в результате, повышении их агрессии, можно прийти к выводу о возможном иммуностимулирующем влиянии ДОХ и его производных в этих концентрациях. Вероятно, это следствие эффекта гормезиса [36], в результате которого клетки увеличивают продукцию цитопротекторных и укрепляющих белков, антиоксидантных ферментов и белковых носителей [89, 90]. Это позволяет предположить следующее: диоксид хлора в изученной концентрации (1,35 мг/л) можно рассматривать не только как средство, минимизирующее эпидемический риск при потреблении питьевой воды, но в определенной степени как иммуномодулятор, что, безусловно, требует проведения глубоких биохимических и иммунологических исследований [91].

Судя по данным литературы, интерес к исследованиям биологической (микробной) контаминации питьевой воды как необходимости ее обеззараживания, побочных продуктов дезинфекции и применению диоксида хлора, как адекватного средства решения этих проблем, не ослабевает.

Результаты исследований [92] показали, что 75% проанализированных образцов питьевой воды из водопроводной сети положительны для грибов в диапазоне

1-3000 КОЕ/мл. Идентифицированы девять штаммов плесневых грибов и четыре штамма дрожжей, в частности *Bjerkandera*, *Penicillium*, *Paraconiothyrium*, *Paecilomyces*, *Debaryomyces*, *Rhodotorula* и *Cryptococcus*. Хотя дрожжи показали более высокую частоту обнаружения, плесневые грибы рода *Penicillium* (шесть штаммов) представляются значимыми как продуценты микотоксина. Анализ микотоксинов и экстрактов органики *P. ochrochloron* и *P. purpurogenum* показал наличие фенолов, спиртов, алкенов, монотерпенов, альдегидов и алканов, при этом фенолы являлись преобладающей группой (40-88%). Результаты показали, что *Penicillium* и *Debaryomyces* могут быть индикаторами присутствия грибов и дрожжей в системах питьевой воды.

В работе [93] подчеркивается важность учета жизнеспособных, но некультурабельных (VBNC) патогенов *P. aeruginosa* и *L. pneumophila* в домашних системах питьевой воды при проведении их дезинфекции.

Самый высокий уровень мультирезистентности к антибиотикам аутохтонных бактерий *Rhodospirillaceae* был обнаружен в изолятах из маленьких притоков реки Swist (Германия), при этом происходило его парадоксальное уменьшение с увеличением влияния муниципальных сточных вод [94].

Всеобъемлющий обзор [95] посвящен международной оценке водных паразитарных вспышек, которые произошли с января 2004 по декабрь 2010 г. Установлено, по крайней мере, сто девяносто девять вспышек. 46,7% зарегистрированных вспышек произошли в Австралии, 30,6% в Северной Америке и 16,5% в Европе. *Cryptosporidium spp.* были этиологическим агентом в 60,3% (120) вспышек, *Giardia lamblia* в 35,2% (70) и другие простейшие в 4,5% (9). Четыре вспышки (2%) были вызваны *Toxoplasma gondii*, три (1,5%) *Cyclospora*

cajetanensis. Авторы констатируют отсутствие систем наблюдения в странах с наибольшим числом вспышек, однако страны с системами наблюдения не установили международную стандартизацию систем отчетности.

Разрывы водопроводных труб могут представлять угрозу для населения, поскольку их возникновение и ремонт могут привести к низкому или отрицательному давлению как потенциальной причине загрязнения питьевой воды из почвы [8]. Оценка этого явления сложна, поскольку в этом случае чаще всего наблюдаются легкие желудочно-кишечные заболевания (GI), которые не фиксируются органами здравоохранения. Применение множественной модели показало положительную корреляцию и повышенный риск GI в результате аварий систем водораспределения [96].

Проведена оценка роли фитопланктона, в частности цианобактерий, как предшественников DBP [97].

Потенциал формирования (FP) побочных продуктов дезинфекции (DBP) из природного органического вещества (NOM) в источниках поверхностной воды предполагает учет ключевых детерминант качества воды (WQDs): ультрафиолетовое поглощение (UV254), цветность и концентрация растворенного органического углерода (DOC) [98].

Количественная оценка микробного риска питьевой воды предусматривает ее безопасность в случае меньше одной инфекции на 10 000 человек в год. Автора работы [99] считают, что дезинфекция воды диоксидом хлора при низких начальных концентрациях (0,05-0,1 мг/л) является главным методом обеспечения эпидемической безопасности питьевой воды. В то время, как обработка УФО аденовируса дозами 40 или 73 мДж/см² была недостаточна без дезинфекции диоксидом хлора.

В статье исследована инактивация свободной (FE) и связанной с частицей (PAE) *E. coli* диоксидом хлора (ClO_2). Результаты эксперимента показали, что концентрация частиц была основным фактором влияния на эффективность инактивации PAE с отрицательной корреляцией, тогда как экспозиция и доза ClO_2 показали положительную корреляцию [100].

Оценены формирование DBP и цитотоксичность в сточных водах после обработки ClO_2/Cl_2 . Установлено уменьшение формирования галогенированных DBPs с уменьшением процента хлора. Присутствие ClO_2 уменьшило THMs, но это не относилось к ГУК и ГАН в присутствии аммиака. Уменьшение процента Cl_2 привело к увеличению уровней бромированных DBPs. Высокое содержание азота аммиака при обработке ClO_2/Cl_2 значительно увеличило цитотоксичность [101].

Как известно, Италия является едва ли не мировым лидером по применению диоксида хлора в водоподготовке. Согласно данным химической компании Caffaro по состоянию на 1996 год (по иронии судьбы именно в этом году была внедрена первая на территории бывшего СССР диоксидная установка в г. Ильичевск) в малых и средних муниципалитетах Италии работало в общей сложности порядка 4000 генераторов диоксида хлора. Поэтому исследования диоксида хлора в этой стране продолжают. И здесь следует отметить очень интересные работы группы исследователей из Кремоны, возглавляемой Sabrina Sorlini, которые имеет смысл процитировать.

В исследовании [103] пробы воды различного происхождения (альпийское озеро, искусственное озеро и река) подвергали комплексной очистке, включающей предокисление, коагуляцию/флоккуляцию, адсорбцию на гранулированном активированном угле и дезинфекцию. Оценивали влияние обработки на ClO_2 -поглощаемость и

формирование побочных продуктов дезинфекции (ТГМ, адсорбируемый органический галоген /АОГ/, хлорит и хлорат). Результаты показали, что коагуляция/флоккуляция и адсорбция на активированном угле оказывают наиболее значительное влияние на сокращение потребления дезинфектанта. Преодоление воды искусственного озера KMnO_4 и NaClO определяло самую высокую ClO_2 -поглощаемость. Независимо от водного источника количество хлорита по схеме $\text{ClO}_2 - \text{NaClO}$ было на 40-60% ниже, чем по схемам $\text{ClO}_2 - \text{KMnO}_4$ или $\text{ClO}_2 - \text{ClO}_2$. NaClO приводил к формированию высоких уровней АОГ и ТГМ в воде искусственного озера (до 60 и 20 мкг/л соответственно), в то время как при окислении ClO_2 формирование ТГМ было меньше на 98% по сравнению с NaClO . Последующая обработка железосодержащим коагулянтом/флоккулянтом во время предварительного окисления удаляла хлорит на 90 %, главным образом из-за его восстановления до хлорида. Дальнейшая адсорбция на активированном удаляла АОГ и ТГМ соответственно на 50-60% и 30-98% и заканчивала удаление хлората и хлорита.

Цель работы [104] состояла в оценке влияние нескольких видов обработки на потреблении диоксида хлора, формирование хлорита и хлората на заключительной стадии окисления/дезинфекции воды станции очистки Кремоны (Италия). Изучены следующие процессы: окисление перманганатом калия, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия, коагуляция/флоккуляция с хлоридом железа и сульфатом алюминия, фильтрация и адсорбция на активированном угле. Результаты показали, что высокую хлордиоксидпоглощаемость при использовании в предварительном окислении гипохлорита натрия или перманганата калия. С другой стороны, диоксид хлора приводит к самому высокому образованию

хлорита и хлората. Процесс коагуляции/флоккуляции после предварительного окисления показывает уменьшение хлордиоксидпоглощаемости, если перманганат калия используется как окислитель с хлоридом железа и сульфатом алюминия. Поэтому комбинация этих процессов приводит к снижению уровней хлорита и хлората. Сульфат алюминия предпочтителен с точки зрения сокращения хлордиоксидпоглощаемости и минимизации формирования хлората и хлорита. Активированный уголь уменьшил хлордиоксидпоглощаемость приблизительно на 50% и формирование DBP приблизительно на 20-40%.

В системе питьевого водоснабжения Кремоны на севере Италии в течение 6 лет (2006-2011) анализировали концентрации диоксида хлора, хлорита и хлората. Результаты показали высокую хлордиоксидпоглощаемость, которая была на 0.12 мг/л выше хлорпоглощаемости. Концентрация хлорита превышала 700 мкг/л в 12-16 % случаев за первые 2 года, в 48 % - в 2008 г. и в 1-8% результатов в 2009 – 2011 гг. В частности, хлорит превысил 700 мкг/л в точках сети, более удаленных от очистных установок. С другой стороны концентрация хлората всегда была ниже 200 мкг/л.

Число публикаций по гигиеническим и медико-биологическим аспектам применения озона как средства обеззараживания воды (помимо монографии [19]), по сравнению с диоксидом хлора, относительно невелико и касается исключительно биоцидной активности озона [106-108].

В третьем томе [19] в конце характеристики биоцидной активности озона подробно освещена проблема послероста бактерий в озонированной воде, которая неопровержимо свидетельствует: без финального дезинфектанта в системах централизованного

водоснабжения озон применять нельзя. Авторы работы [109] (1984 г.) отметили, что полной инактивации в апробированных условиях озонирования поверхностных вод никогда не происходило; предположили, что в воде присутствуют многие виды бактерий с различной природной чувствительностью к дезинфекции; продемонстрировали, что органические загрязнения сдерживают дезинфекционную способность озона.

При обсуждении токсикологических особенностей озона как средства обеззараживания воды следует отметить, что львиную долю в этом фрагменте занимает оценка бромата, как побочного продукта окисления воды озоном.

Вместе с тем, нельзя не акцентировать внимание на вопрос образования ТГМ при озонировании с последующим хлорированием. Совместное использование хлора и озона в технологической схеме может как уменьшать, так и увеличивать количество хлорорганических соединений (ХОС) в очищенной воде.

Показано, что использование предозонирования или двухстадийного озонирования с заключительной обработкой хлорамином обеспечивает минимальное количество ХОС, в то время как введение озона, а затем хлора в неочищенную воду может существенным образом увеличить содержание ХОС в воде по сравнению с использованием одного хлора [110-112].

В работе [113], посвященной вопросу образования ТГМ при озонировании их предшественников с последующим хлорированием, установлено, что при озонировании гуминовых кислот (концентрация 100 мг/л) с последующим хлорированием создаются условия, при которых образуются максимальные количества хлороформа.

Проблемы токсичности озона и его побочных продуктов остаются актуальными [114, 115], несмотря на то, что озон общепризнанный дезинфектант в водоподготовке и широко применяется во многих странах. Это связано с широким спектром органических веществ, которые могут образовываться при озонировании природной воды: алифатические и ароматические спирты, альдегиды, кетоны, одно- и двухосновные карбоновые кислоты, оксикарбоновые кислоты и другие, среди которых есть токсичные вещества [116, 117]. В обзоре [118] обобщены данные в этой области исследований.

Показано, что мутагенные и, возможно, канцерогенные побочные продукты могут формироваться при определенных условиях озонирования [117, 119]. Согласно данным, опубликованным в работе [120], семь из 28 озонированных органических соединений обладают мутагенной активностью. В результате исследования [121] установлено, что озонирование толуола приводит к образованию 10 и более других веществ, среди которых идентифицированы более опасные и токсичные, чем исходные. Об актуальности данной проблемы констатировано в обобщающей статье [122].

При количественном сравнении мутагенной активности отдельных побочных продуктов хлорирования и озонирования растворов гуминовых кислот и известных канцерогенов оказалось, что акролеин, формальдегид и глиоксаль, как продукты озонирования, имели такой же ДНК - повреждающий потенциал, как и типичные канцерогены 2-ацетил-2-аминофлуорен, N-метил-N(-нитро-N-нитрозогуанидин, ацетилтансульфонат, бенз(а)пирен и более высокий, чем такие продукты хлорирования, как ТГМ (бромформ, хлороформ, дибромхлорметан, дихлорбромметан). Хотя некоторые продукты озонирования по ДНК - повреждающим свойствам более

активны, чем типичные продукты хлорирования, с санитарно-гигиенической точки зрения они не равнозначны. Хлорорганические соединения не подвергаются биологическому окислению и имеют тенденцию к накоплению в организме человека, тогда как кислородсодержащие органические соединения биodeградируют и достаточно быстро распадаются при прохождении воды через распределительную сеть. Фильтрация озонированной воды через ГАУ значительно снижает ее мутагенную активность [120]. По мнению автора [123], только схема обработки воды с озоном и угольными фильтрами позволяет получить воду с показателями качества, которые отвечают требованиям мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности.

Определенную токсикологическую значимость броматов, как побочных продуктов озонирования, до настоящего времени нельзя назвать однозначной. Согласно заключению Международного агентства исследования рака [124] “существуют неадекватные доказательства канцерогенности бромата калия для человека при наличии достаточного количества фактов у подопытных животных. Поэтому общая оценка такова: бромат калия является возможным канцерогеном для человека (группа 2В)”.

Анализ технологического раздела показывает, что синтез озона является процессом энергоемким, технологически сложным, а озонирование воды наиболее дорогостоящим методом обеззараживания и окисления.

С гигиенической и медико-экологической точек зрения применение озонирования как самостоятельного средства обеззараживания воды в системах централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения невозможно. Это объясняется необходимостью как дополнительной сорбционной

доочистки воды, так и обязательного введения финального дезинфектанта (хлора, хлораминов, диоксида хлора), обеспечивающего пролонгирующий обеззараживающий эффект в водоразводящих сетях.

Следует сказать, что мы осознанно не подвергли анализу другие окислители, которые можно использовать для обеззараживания воды. Речь идет о перекиси водорода, йоде, броне, перманганате калия [125], перуксусной кислоте [126]. Однако, начиная этот труд, мы заранее оговаривали анализ средств обеззараживания воды, применяемых в промышленных технологиях водоподготовки. Для перечисленных окислителей это пока пилотные либо промышленные испытания, поэтому их доля в рынке обеззараживания воды относительно невелика.

Обобщение изложенного материала в работах [127-133] сводится к следующему.

Оценка эффективности дезинфектантов [134] основана на оценке значения произведения “С×Т”, где С - концентрация дезинфектанта, а Т - время контакта, которые необходимы для определенного процента инактивации отобранной разновидности микроорганизмов. Отношение между С и Т выражается следующим эмпирическим уравнением $k = C^n \times T$, где n - коэффициент растворения; k - определенная постоянная для каждого вида микроорганизмов.

Графическим выражением этого уравнения в логарифмической форме является прямая, где "n" - тангенс угла наклона. Если $n = 1$, “С×Т” имеет постоянное для дезинфектанта значение, а увеличение концентрации предполагает сокращения времени контакта. Если $n > 1$, доминирующий фактор для дезинфекции - дезинфицирующая концентрация; если $n < 1$, время контакта более важно, чем дезинфицирующая концентрация. Параметр “С×Т” позволяет

классифицировать дезинфектанты по степени их эффективности относительно контрольных микроорганизмов, сравнивая чувствительность разных микроорганизмов к конкретному реагенту (табл. 1).

В работах [135, 136] констатировано, что из всех текущих потенциальных альтернатив свободному остаточному хлору, применяемых для обеззараживания питьевой воды (озон, диоксид хлора и хлорамины), озон - самый мощный биоцид. Для диоксида хлора, в отличие от свободного остаточного хлора, характерно увеличение эффективности при возрастании рН воды в диапазоне, при котором обычно применяется дезинфекция. Хлорамины - более слабые биоциды, чем гипохлорит - ион, и являются наименее эффективной формой свободного остаточного хлора. Следует отметить, что количественное ранжирование биоцидных действий невозможно из-за существенных различий и микроорганизмов, и экспериментальных условий их изучения. В связи с этим лабораторные исследования не всегда корректно применять непосредственно к использованию дезинфектантов в натуральных условиях.

Таблица 1

Значение “С×Т” при дезинфекции воды окислителями [134]

Микро-организмы	Хлор (рН=6-7)	Хлорамин (рН=8-9)	ДХ (рН=6-7)	Озон (рН=6-7)
<i>E. coli</i>	0,034-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
<i>Polio 1</i>	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
<i>Rotavirus</i>	0,01-0,05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
<i>Enterovirus</i>	20	220	7	0,5
<i>G. Lamblia cysts</i>	47-150	2200	26	0,5-0,6
<i>G. Muris cysts</i>	30-630	1400	7,2-18,5	1,8-2,0
<i>Criptosporidium parvum cysts</i>	7200	7200	78	5-10

В обзорах [135, 136] при оценке сравнительной эффективности альтернативных средств обеззараживания воды анализировались два критерия оценки дезинфицирующих средств - "биоцидная эффективность" и "стабильность". Биоцидная эффективность касается эффективности дезинфицирующих средств по отношению к вирусам и бактериям в диапазоне рН 6 - 9. Стабильность отражает способность вступать в реакции с веществами/соединениями и является мерой постоянства в рассмотренной системе. Ранжирование для биоцидной эффективности (от лучшего к худшему): озон > диоксид хлора > свободный хлор > хлорамины. Ранжирование для стабильности (от лучшего к худшему): хлорамины > диоксид хлора > свободный хлор > озон (табл. 2).

Таблица 2
Сравнительная характеристика дезинфектантов

Дезинфектант	Биоцидное действие	Стабильность	Последствие	Влияние рН (6-9) на биоцидное действие
Озон	1	4	4	Незначительное
Диоксид хлора	2	2	1	Эффективность несколько увеличивается при возрастании рН
Хлор	3	3	2	Эффективность значительно уменьшается при возрастании рН
Хлорамины	4	1	1	Незначительное

Таким образом, принципиальное преимущество (по сравнению с озоном и хлором) диоксида хлора как средства обеззараживания воды состоит в оптимальном соотношении биоцидной эффективности, стабильности и последствия как основополагающих критериев оценки химических дезинфектантов.

Этот том неслучайно охватывает УФО и комбинированные методы: во-первых первый является частым элементом вторых, во-вторых, доля этих средств обеззараживания в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов Украины до настоящего времени минимальна.

Главная проблема биоцидного действия УФО – реактивация микроорганизмов, что неизбежно требует введения финального дезинфектанта, однозначно свидетельствует о невозможности самостоятельного использования УФО в централизованных системах водоснабжения и очевидной целесообразности его применения на небольших предприятиях по выпуску, например, фасованной воды или безалкогольных напитков.

Подробный анализ комбинированных методов проводить нецелесообразно. Во-первых, это уже сделано в конспективном виде в этой книге. Во-вторых, основная цель исследований в этом направлении состоит в детоксикации сточных вод от различных ксенобиотиков, удаление которых обычными методами невозможно. Поскольку, это не состояло в числе задач этой работы, теряется смысл подробного анализа этой проблемы. В токсиколого-гигиеническом аспекте представляют интерес две работы.

Цель исследования [137] состояла в определении генотоксичности поверхностной воды из трех источников после окисления УФО/ H_2O_2 (лампы среднего давления МР) и фильтрации на гранулированном активированном

угле (GAC). Образцы после каждого этапа обработки проанализированы на генотоксичность с использованием тестов Comet assay с клетками НерG2 и Эймса II.

Тест Comet assay не показал генотоксичности ни в одном из образцов. В тесте Эймса II также не получен генотоксический ответ с TAMix (микстом шести штаммов), однако штамм TA98 показал увеличение генотоксической активности после MP-UV/H₂O₂ во всех трех образцах. Последующая обработка GAC эффективно уменьшила генотоксичность до уровня контроля в двух образцах и ниже уровня для предварительной очищенной воды в одном образце. Результаты показывают, что обработка UV/H₂O₂ может привести к формированию генотоксических побочных продуктов, которые могут быть удалены последующей фильтрацией GAC.

Установлено, что при условии высокого УФ-фотолиза ($3,13 \times 10^4$ мкМ/м²/сек) наблюдается почти полное разрушение моно-, ди- и трихлоруксусных кислот за 50, 30 и 25 минут, соответственно [138].

Что касается комбинированных методов, то анализ показывает, что за ними будущее в Украине [139]. Это убедительно показано в разделе 2, который целиком и полностью посвящен исследованиям докторской диссертации Наталии Федоровны Петренко [22], впервые не только в Украине, но и в странах бывшего СССР, научно обосновавшей комбинированные методы обеззараживания воды. Эта работа явилась логическим продолжением ее кандидатской диссертации [20], посвященной гигиеническому обоснованию применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки.

В результате исследования и внедрения последовательного комбинированного действия диоксида и хлора для обеззараживания питьевой воды установлено следующее [22].

1. Преодоление речной воды диоксидом хлора, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание хлором – наиболее оптимальная схема для подготовки воды из поверхностных источников, загрязненных сточными водами, с высоким содержанием органических веществ.

2. Применение диоксида хлора на стадии преокисления позволяет обеспечить микробиологическое качество питьевой воды, в том числе по вирусологическим показателям; содействует эффективному удалению органических соединений из воды на стадиях коагуляции и фильтрации, не приводит к превышению в питьевой воде ПДК тригалометанов, токсичности и мутагенной активности.

3. Финальное хлорирование воды (хлором или гипохлоритом натрия) после стадии преокисления диоксидом хлора приводит к окислению хлоритов до диоксида хлора, что повышает эффективность обеззараживания, обеспечивает удаление хлоритов и бактериостатический эффект (продолжительное действие) в водораспределительных сетях.

Для развитых стран комбинированные технологии очистки и обеззараживания воды - обыденное настоящее.

Например, схема очистки воды в Барселоне, представленная на Workshop on Safety Plans as an Instrument to Guarantee the Right to Water for Urban Customers (Kyiv, April 12th, 2011) в докладе главного технолога компании Aigües de Barcelona Jordi Martín-Alonso.

Технология водоочистной станции Sant Joan Despí Waterworks схематически выглядит следующим образом. Вода реки Llobregat River подвергается преокислению диоксидом хлора (1-й блок), затем подается на коагулирование и флокулирование, седиментацию и фильтрацию на песчаных фильтрах (3-й блок), затем

производят смешивание воды в равных пропорциях с подземной водой, после чего вода в равных пропорциях идет на блок 3а (озонирование с последующей фильтрацией на ГАУ) и блок 3б (ультрафильтрация, обратный осмос, реминерализация), затем вода смешивается в равных пропорциях и обеззараживается хлором перед подачей в водоразводящую сеть.

Такая технология позволяет минимизировать риски загрязнения питьевой воды; промотировать профилактические меры; сосредоточиться на критических контрольных точках водоочистой станции и водоразводящей сети; обеспечить своевременный on-line мониторинг качества воды; гарантировать надлежащий и своевременный риск-менеджмент; оптимизировать контроль качества воды; минимизировать риск для здоровья потребителей [140].

Вышеизложенное подчеркивает настоятельную необходимость исследований по обоснованию внедрения комбинированных технологий очистки и обеззараживания воды в Украине.

Для этого представляется необходимым срочное выполнение следующих мер [141].

1. Создание независимого межведомственного Центра воды [142], деятельность которого, во-первых, будет основываться на соответствующем Законе Украины (предыдущий [3], действие которого истекает в текущем 2020 году следует признать полностью провальным), во-вторых, будет иметь максимально возможное финансирование с соответствующими статьями бюджета на текущие годы, в-третьих, для которого государственными учреждениями будут созданы все благоприятные условия для привлечения отечественных и зарубежных инвестиций в эту сверхважную сферу экономики.

2. Создание в рамках Центра мощного аналитического отдела с новейшим программным аппаратом для комплексной оценки и прогнозирования проблемы воды в целом, начиная от состояния всех водных ресурсов и заканчивая технологиями очистки воды в каждом конкретном случае.

3. Определение состояния проблемы «Вода и водно-обусловлены инфекции», поскольку после книг [7, 8] (2008 год) отсутствовали заметные публикации, посвященные эпидемической безопасности питьевой воды.

4. Принципиальное усовершенствование экспериментальных исследований по гигиене воды до уровня современности. Это касается, например, изучения следующих принципиальных вопросов:

- фундаментальные и прикладные исследования биопленок в системах водоснабжения и госпитальных экосистемах [11, 12];

- загрязнение поверхностных водоемов, которые в значительной мере эвтрофированы, цианобактериями и цианотоксинами с оценкой их влияния на здоровье населения [143, 144];

- оценка контаминации воды стойкими органическими загрязнителями (СОЗ): хлорорганическими пестицидами (ХОП), полихлорированными бифенилами (ПХБ) и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) [145, 146];

- определение уровней загрязнения поверхностных водоемов фармпрепаратами и гормонами, которые широко исследуется во всем мире;

- математическое моделирование влияния воды различного происхождения (питьевой, рекреационной и т.п.) на состояние здоровья населения [147];

5. Оценка вклада ливневых вод в городах и поселках в микробное и химическое загрязнения поверхностных и подземных вод.

6. Оценка уровней загрязнения рекреационных вод и их влияние на возникновение талассогений [148].

7. Пересмотр нормирования химических показателей качества воды, по крайней мере относительно некоторых эссенциальных [149] и условно-эссенциальных элементов [150].

8. Переформатирование роли воды в жизни человека от эпидемической безопасности и химической безвредности этой жидкости в «воду здоровья», которая благодаря современным технологиям будет не просто утолять жажду, а будет служить мощным источником жизненно важных веществ (от микроэлементов до пробиотиков и антиоксидантов широкого спектра действия). Это не что иное как аналогия принципиального изменения парадигмы современной медицины от «медицины болезней» к «медицине здоровья».

В заключение имеет смысл напомнить заключительную фразу упоминаемой здесь книги [8]: «Если говорить о стремлении куда-то, например, об интеграции в мировое сообщество, в первую очередь в Европу, необходимо, с нашей точки зрения, прежде всего навести порядок в собственном доме. Это напрямую касается порядка с питьевой водой, в которой, как в капле чистой воды, отражается качество жизни».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокиенко А.В. От кого зависит решение проблемы воды в Украине? *Водоснабжение и водоотведение*. 2014. №5. С. 57 - 60.
2. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Обоснование применения диоксида хлора для обеззараживания воды. *Водоснабжение и водоотведение*. 2014. №3. С. 20 – 23.
3. Закон України «Про Загальнодержавну програму «Питна вода України на 2006 - 2020 роки» № 2455 - IV від 03. 03. 2005 *Урядовий кур'єр*. 13. 04. 2005. № 68.
4. Абрамович І.А. Проблемы водоканалов и возможные пути их решения. Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕТЕВК – 2005». 24 – 27 травня, м. Ялта, 2005 р. С. 23 – 26.
5. Петросов В.А. Безопасность питьевого водоснабжения. Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕТЕВК – 2005». 24 – 27 травня, м. Ялта, 2005 р. С. 94 – 99.
6. Сташук В.А. Развитие системы интегрированного управления водными ресурсами Украины. Матеріали науково – практичних конференцій III Міжнародного водного форуму АКВА УКРАЇНА – 2005. 04 – 07 жовтня 2005р., м. Київ, 2005. С. 18 – 21.
7. Вода и водно-обусловленные инфекции. А. В. Мокиенко и др. Одесса: «Лерадрук». 2008. Т. 1. 412 с.
8. Вода и водно-обусловленные инфекции. А. В. Мокиенко и др. Одесса: ООО «РА «АРТ-В». 2008. Т. 2. 288 с.
9. Світа В.М. Вода як фактор передачі збудників інфекційних захворювань. СЕС профілактична медицина. 2005. №3. С. 48 – 50.

10. An approach for developing a national estimate of waterborne disease due to drinking water and a national estimate model application. M. Messner et al. *Journal of Water and Health*. 2006. V. 4, Suppl. 2. P. 201 – 240.
11. Біопленки госпитальних екосистем: стан проблеми і сучасні підходи до її вирішення. Під ред. А.В. Мокиєнко, В.А. Пушкіної, А.І. Гоженко. Одеса: ТОВ ВНП "Інтерсервіс", 2014. 578 с.
12. Мокиєнко А.В. Біоплівки шпитальних екосистем: від антагонізму до синергізму. *Вісник національної академії наук України*. 2014. №7. С. 34 – 44.
13. Романенко Н.А., Сергієв В.П., Рахманін Ю.А. О необходимости включения ооцист криптоспоридий в число показателей эпидемической безопасности питьевой воды. *Гигиена и санитария*. 2001. №1. С.18-19.
14. Бронівіцький Г.Ю., Дзерговський С.К. Результати обеззараживання води Дона розчином хлорної извести на Ростовській водопровідній станції. *Русській лікар*. 1911. № 41. С. 7 – 11.
15. Хлопинь Г.В., Добровольський К.З. Обезвреживаніє питтьєвої води посередством озона вь примененіи кь улучшенію водоснабженія С-Петербурга. СпБ: Тип. Мин. вн. дель, 1907. 44 с.
16. Петренко Н. Ф., Мокиєнко А. В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. Одеса. Optimum. 2005. 486 с.
17. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. Обеззараживанія води. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 1. Хлор и его соединения Одеса. ТЭС. 2011. 484 с.
18. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. Обеззараживаніє води. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 2. Диоксид хлора. Одеса. ТЭС. 2012. 604 с.

19. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 3. Озон. Одесса. Фенікс. 2017. 322 с.
20. Петренко Н. Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки : дис. ... к. б. н: 14.02.01 ДУ „Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва Академії медичних наук України”. К., 2002. 164 с.
21. Мокиенко А. В. Эколого-гигиенические основы безопасности воды, обеззараженной диоксидом хлора: дис. ... д. мед. н.: 14.02.01 ГУ «Институт гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева АМН Украины». К., 2009. 348 с.
22. Петренко Н. Ф. Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води: дис. ... д. б. н: 14.02.01 ДУ „Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва Академії медичних наук України”. К., 2012. 396 с.
23. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Гигиенические и медико-экологические аспекты применения хлора как средства обеззараживания воды (анонс монографии). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2012. № 2(8). С. 65-71.
24. Hoff J. C., Akin E. W. Microbial Resistance to Disinfectants: Mechanisms and Significance. *Environmental Health Perspectives*. 1986. V. 69. P. 7 – 13.
25. Favero M. S., Drake C. H. Factors influencing the occurrence of high numbers of iodine-resistant bacteria in iodinated swimming pools. *Appl. Microbiol.* 1966. V. 14. P. 627 – 635.

26. Factors affecting comparative resistance of naturally occurring and subcultured *Pseudomonas aeruginosa* to disinfectants. L. A. Carson et al. *Appl. Microbiol.* 1972. V. 23. P. 863 – 869.
27. Enhanced chlorine resistance in tap water—adapted *Legionella pneumophila* as compared with agar medium-passaged strains. J. M. Kuchta et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. V. 50. P. 21 – 26.
28. McDonnell G., Russell A. D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clinical Microbiology Reviews.* 1999. V. 12, N 1. P. 147 – 179.
29. Russell A.D., Day M.J. Antibiotic and biocide resistance in bacteria. *Microbios.* 1996. V.85, N342. P. 45 – 65.
30. Russell A.D. Bacterial resistance to disinfectants: present knowledge and future problems. *J. Hosp. Infect.* 1999. V.43. P. 57 – 68.
31. Russell A.D. Mechanisms of bacterial insusceptibility to biocides. *Am. J. Infect. Control.* 2001. V.29, N 4. P. 259 – 261.
32. Russell A.D. Antibiotic and biocide resistance in bacteria: introduction. *Symp. Ser. Soc. Appl. Microbiol.* 2002. V.31, N 4. P. 1S – 3S.
33. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. Стійкість бактерій як міждисциплінарна проблема. Механізм формування адаптивної мультирезистентності бактерій до біоцидів із погляду фундаментальних основ супрамолекулярної хімії. *Вісник Національної академії наук України.* 2010. №8. С. 49 – 56.
34. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Адаптивная мультирезистентность бактерий: к анализу вклада в эволюцию эпидемического процесса. *Профілактична медицина.* 2011. №2. С. 90 – 95.

35. Calabrese E. J., Blain R. The occurrence of hormetic dose responses in the toxicological literature, the hormesis database: an overview. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2005. V. 202, N 3. P. 289 – 301.
36. К обоснованию гормезиса как фундаментальной биомедицинской парадигмы (обзор литературы и результатов собственных исследований). Л.М. Шафран и др. *Современные проблемы токсикологии.* 2010. №2 – 3. С. 13 – 23.
37. ДСанПіН 2.2.4 – 171 – 10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною, затверджено Наказом МОЗ України 12.05.2010 р. № 400.
38. Мокієнко А.В., Гоженко А.І., Петренко Н.Ф. Хлорування води: знезараження або адаптивність, інактивація чи стимуляція? *Вісник національної академії наук України.* 2012. №11. С. 32-40.
39. Красовский Г. Н., Ильницкий А. П., Воронин В. М. Обоснование предельно допустимой концентрации хлороформа в питьевой воде. *Гигиена и санитария.* 1991. №2. С. 14 – 15.
40. Сергеев Е. П., Елаховская Н. П., Скворцов А. Ф. Гигиеническое значение трансформации химических веществ с образованием хлороформа в процессе обеззараживания питьевых вод. *Гигиена и санитария.* 1981. №6. С. 56 – 59.
41. Новиков Ю. В., Ноаров Ю. А. О значении тригалометанов в питьевой воде. *Гигиена и санитария.* 1984. №4. С. 51 – 55.
42. Saracci R. Epidemiological Strategies and Environmental Factors. *Int. J. Epidemiol.* 1978. V. 7, N2. P. 101 – 112.

43. Біологічні основи екологічної безпеки використання хімічних засобів знезаражування питної води (Огляд літератури та власних досліджень). А. І. Гоженко та ін. *Журнал Академії медичних наук*. 2008. Т. 14, № 1. С. 134 – 149.
44. Ashbolt N. J. Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products (DBPs). *Toxicology*. 2004. V. 198. P. 255 – 262.
45. Bull R.J. Key Health Issues With Alternate Disinfectants. Proc. Intern. Symp. "Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues", 1998. P. 27 – 44.
46. Hrudehy S. E., Fawell J. 40 years on: what do we know about drinking water disinfection by-products (DBPs) and human health? *Water Science and Technology: Water Supply*. 2015. V. 15 (4). P. 667-674.
47. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Гигиенические и медико-экологические аспекты применения диоксида хлора как средства обеззараживания воды (анонс монографии). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2012. №3(9). С.41-60.
48. Фридлянд С. А., Каган Г. З. Экспериментальные данные к обоснованию остаточных концентраций диоксида хлора в воде. *Гигиена и санитария*. 1971. № 11. С. 18 – 21.
49. Мокиенко А.В. Диоксид хлора: критический анализ некоторых публикаций. *Вода і водоочисні технології*. 2003. №3(7). С.68-71.
50. Мокиенко А.В. О безопасности диоксида хлора или критический анализ публикаций-2. *Вода і водоочисні технології*. 2006. №1 (17). С.23-27.
51. Мокиенко А.В. О безопасности диоксида хлора: экспериментальное, аналитическое и концептуальное обоснование. *Вода і водоочисні технології*. 2008. №6(30). С. 33-39.

52. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Хлориты в питьевой воде: токсиколого-гигиенические, технологические, аналитические аспекты. Сборник мат-лов II Межд. конгр. «Вода, напитки, соки». Москва, 2004. С.101 – 102.
53. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Хлориты в питьевой воде (Обзор литературы и результатов собственных исследований). *Питьевая вода*. 2004. № 6. С. 17 – 22.
54. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Анализ рисков для здоровья населения питьевой воды, обеззараженной диоксидом хлора (обзор литературы и собственных исследований) *Актуальні проблеми транспортної медицини: навколишнє середовище; професійне здоров'я; патологія*. 2006. № 1 (7). С. 138-150.
55. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Токсиколого-гигиеническая оценка диоксида хлора как средства обеззараживания воды (обзор литературы и результатов собственных исследований). *Современные проблемы токсикологии*. 2006. №4. С. 44-49.
56. Диоксид хлора и питьевая вода: к обоснованию безвредности (сообщение 1). А.В. Мокиенко и др. *Современные проблемы токсикологии*. 2008. №1. С.42-45.
57. Диоксид хлора и питьевая вода: к обоснованию безвредности (сообщение 2). Хлориты как производные диоксида хлора. А.В. Мокиенко и др. *Современные проблемы токсикологии*. 2008. № 2. С.51-54.
58. Диоксид хлора и питьевая вода: к обоснованию безвредности (сообщение 3). Оценка значимости хлоратов как производных диоксида хлора. А.В. Мокиенко и др. *Современные проблемы токсикологии*. 2008. № 3. С.28-32.
59. Couri D., Abdel-Rahman M.S., Bull R.J. Toxicological Effects of Chlorin Dioxide, Chlorite and Chlorate. *Envir. Health Perspectives*. 1982. N 46. P. 13 – 21.

60. Suh D.H., Abdel-Rahman M.S., Bull R.J. Biochemical interactions of chlorine dioxide and its metabolites in rats. *Arch. Environ. Contam. and Toxicol.* 1984. V 13, N 2. P. 163 – 169.
61. Abdel-Rahman M. S., Couri D. H., Bull R. J. Effect of exogenous glutathione, glutathione reductase, chlorine dioxide and chlorite on osmotic fragility of rat blood in vitro. *Jour. Amer. College of Toxicol.* 1984. N 3. P. 269 – 276.
62. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. Москва:“Протектор”. 2010. 320 с.
63. Guidelines for drinking water quality. The 4nd ed. Recommendations. World Health Organisation. Geneva. 2011. V.1. 541p.
64. Subchronic toxicity of sodium chlorite in the rat. R.M. Harrington et al. *Jour. Amer. Coll. Toxicol.* 1995. V 14, N 1. P. 21 – 28.
65. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water. *J.AWWA.* 1984. V.76, № 7. P. 64 – 74.
66. Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Chlorine, and Monochloramine on *Cryptosporidium parvum* Oocyst Viability. D.G. Korich et al. *Applied and Environmental Microbiology.* 1990. V. 56, N 5. P. 1423 – 1428.
67. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" 2.2.4-171– 10. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року N 400. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 р. за N 452/17747

68. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: № 2932-83. М.: МЗ СССР. 1983. – 61с.
69. Обоснование предельно допустимой концентрации хлорита натрия в воде водоемов. Г.Т. Писько и др. *Гигиена и санитария*. 1980. № 4. С. 6 – 8.
70. The relative acute toxicity of continuous and intermittent exposures of chlorine and bromine to aquatic organisms in the presence and absence of ammonia. D.J. Fisher et al. *Water Research*. 1999. V. 33. P. 760 – 768.
71. Harrington R.M., Gates D., Romano R.R. A review of the uses, chemistry and health effects of chlorine dioxide and the chlorite ion. Final Report, American Chemical Council, Washington, DC. 1989.
72. Burton D.T., D.J. Fisher The decay of chlorine dioxide in Indian River water taken from Florida power and light's cape Canaveral plant. WREC-94-02, University of Maryland, Water Research and education Center, Queenstown, MD. 1994.
73. Fisher D.J., Burton D.T. The acute effects of continuous and intermittent application of chlorine dioxide and chlorite on *Daphnia magna*, *Pimephales promelas* and *Oncorhynchus mykiss*. WREC – 93 – 04, University of Maryland. Water Research and Education Center. Queenstown, MD. 1993.
74. Derivation of acute ecological risk criteria for chlorite in freshwater ecosystems. D. J. Fisher et al. *Water Research*. 2003. V. 37, N 18. P. 4359 – 4368.
75. Van Wigk D. J., T. H. Hutchinson The Ecotoxicity of Chlorate to Aquatic Organisms: A Critical Review. *Ecotoxicology and Environmental safety*. 1995. V. 32. P. 244 –253.

76. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Дятлов С.Е. Токсиколого-гигиеническая и экологическая оценка хлората как побочного продукта при обеззараживании воды окислителями. *Гигиена населенных мест*. 2010. Вып.56. С.77-88.
77. Health Canada (2008) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document — Chlorite and Chlorate. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.
78. The effects of subchronic chlorate exposure in Sprague-Dawley rats. P.T. McCauley et al. *Drug and Chemical Toxicology*. 1995. V.18 (2-3). P. 185 – 199.
79. Lipiak D., Drouot N. Skutki zdrowotne zastosowania ClO_2 do dezynfekcji wody pitnej. IV Międzynarodowa Konferencja “Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”. Krakow- Poznan (Poland). 2000. P.79-96.
80. Malmqvist A., Welander T., Gunnarsson L. Anaerobic Growth of Microorganisms with Chlorate as an Electron Acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 1991. V. 57 (8). P. 2229 – 2232.
81. Красовский Г. Н., Жолдакова З.И. Гигиеническое нормирование качества воды: становление и перспективы. *Гигиена и санитария*. 1992. № 9 – 10. С. 18 – 21.
82. Красовский Г. Н., Н.А. Егорова Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов. *Гигиена и санитария*. 2000. № 6. С. 14 – 17.
83. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водоемах санитарно-бытового водопользования и рыбохозяйственных водоемах / Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Л. А. Кульский и др. Часть 2. Киев: «Наукова думка». 1980. 1206 с.

84. Drinking water regulations and health advisories. Office of Water USEPA. Washington. 1994.
85. Lubbers J. R., Chauchan S., Bianchine R. G. Controlled clinical evaluations of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Environ. Health Perspect.* 1982. V.46. P. 57 – 62.
86. Lubbers J. R., Chauchan S., Bianchine R. G. Controlled clinical evaluation of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1981. N 1. P. 334 – 338.
87. Мокиєнко А.В. Концепція персистуюче-мультиваріантного ризику патогенів питтєвoї води. *Вестник гигиєни та епидемиології.* 2008. Т. 12 (1). С. 40 – 50.
88. Питна вода та інфекційні хвороби: аналітичне та концептуальне дослідження ризику для здоров'я (огляд літератури та власних досліджень). А.М. Сердюк та ін. *Журн. АМН України.* 2008. Т. 14 (4). С. 705 – 718.
89. Calabrese E. J. Hormesis: why it is important to toxicology and toxicologists. *Environ. Toxicol. Chem.* 2008. V. 27 (7). P. 1451 - 1474.
90. Hoffmann G. R. A Perspective on the scientific, philosophical and policy dimension of hormesis. *Dose – Response.* 2009. N 7. P. 1 – 51.
91. Мокієнко А. В., Петренко Н.Ф., Діоксид хлору як засіб профілактики і лікування захворювань. Зб. мат-лів наук.-практ. конф. з міжн. участю «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» Київ. 12 березня 2019 р. С. 117.
92. Fungi in biofilms of a drinking water network: occurrence, diversity and mycotoxins approach. S. Hurtado-McCormick et al. *Water Science and Technology: Water Supply.* 2016. V.16 (4). P. 905-914.

93. Meier T., Bendinger B. Survival of pathogens in drinking water plumbing systems: impact factors and sanitation options. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2016. V.16(4). P. 931-941.
94. Schreiber C., Kistemann T. Antibiotic resistance among autochthonous aquatic environmental bacteria. *Water Science & Technology*. 2013. V. 67(1). P. 117–123.
95. Baldursson S., Karanis P. Waterborne transmission of protozoan parasites: Review of worldwide outbreaks – An update 2004–2010. *Water Research*. 2011. V. 45 (20). P. 6603-6614.
96. Shortridge J. E., Guikema S. D. Public health and pipe breaks in water distribution systems: Analysis with internet search volume as a proxy. *Water Research*. 2014. V. 53. P. 26-34.
97. Tomlinson A., Drikas M., Brookes J. D. The role of phytoplankton as pre-cursors for disinfection by-product formation upon chlorination. *Water Research*. V. 102. P. 229-240.
98. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. D.M. Golea et al. *Water Research*. Volume 112, Pages 226-235 2017
99. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection. J. Schijven et al. *Water Research*. 2019. V. 158. P. 34-45.
100. Inactivation of particle-associated *Escherichia coli* with chlorine dioxide. T. Lin et al. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2017. V.17(1). P. 151-160.
101. Disinfection byproducts and their toxicity in wastewater effluents treated by the mixing oxidant of ClO_2/Cl_2 . Y. Zhonga et al. *Water Research*. 2019. V. 162. P. 471-481.
102. Chlorine dioxide : Monograph. Industrie Chimiche Caffaro. 1997. 92 p.

103. How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection? S. Sorlini et al. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2016. N.2. P. 333-346.
104. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. S. Sorlini et al. *Water Research*. 2014 V. 54. P. 44-52.
105. Modeling and analysis of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate propagation in a drinking water distribution system. S. Sorlini et al. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*. 2016. V. 65 (8). P. 597-611.
106. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Некоторые вопросы биоцидной эффективности озона при обеззараживании воды. Бюллетень XIII чтений им. В.В. Подвысоцкого. 19-20 июня 2014. Одесса, 2014. С. 173-174.
107. Мокієнко А.В. Аналіз біоцидної дії озону при знезараженні води. Збірник матеріалів конференції «Сучасні проблеми епідеміології, мікробіології, гігієни та туберкульозу». Випуск 11. Травень, 2014 р., Львів. С.18-19.
108. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Гигиеническая оценка биоцидного действия озона при обеззараживании воды. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2015. №1. С. 21-25.
109. Ozonation and oxidation competition values: Relationship to disinfection and microorganisms regrowth. K. Bancroft et al. *Water Research*. 1984. V. 18, N 4. P. 473-478.
110. Бо Д., Герасимов Г. Н. Практика озонирования в обработке питьевых вод. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2000. № 1. С.26 – 29.
111. Алексеева Л.П. Влияние озонирования и хлорирования на образование хлороформа. *Химия и технология воды*. 1986. Т. 8, № 5. С. 62 – 64.

112. Fawell A. K. Carcinogenic micropollutants in drinking water-risk and regulation. *Water Sci. and Technol.* 1992. V. 25, № 11. P. 473 – 479.
113. Nawrocka - Kiepal E. Trojhalogeny metany w wodzie do picia. *Gas, woda i tech. sanit.* 1978. V. 52, N 12. P. 373 – 375.
114. Кирьянова Е. В., Шлепнина Т. Г., Мазаев В. Т. Гигиенические аспекты озонирования питьевой воды. Тез. докл. Всесоюзн. научн. - техн. семинара «Обеззараживание питьевой воды». М. 1991. С. 2–3.
115. Скворцов А.Ф. К вопросу о гигиенической оценке озона в питьевой воде. Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. М., 1978. Вып. 6. С. 130 – 132.
116. Гигиеническая оценка трансформации органических веществ в воде под действием озона. А.Г. Малышева и др. Тез. докл. IV Междунар. конгресса «Вода: экология, технология» (ЭКВАТЕК-2000). М.: Сибико Инт. 2000. С. 376 – 377.
117. Cotruvo J.A., Simmon V.F., Spangord R.J. Investigation of mutagenic effects of products of ozonation reactions. *Am. N.J. Acad. Sci.* 1977. V. 298. P. 124 – 140.
118. The health implications of water treatment with ozone. H.G. Camichal et al. *Life Sci.* 1982. V.30, N 2. P. 117 – 129.
119. Mutagenicity of ozonation products from humic substances and their components. H. Matsudo et al. *Water Sci. and Technol.* 1992. V.25, N 11. P. 363 – 370.
120. Van Hoof F., Janssens J. C., Van Duck H. Formation of mutagenic activity during surface water preozonation and its removal in drinking water treatment. *Chemosphere.* 1985. V.14, N 5. P. 501 – 509.
121. Малышева А.Г. Неучтенная опасность воздействия химических веществ на здоровье человека. *Гигиена и санитария.* 2003. № 6. С. 34 – 36.

122. Warming to ozone. *Water and Waste Treat.* 1992. V. 35, № 4. P. 12–16.
123. Singer P.C. Assessing ozonation research needs in water treatment. *JAWWA.* 1990. V. 82, № 10. P. 78 – 88.
124. IARC. Potassium bromate. In: IARC Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Summary data report and evaluation. 1999. V.73. P.481–496. Accessed at:<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol73/volume73.pdf>.
125. Aragones J., Vella P. Application of permanganat for manganese removal and disinfection by-products control: a case study. *Water : Hygiene and Ecology.* 2015. №2. С. 48 – 55.
126. Luukkonen T. Wastewater disinfection with peracetic acid: background information and experimental results. *Water : Hygiene and Ecology.* 2015. №3–4. С.47 – 56.
127. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Особенности сильных окислителей Сравнительный анализ биоцидного действия хлора, диоксида хлора, озона. *Voda Magazine.* 2014. №8(84). С. 30-34.
128. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Фундаментальные и прикладные проблемы выбора окислителя для обеззараживание воды: сравнительный анализ хлора, диоксида хлора, озона. *Voda Magazine.* 2017. №9 (121). С. 32-36.
129. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды окислителями: к вопросу адекватности выбора. Мат. IV межд. науч.-тех. конф. «Вода. Экология. Общество», Харьков, 2014. С. 82-85.
130. Мокиенко А.В. Обеззараживание воды: о необходимости взаимосвязаного анализа и решения фундаментальных и прикладных проблем. *Гигиена и санитария.* 2014. №1. С. 15-18.

131. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Сравнительный анализ биоцидного действия сильных окислителей (хлора, диоксида хлора, озона) как средств обеззараживания воды. Материалы Пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды «Приоритеты профилактического здравоохранения в устойчивом развитии общества: состояние и пути решения проблемы». Москва, 12-13 декабря 2013 г. С. 242-244.
132. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Сравнительный анализ биоцидного действия сильных окислителей (хлора, диоксида хлора, озона) как средств обеззараживания воды. Материали наук. – практ. конф. X Міжнар. водного форуму “AQUA UKRAINE-2012” «Вода та довкілля», 5 – 8 листопада 2013 р., Київ. 80 Min / 700 MB. електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. Системні вимоги: Pentium 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP ; MS Word 97 – 2000. Назва з контейнеру.
133. Мокиенко А.В. Фундаментальные и прикладные проблемы обеззараживания воды. *СЕС Профілактична медицина*. 2013. №1. С. 38-41.
134. Hoff J.C. Inactivation of microbial agents by chemical disinfectants. US EPA 600/286/067. 1986.
135. Hoff J.C., Geldrieck E.E. Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants. Proc. AWWA Seminar. Atlanta Georgia, 1980. P. 234 – 256.
136. Hoff J.C., Geldrieck E.E. Comparison of the Biocidal Efficiency of Alternative Disinfectants. *J. AWWA*. 1981. V. 73, N 1. P. 40 – 45.
137. Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂–GAC treatment of drinking water. M.B. Heringa et al. *Water Research*. 2011.V. 45 (1). P. 366-374.

138. Efficient photolytic degradation of disinfection by-products by using a high photon flux UV system: monochloroacetic acid, dichloroacetic acid and trichloroacetic acid. T. L. Qian et al. *Water Supply*. 2018. V. 18(6). P. 2063-2070.
139. Щодо необхідності впровадження комбінованих методів знезараження питної води. А.В. Мокієнко та ін. *Водопостачання та водовідведення*. 2017. №2. С.17-21.
140. Мокиенко А. В., Петренко Н.Ф. Обеззараживание воды: выбор окислителя как компонента комбинированных технологий. Бюллетень XVIII хтений им. В.В. Подвысоцкого, Одесса, 21-22 мая 2019 г. С. 133-135.
141. А.В. Мокієнко Вода як детермінанта громадського здоров'я. *Вода: гігієна та екологія*. 2019. №1-4 (7). С. 4-8.
142. Мокієнко А.В. Епідемічна безпечність питної води: основні напрямки досліджень Гігієнічна наука та практика: сучасні реалії. Матеріали XV з'їзду гігієністів України. 20-21 вересня 2012 року. Львів: Друкарня ЛНМУ імені Данила Галицького, 2012. С. 512 - 513.
143. Мокієнко А.В. Ціанобактерії та ціанотоксини: міф чи реальність? *Вісник національної академії наук України*. 2016. №4. С. 65 - 75.
144. Мокиенко А.В. Цианобактерии как опасные контаминанты поверхностных водоемов. *Вода Magazine*. 2017. №2 (114). С. 22 - 24.
145. Мокієнко А. В., Ковальчук Л. Й. Українське Придунав'я: гігієнічні та медико-екологічні основи впливу води як фактора ризику на здоров'я населення. Одеса. Прес-кур'єр. 2017. 352 с.
146. Причерноморские лиманы: гигиенические и медико-экологические аспекты сохранения природных лечебных ресурсов. Под ред. А.В. Мокиенко, Е.М. Никипеловой, К.Д. Бабова. Одесса. ТЭС. 2012. 274 с.

147. Мокієнко А. В., Ковальчук Л. Й., Крісілов А.Д. Якість води поверхневих водойм як фактор ризику для здоров'я населення: математична модель. *Вісник національної академії наук України*. 2017. №10. С. 42-52.
148. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф. Талассогении: к оценке биологической контаминации прибрежных морских вод. Зб. мат-лів міжнар. наук. – практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря». Одеса, 2011. С. 76-81.
149. Мокиенко А.В. Магний в питьевой воде: гигиенические и медико-биологические аспекты. *Вода : гигиена и экология*. 2018. №1-4. С. 3 - 10.
150. Мокиенко А.В. К вопросу о целесообразности нормирования кремния в питьевой воде. *Вода : гигиена и экология*. 2017. №1-4. С. 9 - 17.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Андрій Вікторович Мокієнко**ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ
ГІГІЄНИЧНІ ТА МЕДИКО-ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ****Том 4
УЛЬТРАФІОЛЕТОВЕ ОПРОМІНЕННЯ
І КОМБІНОВАНІ МЕТОДИ***Російською мовою***Мокієнко А. В.**

М 74

Знезараження води. Гігієнічні та медико-екологічні аспекти. Том 4: Ультрафіолетове опромінення і комбіновані методи. – Одеса : Фенікс, 2020. – 378с.

ISBN 978-966-928-542-3

Монографія присвячена актуальній проблемі знезараження питної води як основи забезпечення її епідемічної безпеки. У четвертому томі викладені основні гігієнічні та медико - екологічні аспекти застосування ультрафіолетового опромінення (УФО) і комбінованих засобів знезараження води. Представлені результати досліджень механізмів реакцій при комбінованому знезараженні води діоксидом хлору і хлором (гіпохлоритом натрію), натурних досліджень з комбінованого застосування діоксиду хлору і хлору для знезараження води на деяких водопровідних станціях України. В обговоренні представлено узагальнення даних літератури, результатів власних аналітичних та експериментальних досліджень по гігієнічним і медико - екологічні аспекти застосування хлору, діоксиду хлору, озону, УФО і комбінованих методів як засобів знезараження води.

Монографія розрахована на широке коло читачів, в тому числі, гігієністів, екологів, технологів водоочищення.

Автор висловлює ширю вдячність директору ТОВ «Лаваль» Валерію Олександровичу Молочкову за допомогу у виданні цієї книги.

ISBN 978-966-928-542-3

УДК 628.162:613.34.:502.65+546.134

Підписано до друку 16.07.2020.
Формат 60x84/16. Ум-друк. арк. 24,36.
Наклад 100 прим. Зам. № 2007-10.

Видано і віддруковано в ПП «Фенікс»
(Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1044 від 17.09.02).
Україна, м. Одеса, 65009, вул. Зоопаркова, 25.
Тел. +38 050 7775901 +38 048 7959160
e-mail: fenix-izd@ukr.net
www.feniksbooks.com