

Н.Ф. ПЕТРЕНКО, А.В. МОКИЕНКО

*ДИОКСИД ХЛОРА:
ПРИМЕНЕНИЕ В
ТЕХНОЛОГИЯХ
ВОДОПОДГОТОВКИ*

ОДЕССА, 2005

Н.Ф. ПЕТРЕНКО, А.В. МОКИЕНКО

***ДИОКСИД ХЛОРА:
ПРИМЕНЕНИЕ В
ТЕХНОЛОГИЯХ
ВОДОПОДГОТОВКИ***

ОДЕССА, 2005

УДК 546.134:628.16
ББК 24.127. :38.761.1

Рекомендовано к печати Ученым советом Украинского научно-исследовательского института медицины транспорта 27. 05. 2005 года, Протокол № 4.

Рецензенты: директор НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН им. А.Н. Сысина, доктор мед. наук, профессор, академик РАМН, эксперт ВОЗ Ю.А. Рахманин; заведующий лабораторией гигиены водоснабжения и охраны водоемов Института гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева, доктор мед. наук, профессор В.А. Прокопов

Н.Ф. Петренко, А.В. Мокиенко

Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. - Одесса: «Optimum», 2005.- 486 с.

ISBN

Монография посвящена важной актуальной проблеме обеспечения эпидемиологической безопасности питьевой воды. В книге рассказывается об основных аспектах применения диоксида хлора как высокоэффективного дезинфектанта и окислителя в технологиях водоподготовки. Подробно рассмотрены химический, биологический, токсикологический, технологический аспекты использования диоксида хлора в процессах очистки и обеззараживания воды. Представлены результаты собственных исследований. Обоснована необходимость внедрения диоксида хлора в практику водоснабжения и водоотведения.

Монография рассчитана на широкий круг читателей: гигиенистов, санитарных врачей, технологов водоочистки, эпидемиологов, химиков, микробиологов, вирусологов, паразитологов, токсикологов, экологов, преподавателей медицинских ВУЗов.

ISBN

© Н.Ф. Петренко, А.В. Мокиенко, 2005 г.

ВВЕДЕНИЕ

"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.

В одном из первых учебников по гигиене [224] (1896г.) 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».

Согласно данным ВОЗ: "Инфекционные болезни, вызванные патогенными бактериями, вирусами, простейшими или паразитарными агентами, являются наиболее типичными и широко распространенными факторами риска для здоровья, связанными с питьевой водой" [182].

Инфекционные болезни, обусловлены водным фактором, составляют до 80 % инфекционных заболеваний в мире. Недостаточная очистка воды заканчивается 2 млрд.

случаев диарреи ежегодно, приводит к 4 млн. смертей. В развивающихся странах порядка 1,2 млрд. человек не имеют возможности пить чистую воду [711].

В США, где подавляющее большинство населения пользуется централизованным водоснабжением, ежегодно фиксируется 9 млн. случаев заболеваний, вызванных употреблением недостаточно очищенной питьевой воды. Так, результаты исследований, выполненных под наблюдением EPA (США), Министерства здоровья Канады, Национального научно-исследовательского института воды (США), Научного центра AWWA и ряда других организаций и компаний, показали, что до 35 % в 1988-1989 гг. и порядка 20 % в 1993-94 гг. гастроинтестинальных болезней были связаны с водопроводной водой, в принципе соответствующей североамериканским стандартам. Следует отметить, что исследования проводили на участке реки, вода которой содержала патогенные микроорганизмы, а соответствующая обработка для повышения качества воды проведена в соответствии со всеми действующими инструкциями [716].

Согласно данным Государственного санэпиднадзора Российской Федерации, более 50 % населения России используют для питья воду, которая не отвечает санитарно-гигиеническим требованиям [39].

В 2000 году в Украине было зарегистрировано 46 вспышек инфекционных болезней, из них 8, то есть каждая девятая, были связаны с качеством питьевой воды. По этиологии эти вспышки разделены на вирусные и бактериальные. Причиной первых были возбудители гепатита А и ротавирусы, вторых - шигеллы Флекснера, Зонне и сальмонеллы, в том числе возбудители брюшного тифа. Как показали результаты эпидемиологических обследований, большинство вспышек брюшного тифа было связано с некачественной питьевой водой [190].

Одно из наиболее серьезных опасений вызывают качественные изменения природных и питьевых вод, несоответствие их состояния санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям, несовершенство технологии очистки бытовых, промышленных и ливневых сточных вод и, как результат – отрицательное воздействие патогенных микроорганизмов и токсичных примесей, в том числе и их микропримесей, на экосистему и, в конечном итоге, на качество питьевой воды и здоровье человека [706, 707].

Анализ состояния питьевого водоснабжения населения большинства городов Украины показал, что качество питьевой воды и уровень ее потребления остаются неудовлетворительными, а в ряде населенных пунктов эта проблема приобрела кризисный характер [707, 708].

К числу основных недостатков организации обеспечения населения питьевой водой следует отнести:

- несовершенство законодательной базы и недостаточно эффективный контроль над исполнением нормативных и правовых основ деятельности в сфере питьевого водоснабжения;
- неудовлетворительное санитарное и экологическое состояние поверхностных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, недостаточное использование более защищенных от загрязнения подземных водоисточников;
- применение несовершенных технологий на водопроводных очистных сооружениях, построенных в соответствии с действующими нормативами; однако они уже не в состоянии препятствовать попаданию в питьевую воду веществ, действие которых на организм человека становится реальной угрозой его здоровью;
- ухудшающееся состояние водопроводных сетей и сооружений, а также нарушение режимов их эксплуатации;

- слабая материально-техническая база лабораторного контроля качества питьевой воды на всех этапах ее поступления к потребителям;
- неудовлетворительное информационное обеспечение населения о качественных параметрах подаваемой воды и рекомендуемых методах и средствах ее доочистки [699].

Возрастающая напряженность санитарно-эпидемиологической ситуации инициировала создание общенационального плана мер, в котором, в частности, констатировано: “Питьевая вода в Украине является опасным фактором риска возникновения инфекционных заболеваний, в частности дизентерии Флекснера, брюшного тифа, гепатита А и других кишечных инфекций” [114]. В связи с этим, существенно пополнился перечень эпидемических показателей безопасности питьевой воды, регламентирующий отсутствие в ней не только бактерий, но и вирусов, и возбудителей паразитарных заболеваний как представляющих опасность для здоровья потребителей [35, 161].

Закон Украины “О питьевой воде и питьевом водоснабжении” [55], принятый в развитие Законов «Об обеспечении санитарного и эпидемического благополучия населения» [53, 164] и «О защите населения от инфекционных заболеваний» [54], декларирует, как один из принципов государственной политики в этой сфере “приближение требований государственных стандартов на питьевую воду, технологий обработки питьевой воды, а также средств измерения и методов оценки к соответствующим стандартам, технологиям, средствам и методам, принятым в Европейском Союзе”.

Таким образом, анализ современного состояния водохозяйственной сферы в Украине свидетельствует о том, что водно-экологические проблемы сохраняют

масштабный характер и остроту. Меры, которые применяются на местах для изменения такой ситуации, недостаточны для гарантированного обеспечения населения эпидемически безопасной питьевой водой. Все это требует внедрения общегосударственной программы «Питьевая вода Украины», которая является программным документом в сфере обеспечения населения качественной питьевой водой. Данная программа предусматривает, в том числе, «разработку технических систем и оборудования ... для очистки загрязненных ... вод для потребностей питьевого водоснабжения» [52].

В последние десятилетия Организация Объединенных Наций и ее агентства прилагают беспрецедентные усилия по обеспечению информированности населения о тяжелом положении с водоснабжением. Об этом свидетельствуют Конференция в Mar del Plata (1977), десятилетие питьевой воды (1981-1990), Конференции в Рио-де-Жанейро и Дублине (1992), Второй Мировой Водный Форум в Гааге (2000), Декларация тысячелетия ООН (2000), Всемирный саммит в Йоганесбурге (2002), основными решениями которых являлись консолидация усилий мирового сообщества с целью обеспечения населения качественной питьевой водой.

Глобальная Водная инициатива Европейского Союза «Вода для жизни – здоровье, благополучие, экономическое развитие и безопасность» провозгласила предстоящее десятилетие 2005-2015 гг. «Международным десятилетием пресной воды». Один из компонентов этой инициативы для стран, в частности, Восточной Европы включает городское водоснабжение и канализацию.

В Резолюции VI Международного конгресса «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2004 в разделе «Рекомендации и предложения» констатируется: «применение комплексных методов очистки воды,

основанных на современных и передовых технологиях, особенно для водоисточников с повышенными антропогенными загрязнениями».

Открывая Конгресс Международной Водной Ассоциации в июле 2000 г. в Париже, Vincent Bath, президент IWA, обратил внимание на то, что «... ресурсы, требуемые для улучшения водоснабжения большинства населения нашей планеты, можно разделить на два вида. Первый и очевидный – наличие финансирования для инфраструктуры и систем, необходимых для реализации этого условия. Второй вид ресурса, который нужен не меньше вышеназванного, это «умения», необходимые для выполнения запланированных работ, для преподавания и передачи знаний тем, кто в них нуждается, будучи уверенным в том, что ученики смогут продолжить эту деятельность в будущем. Первый вид ресурсов, финансирование, является областью занятий правительств, осуществляемой, в том числе, через международные программы помощи. Относительно второго вида ресурсов, являющихся «know-how», IWA может внести существенный вклад: возможно единственным вкладчиком для этого ресурса должна быть организация опытных «водных профессионалов» ... и ... ассоциация могла бы стать инициатором их вовлечения ... для оказания услуг, необходимых для воплощения высокой цели создания качественных систем водоснабжения в странах мира».

Столь длинное цитирование является своеобразным объяснением побудительных мотивов для написания предлагаемой читателю работы.

Повышенный интерес к диоксиду хлора как окислителю и дезинфектанту, по сравнению с озоном и хлором, возник относительно недавно. Так, если первые сообщения об использовании хлора [59] и озона [226] для обеззараживания воды в российской литературе

датируются концом XIX - началом XX века, то начало исследований по обоснованию применения диоксида хлора для этой цели следует отнести к 40-м годам. В последующие годы количество работ по этой актуальной теме неуклонно нарастало, достигнув пика в период 70-80-х годов после установления взаимосвязи хлорирования воды с образованием хлорорганических соединений, обладающих рядом отдаленных последствий для здоровья человека. Вместе с тем, следует констатировать относительно небольшое число обобщающих работ в этом направлении [165, 251, 489].

Итальянская химическая корпорация «Caffarro», один из крупнейших мировых производителей хлорита натрия (реагента для получения диоксида хлора), явилась инициатором издания монографии [331] (1997 г.). В этой работе предпринята попытка комплексного подхода к освещению диоксида хлора и как окислителя, и как дезинфектанта, и как средства, с успехом, применяемого не только в технологиях водоподготовки, но и в различных отраслях промышленности, начиная от хлороматийного (отбеливания бумаги и тканей) до почти, по крайней мере, для наших стран, экзотического (обработка тушек цыплят-бройлеров). Вместе с тем, данное издание имеет два существенных недостатка: во-первых, авторы (хотя монография не персонифицирована) использовали только 67 источников литературы, что, с нашей точки зрения, недостаточно, во-вторых, монография вышла столь ограниченным тиражом, что сразу же стала недоступной даже для узких специалистов, работающих в этой области.

Таким образом, мы вынуждены констатировать возникновение в обзорно-информационном поле под названием «Диоксид хлора» своеобразного вакуума, который, с нашей точки зрения, требует адекватного, теоретически обоснованного заполнения.

Основная цель данной книги состояла в попытке преломления существующей научной информации через призму накопленного нами опыта гигиенических исследований по оценке внедрения диоксида хлора как в различные технологические схемы водоподготовки (гг.Ильичевск, Южный, Болград Одесской обл., Алушта АР Крым, Кременчуг Полтавской обл., Желтые Воды Днепропетровской обл., Севастополь АР Крым, Новополюцк Витебской обл. (Республика Беларусь) [136, 138, 139, 142, 149, 153, 157], так и по обоснованию применения этого средства для обеззараживания воды в системе оборотного водопользования (ЗАО «Запорож-кокс», г. Запорожье) и для дезинфекции активного угля и локальных систем водоснабжения [141, 143, 147].

Завершение этой книги совпало с вероятностью реализации евроинтеграционных устремлений Украины. В контексте этой стратегической задачи мы считаем появление нашей книги весьма своевременным, так как совершенно очевидно, что адаптация законодательства и экономики неотделимы от гармонизации качества жизни, которое в значительной степени определяется безопасностью и качеством питьевой воды.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема обеспечения человечества водой в XXI веке становится одной из приоритетных. В связи с этим научные исследования и практические технологии по обеспечению качественного водоснабжения приобретают особое значение. Можно с уверенностью утверждать, что монография Н.Ф.Петренко и А.В.Мокиенко «Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки» представляет собой заметное явление в перечне научных публикаций по гигиене водоснабжения. Это объясняется тем, что проблема качества питьевой воды до настоящего времени является крайне острой. Сложилась ситуация, когда внедрение высокоэффективных, технологически приемлемых и гигиенически адекватных технологий водоочистки становится одним из наиболее актуальных вопросов.

На фоне указанных проблем появление данной монографии, которая посвящена различным аспектам применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки, представляется в высшей степени актуальным и значимым.

Прежде всего следует акцентировать внимание на том, что этот труд, к слову, первый в отечественной литературе по данной проблеме, раскрывает все существующие аспекты применения диоксида хлора в водоподготовке и смежных областях промышленности.

Подробно рассмотрены вопросы химии диоксида хлора; дан обстоятельный анализ биоцидного действия, при этом следует приветствовать акцент на анализе работ, посвященных изучению механизмов бактерицидного действия, чувствительности микроорганизмов к диоксиду хлора. В этом аспекте особо важным является подробное освещение вирулицидного и протозооцидного действия диоксида хлора, так как контаминация вирусами и

ооцистами простейших является насколько острой, настолько же малоизученной проблемой.

Следует также подчеркнуть полноценность освещения такого важного и противоречивого аспекта применения диоксида хлора, как токсикологическую значимость влияния диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов) на организм теплокровных животных и человека. В этом плане авторам удалось совместить в одном разделе различные мнения по данной проблеме, высказав при этом свое, а именно суждение о необходимости исследований с использованием современных достижений в этой области для обоснования нормативов содержания в питьевой воде хлорит- и хлорат-ионов.

Обращает внимание подробная характеристика применения диоксида хлора на различных стадиях технологического процесса обработки воды. Это касается прежде всего опыта стран, где диоксид хлора для обработки питьевой воды применяют уже более 30 лет (США, Франция, Германия, др.).

Несомненное достоинство монографии – результаты собственных исследований, которые отражены во всех разделах: это лабораторные исследования стабильности водных растворов диоксида хлора, влияния различных соединений и температуры на эффективность бактерицидного действия, изучение пролонгированного действия диоксида хлора, оценка эффективности на этапах внедрения в различные технологические схемы очистки воды, в том числе в оборотном водоснабжении, дезинфекция активированных углей, санитарно-вирусологическая оценка и экспресс-токсикологическая оценка воды, обеззараженной диоксидом хлора.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что эта работа удалась. Уверен, что она найдет благодарного читателя во всех областях науки и практики,

которые имеют прямое либо косвенное отношение к обеспечению населения чистой водой.

Директор
Украинского НИИ медицины транспорта МЗ
Украины, Заслуженный деятель науки и техники
Украины, доктор медицинских наук, профессор

А.И. Гоженко

РАЗДЕЛ 1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Диоксид хлора впервые был получен в 1811 году Humphrey Davy, который назвал этот зелено-желтый газ *euchlorine*. Исходными продуктами являлись хлорат калия и серная кислота. Первая ссылка в литературе относительно диоксида хлора относится к 1843 году, когда Millon получил зелено-желтый газ, восстанавливая хлорат калия соляной кислотой. В 1881 году Garzarolli-Thurnlackh идентифицирован этот газ как диоксид хлора [цит. по 251].

В 1940 году Taylor с соавт. [цит. по 251] сообщили о высокой эффективности хлорита натрия как отбеливающего средства. Авторы также обсуждали вопрос производства газа диоксида хлора в результате реакции окисления хлорита натрия хлором.

Применение диоксида хлора для обработки питьевой воды получило развитие только с появлением коммерческой готовности промышленного производства хлорита натрия, который является до настоящего времени основным исходным реагентом при производстве диоксида хлора. Первое сообщение о промышленном применении диоксида хлора для обработки питьевой воды на водоочистой станции Ниагарского водопада датируется 1944 годом [цит. по 251].

В 1977 году 103 водоочистные станции в Соединенных Штатах и 10 в Канаде использовали диоксид хлора для подготовки воды; в Европе несколько тысяч предприятий водоподготовки применяли диоксид хлора, главным образом, как финальный дезинфектант в системах водораспределения. Согласно [489], в США по состоянию на 1986 год число оборудования для обработки воды диоксидом хлора составляло порядка 400 единиц с тенденцией к росту.

Следует отметить, что в СССР первое диссертационное исследование по гигиенической оценке диоксида хлора как средства для обеззараживания питьевой воды было выполнено в 1943 году Н.Н.Трахтман на кафедре коммунальной гигиены I Московского государственного ордена Ленина медицинского института [212, 213]. Впоследствии изучение диоксида хлора было продолжено коллективом авторов в составе Т.С.Бедулевич, М.Н.Светлаковой, Н.Н.Трахтман [10].

Апробация промышленного использования диоксида хлора в СССР впервые была проведена на Томском водопроводе в 1954 году [195].

В нормативном документе [67] использование диоксида хлора рекомендовано «...для повышения эффективности обеззараживания и предупреждения специфических запахов в воде».

В конце 90-х годов в городах-спутниках Одессы Ильичевске и Южном впервые (речь идет о странах постсоветского пространства) было внедрено оборудование по генерированию и дозированию диоксида хлора, которое успешно эксплуатируется до настоящего времени. В последующие годы аналогичная технология внедряется в г. Желтые Воды, Днепропетровская область, на ЗАО «Запорожжкокс» (обеззараживание оборотной воды) (Украина); г.Новополоцке, Витебской области (Республика Беларусь); гг. Екатеринбург и Нижний Тагил (Российская Федерация).

В 2002 году соавтором данной работы, Н.Ф. Петренко, защищена кандидатская диссертация, посвященная гигиеническому обоснованию использования диоксида хлора в технологиях водоподготовки [140].

Большой вклад в изучение диоксида хлора, как окислителя и дезинфектанта, внесли такие известные ученые, как Ridenour G.M., Aieta E.M., Lykins B.W., Berg

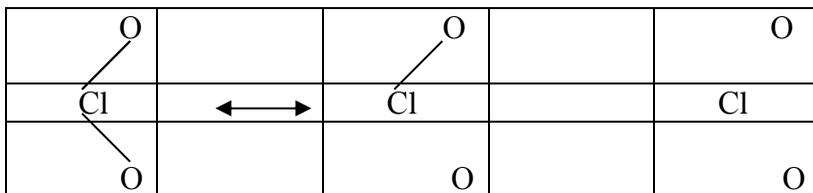
J.D., Roberts P. V., Cooper R.C., Benarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P., Bercz J.P, Brigano F.A.O., Scarpino P.V., Lubbers J.R., Bull R.J., Chen Y.S.R., Daniel F.B., Geissek D.F., Gordon G., Griese M.H., Harrington R.M., Hoff J.C., Geldreich E.E., White G.C., Werdehoff K.S., Abdel-Rahman M.S., Singer P.C., Taylor G.R., Taylor R.H. (США); Drouot N., Duchesne D., Lafrance P., Dvenat M., Pouiltot M., Gautier J.P. (Франция); Huang J., Wang L., Ren N. (КНР); Katz A., Narkis N, Rav-Acha Ch., Limoni B. (Израиль); Roeske W., Schalekamp M., Schrott J., Schulze E. (ФРГ); Van Dijklooyard A.M. (Голландия), Sansebasttano G., Monarca S., Nardi G., Feretti D., Dore F., Francesconi A. (Италия), Masschelein W. J.(Бельгия), Lipiak D, (Польша)

2. РЕАКЦИИ ДИОКСИДА ХЛОРА С КОМПОНЕНТАМИ ВОДЫ

2.1. Физико - химические свойства диоксида хлора

Диоксид хлора (оксид хлора (IV), двуокись хлора) имеет молекулярную формулу ClO_2 , состоит из одного атома хлора и двух атомов кислорода, имеет симметричную структуру и угол связи $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ $117-118^\circ$, длина связи $\text{Cl}-\text{O}$ 1,49Å. Молекула диоксида хлора имеет нечетное число электронов- 19 [83, 90, 118, 160, 225, 331].

Любая из электронных структур, которую можно приписать диоксиду хлора, имеет один неспаренный электрон и можно предположить, что этот неспаренный электрон резонирует между тремя атомами, а электронная структура представляет собой резонансный гибрид:



Несмотря на неспаренный электрон, диоксид хлора не проявляет заметной склонности к димеризации, возможно потому, что электрон менее локализован у центрального атома, чем в других нечетных молекулах [83].

В 1916 г. Льюис отмечал, что нечетные молекулы встречаются очень редко, обычно бывают окрашенными и всегда обладают парамагнитными свойствами [118].

Диоксид хлора при комнатной температуре газ желто-зеленого цвета, более плотный, чем воздух, с резким запахом, обладает раздражающим действием на верхние и

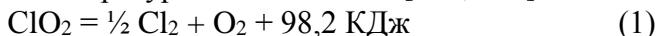
нижние отделы дыхательных путей, ПДК в воздухе рабочей зоны составляет $0,1 \text{ г/дм}^3$ (1-й класс опасности) [66]. Физические свойства диоксида хлора, которые являются результатом межмолекулярного взаимодействия, представлены в табл.2.1.

Таблица 2.1.

Физические свойства диоксида хлора
[83, 90, 118, 160, 225, 239, 331].

Физические характеристики	Диоксид хлора (ClO ₂)
Молярная масса, г/моль	67, 457
Температура плавления, °С	-59,5
Температура кипения, °С	+11(9,5)
Критическая температура, °С	153
Растворимость в воде, г/дм ³	81,6 (25 ⁰ С)
Плотность газа относительно воздуха	2,326
Плотность жидкости при 0°С, кг/дм ³	1,64
Теплота растворения в воде при 0 °С, ккал/моль	6,6
Теплота испарения, ккал/моль	6,52

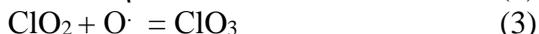
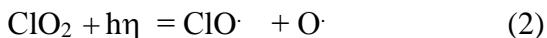
В газообразном состоянии диоксид хлора неустойчивое соединение, нижний концентрационный предел взрываемости (КПВ) в воздухе выше 10%, разлагается со взрывом при температуре выше 60-70 °С [225, 331]:



На практике, в технологиях водоподготовки, поддерживается максимальное парциальное давление ClO₂

4 кПа в газообразном состоянии или 1,2 % (по объему) для безопасного хранения дозированных растворов [210].

Диоксид хлора чувствителен к свету; молекула, поглощая свет с длиной волны 365 нм, подвергается следующим превращением :



Триоксид хлора димеризуется:



или разлагается на хлор и кислород:



В присутствии влаги газообразный диоксида хлора постепенно превращается в смесь кислот HClO , HClO_2 , HClO_3 и HClO_4 .

В характерном для питьевой воды интервале рН 6-9 диоксид хлора (в отличие от хлора) остается в водном растворе как молекулярно растворенный газ, так как равновесие реакции



смещено влево, а константа равновесия при 20°C составляет $1,2 \times 10^{-7}$ [378].

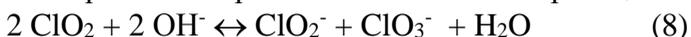
Стабильность водных растворов диоксида хлора зависит от их концентрации, рН, температуры, действия света. Растворы с концентрациями ≥ 30 г/дм³ нестабильные, поэтому при синтезе ClO_2 концентрации его в реакторе должны быть менее 10 мг/дм³ при нормальном давлении и температуре 20°C , а если растворы хранятся перед дозировкой в воду, концентрация ClO_2 должна быть менее 1 г/дм³. По окончании процесса поглощения водой остаточный диоксид хлора сохраняется длительный период времени (даже в отдаленных разветвлениях водопроводной сети, вплоть до конечной линии), тем самым эффективно

предупреждая повторное загрязнение воды. При применении диоксида хлора не требуется высокое остаточное содержание дезинфектанта [210, 331].

В концентрациях 5 - 10 мг/дм³ и при pH = 12 диоксид хлора остается в растворе как молекулярно растворенный газ на протяжении от 20 мин. до 3 ч. [254, 331].

Солянокислые 2 %-ные растворы диоксида хлора неустойчивы; при хранении при +4 °С концентрация ДХ через 24 часа составляет 30 % от начальной; продуктами распада являются хлориды, хлораты и хлорноватистая кислота [140].

При пропускании газа ClO₂ через щелочной раствор образуются хлориты и хлораты в соответствии с реакцией:



Диоксид хлора применяется в технологии подготовки питьевой воды как на стадии преокисления природной воды (обработка “сырой” воды), так и на стадии постобеззараживания (обработка очищенной воды). Реагируя со многими органическими и неорганическими соединениями в воде, ClO₂ восстанавливается в зависимости от условий и природы восстановителя до хлорит- (ClO₂⁻), гипохлорит- (ClO⁻) и хлорид- (Cl⁻) ионов. В водных растворах могут протекать следующие полуреакции восстановления ClO₂ с соответствующими E₀ (табл. 2.2).

Реакции 1.4 и 1.13 зависят от значения pH, а реакция 1.11 - главная при подготовке питьевой воды.

Необходимо отметить, что протонизация хлорит-иона приводит к образованию хлорноватой кислоты HClO₂, которая является сильным окислителем - реакция 1.3 (см.табл. 2.2).

Применение окислителей в технологиях водо-подготовки основано на их химической природе и физико-

химических свойствах. Использование окислителей в технологических схемах водоподготовки, особенно на стадии преокисления, приводит к окислительной деструкции токсичных органических соединений, удалению неорганических веществ, в частности, железа (II), марганца (II), окислению нитритов, сульфидов, цианидов и др.; ускоряет процесс коагуляции [60, 90].

Таблица 2.2

Стандартные ОВП (E_0) реакций, которые протекают при обеззараживании воды окислителями [83, 331]

Реакции восстановления	E_0 , В	№ реакции
$O_3 + 2 H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07	1.1
$O_3 + 2 H^+ (10^{-7}M) + 2e^- = O_2 + H_2O$	1,65	1.2
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,57	1.3
$ClO_2 + 4 H^+ + 5e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,51	1.4
$HClO + H^+ + 2 e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,49	1.5
$Cl_2 + 2e^- = 2 Cl^-$	1,36	1.6
$HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + 2 H_2O$	1,33	1.7
$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2 OH^-$	1,24	1.8
$Br_2 + 2e^- = 2 Br^-$	1,07	1.9
$HOI + H^+ + 2e^- = I^- + 2 H_2O$	0,99	1.10
$ClO_2(aq) + e^- = ClO_2^-$	0,95	1.11
$ClO^- + 2 H_2O + 2e^- = Cl^- + 2 OH^-$	0,90	1.12
$ClO_2^- + 2 H_2O + 4e^- = Cl^- + 4 OH^-$	0,78	1.13
$NH_2Cl + H_2O + 2e^- = NH_3 + Cl^- + OH^-$	0,75	1.14
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54	1.15
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77	1.16
$Mn^{4+} + 2 e^- = Mn^{2+}$	0,37	1.17

Следствием реакций окислителя с растворенными в воде химическими веществами является улучшение органолептических свойств (запах, вкус, цветность), нейтрализация токсических органических веществ, снижение концентрации общего органического углерода (ООУ).

В табл. 2.3 приведены сравнительные действия окислителей на вещества, растворенные в воде при обработке природной воды.

Таблица 2.3

Сравнительные действия окислителей на вещества,
растворенные в воде

Загрязнитель	Действие	Окислители		
		Cl ₂	ClO ₂	O ₃
Железо (II) , марганец (II)	Окисление до железа (III), марганца (IV)	+	++	+++
Аммиак, амины	Образование хлораминов	+++	0	0
Органичес- кие вещества	Улучшение вкуса, дезодорирование	+	++	+++
	Снижение цветности	+	++	+++
	Образование ТГМ	+	-	-

	Окисление с образованием кислород-содержащих органических веществ	+	+	+++
--	---	---	---	-----

Примечания. «0» - отсутствие действия;

«+» - минимальное действие; «++» - среднее действие;

«+++» - максимальное действие.

Согласно [373] диоксид хлора и озон более эффективны, чем хлор для удаления вкусов, запахов и цветности.

2.2. Реакции диоксида хлора с органическими соединениями

Изучением взаимодействия ДХ с растворенными в воде органическими веществами занимались и продолжают заниматься во многих странах. Исследователи единодушны в своих выводах: ДХ оказывает не хлорирующее, а окисляющее действие на молекулу органического вещества, поэтому при его использовании предупреждается образование галогенуглеводородов и других хлорорганических соединений. Это важное свойство дает диоксиду хлора большое преимущество перед хлором при обработке питьевой воды.

Благодаря своей радикальной структуре ClO_2 , прежде всего, акцептор электронов, и, таким образом, действует как окислитель, в отличие от хлора и хлорноватистой кислоты, которые проявляют не только окислительные свойства, но действуют как хлорирующие агенты на молекулу органического вещества:



Органический состав природных вод формируется при участии почвенного и торфяного гумуса, планктона, высшей водной растительности, животных организмов, а также органических веществ, вносимых в водоемы в результате техногенной деятельности человека. Большое значение в технологиях подготовки питьевой воды из поверхностных источников имеет содержание в воде гумусовых веществ - гуминовых и фульвокислот (апокреновые и креновые), которые обуславливают

высокую цветность воды. При разложении высшей растительности в воду поступают углеводы, органические кислоты, дубильные вещества, лигнин, гемицеллюлоза, смолы. В процессе жизнедеятельности водорослей в воде появляются эфирные масла, углеводы, аминокислоты, предельные жирные кислоты, липоиды, щавелевая, лимонная, винная и янтарная кислоты, альдегиды. Разлагающийся планктон обогащает воду минеральными соединениями, растворимыми формами белка, дисахаридами, органическими кислотами, пектиновыми веществами. Присутствие в воде этих соединений ухудшает ее органолептические свойства – запах, вкус, цветность [90, 201].

Одной из причин первого промышленного применения ДХ для обработки природной воды (1944 г., США) были его дезодорирующие свойства [265, 373].

Установлено [415], что ДХ устраняет привкусы и запахи, обусловленные жизнедеятельностью водорослей и актиномицетов. Эффективно использование ДХ для обработки воды, содержащей продукты жизнедеятельности и отмирания зеленых, диатомовых, сине-зеленых водорослей и Protozoa, а также для обработки воды, загрязненной промышленными сточными водами. При этом в обработанной ДХ воде не появляются дополнительные запахи, в отличие от хлора. Это связано с тем, что ДХ является более сильным окислителем (окислительная способность в 2,5 раза выше по сравнению с хлором) и при взаимодействии с органическими соединениями образует другие вещества. При одном и том же дезодорирующем эффекте расходы ДХ во много раз меньше, чем соответствующие дозы хлора.

В 1960-1980 гг. в Институте общей и неорганической химии АН УССР исследовали дезодорирующие свойства

ДХ, его реакции с различными химическими соединениями, промышленные методы получения.

В работе [458] представлены результаты исследований, проводившихся с целью определения эффективности применения окислителей, включая Cl_2 , ClO_2 , KMnO_4 и O_3 , для удаления из питьевой воды следов 5 специфических органических примесей, являющихся причиной землисто-плесневых запахов в питьевой воде. Сравнение действия эквивалентных доз реагентов показало, что ClO_2 является наиболее эффективным окислителем для удаления органических примесей.

Для удаления привкусов и запахов воды биологического происхождения рекомендовано применение окислителей в следующих дозах, мг/л [728]:

Хлор	5-10
Диоксид хлора	0,25-0,75
Перманганат калия	1-10
Озон	2-4

Наши исследования по обработке воды Искровского водохранилища р.Ингулец (источник водоснабжения г.Желтые Воды Днепропетровской обл.) дозами ClO_2 0,3-0,5 мг/дм³ подтверждают эффективное дезодорирующее действие ClO_2 . После обработки исчезал устойчивый плесневый запах, который имеет летом не только речная, но и водопроводная вода после обработки хлором [153].

Диоксид хлора обладает селективным окисляющим действием, которое устраняет запахи многих органических соединений на производстве. Он может быть успешно применен для устранения запаха при расщеплении жиров, при получении мыла и другой переработке жирных масел, при переработке животных продуктов, на варочных установках для экстракции растворимых частиц, для сушки крови, на мукомольной рыбной фабрике [210].

Многочисленные исследования проведены по изучению продуктов взаимодействия гуминовых и фульвокислот природных вод при обработке их ДХ. Установлено, что основными продуктами окисления гуминовых и фульвокислот являются хиноны и гидрохиноны [320, 331, 563]. Другие органические вещества ДХ окисляет до альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и др., которые подлежат дальнейшему биохимическому окислению [130, 165, 195, 201, 210, 573].

Изучена эффективность диоксида хлора как обеззараживающего агента при обработке воды, содержащей гуминовые кислоты, образование побочных продуктов, условия проведения обработки воды. Определялись первичные побочные продукты – тригалогенметаны (ТГМ) и галоидуксусная кислота. Установлено, что возможно образование бром-органических соединений при обработке воды, содержащей бромиды, диоксидом хлора. ClO_2 может окислять бромид-ион до гипобромит-иона, который может бромировать молекулу органического вещества. Чем больше доза диоксида хлора, тем меньше количество побочных продуктов. Их количество увеличивается с увеличением времени реакции, при этом первичным неорганическим побочным продуктом является хлорит-ион [320].

В работе [573] приведены результаты детального обзора по органическим и неорганическим продуктам, обнаруженным в воде после обработки хлором, диоксидом хлора, хлорамином и O_3 , и рекомендации по снижению их содержания.

Наиболее изучено взаимодействие ClO_2 с фенолами. Авторами [88, 236-238] проведены исследования по определению удельной поглощаемости хлора и двуокиси хлора в растворах различных фенолов (карболовая кислота,

бета-нафтол, пирогаллол). Из приведенных данных [88] следует, что удельная поглощаемость хлора более чем в десять раз превосходит удельную поглощаемость двуокиси хлора; в отличие от хлора ClO_2 при наличии в воде фенолов не вызывает хлорфенольных запахов и привкусов. Оптимальная доза ДХ, необходимая для разложения 1 г фенола, при концентрации его в растворе от 0,5 до 2,6 г/л составляет 1 г [236].

В работе [237] изучено взаимодействие двуокиси хлора с различными фенолами, нефтями, нефтепродуктами, аммиаком и гумусовыми веществами. По величине удельного поглощения ClO_2 при рН 7,3 эти соединения располагаются в ряд: одноатомные фенолы > гумусовые вещества > двух- и трехатомные фенолы >> нефтепродукты. Присутствие аммиака в воде, содержащей фенолы, не требует увеличения расхода двуокиси хлора на дезодорацию. При содержании в воде гумусовых соединений процесс улучшения вкусовых качеств воды протекает при соответственно повышенных дозах ДХ.

Окисление фенолов протекает с образованием различных веществ и зависит от их химической структуры. Гидрохинон является продуктом окисления фенола; карбоновые кислоты и CO_2 – продукт окисления пирокатехина, резорцина, п-алкилфенолов. Гидрохинон может дальше окисляться ДХ до п-бензохинона [331].

В лабораторных условиях изучены [671] скорости протекания реакции между ClO_2 и фенолом и гидрохиноном. опыты проводились в водных растворах при рН=4-8. Установлено, что константы скорости реакции между указанными соединениями увеличиваются с повышением рН. Стадией, определяющей скорость реакции между фенолом и ClO_2 , является стадия, в которой образуются феноксил-радикал и ион ClO_2^- . В случае

реакции между гидрохиноном и ClO_2 образуются п-бензохинон и ClO_2^- .

Изучению реакций между диоксидом хлора (ClO_2) и растворенными в воде органическими веществами посвящена работа [279]. Определена ClO_2 -поглощаемость водными растворами органических соединений при различных молярных соотношениях ClO_2 /органическое вещество. Идентификация некоторых продуктов окисления проведена методами хроматографического анализа, УФ-, масс- и ЯМР-спектromетрии, определением ООУ.

Среди изученных соединений - монозамещенные бензолы, моно- и поли-замещенные фенолы, кетоны, альдегиды, эфиры, азотсодержащие вещества. Только некоторое число органических соединений реагировало с диоксидом хлора: соединения ароматического ряда с ОН- или NH_2 -группами, третичные и вторичные амины, серосодержащие соединения типа тиоамидов.

С другой стороны, алифатические углеводороды и большое количество соединений ароматического ряда были относительно инертными к ClO_2 , который, например, не реагирует в темноте с парахиноном в диапазоне рН 4-8.

Окисление гидрохинона и фенола диоксидом хлора ведет к образованию парахинона; с выходом близким к 100 % с гидрохиноном; с фенолом выходы зависят от рН: при рН=4 – выход приблизительно составляет 80 %; при рН=6 - 60 % и при рН=8 - 40%. При окислении фенола были обнаружены незначительные количества хлор-гваякола.

Взаимодействие других фенольных производных с ClO_2 приводит к быстрому исчезновению ароматичности с образованием ненасыщенных кислот. Щавелевая кислота была получена из всех фенолов, за исключением гидрохинона, с выходом 25-130 % (130 % в случае 1,2,4-

тригидроксибензола). Из пирокатехина, резорцина, 1,2,3-тригидроксибензола и 1,2,4-тригидроксибензола, была получена малеиновая кислота с выходами 15-25 %.

Методом ГХ-анализа выявлено муравьиную кислоту, которая образуется с очень низким выходом.

Следствием окисления замещенных фенолов диоксидом хлора может быть снижение общего органического углерода в результате образования углекислого газа (50 % в случае флороглюцина). Реакции декарбоксиляции, протекающие при окислении фенола - относительно медленные и максимальное снижение ООУ наблюдается после длительного времени контакта. Однако, анализ показал, что получение CO_2 , так же как щавелевых и малеиновых кислот, возможно даже в случае низких доз диоксида хлора, применяемых при окислении.

Изучены процессы глубокого окисления резорцинола, 2-хлорфенола и 2-аминофенола в водных растворах диоксидом хлора и диоксидом хлора с последующим окислением реактивом Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=25:1$ моль/моль, $\text{pH}=3,8$) [700]. Молярные соотношения между диоксидом хлора и фенольными соединениями составляли 0,02:0,2–1,2:0,2 (ммоль/ммоль), $\text{pH}=6$ и 8, $t=25$ °C. Анализ процесса, вычисление констант скорости, которые соответствуют второму порядку реакции, позволили устанавливать стадии процессов окисления:

а) быстрая стадия - первые 5 мин., $k_2 = 0,70 \cdot 10^2 - 0,20 \cdot 10^3$ моль⁻¹ × с⁻¹, при $\text{pH}=6$;

б) промежуточная стадия - 30-60 мин., скорости реакций окисления уменьшаются приблизительно в 60 раз;

в) третья стадия, медленная -12-24 час., за это время бензохинон полностью окисляется.

При изучении процессов окисления реактивом Фентона продуктов окисления фенолов диоксидом хлора, были

определены две стадии реакций, при которых происходит поглощение пероксида водорода:

а) быстрая стадия - 5-10 мин., $k_1=0,048 \text{ мин}^{-1}$ - $0,13 \text{ мин}^{-1}$;

б) медленная стадия - 4-5 час., после чего окисление является полным.

Используя последовательное окисление ароматических соединений диоксидом хлора и реактивом Фентона, процесс может быть завершен через 8-9 часов вместо 24 часов, когда диоксид хлора используется один.

Результаты могут быть применены для глубокого окисления естественных и антропогенных загрязнителей воды.

Исследовали процесс окисления диоксидом хлора в воде приоритетного загрязнителя подземных и поверхностных вод - гербицида фенурона. При осуществлении процесса в реакторе периодического действия изучено влияние температуры, pH и соотношения исходных концентраций ClO_2 /фенурон: pH среды не влияет на эффективность окислительной деструкции. Исследована дополнительная стимуляция окисления УФ-излучением, озонированием. Согласно эмпирическим расчетам и предложенному авторами механизму реакции на окисление 1 моля фенурона требуется ~ 2 моля ClO_2 . Реакция окисления соответствует реакции второго порядка, при этом рассчитанные константы скорости хорошо коррелируют с уравнением Аррениуса [283].

В рамках исследования, посвященного поиску альтернатив традиционному хлорированию питьевой воды, изучался процесс окисления стирола, α -метилстирола и транс- β -метилстирола диоксидом хлора в воде. Установлено, что повышение температуры и величины отношения исходных концентраций ClO_2 /органическое вещество резко усиливает окислительную деструкцию; pH

на эффективность процесса не влияет. Исследованы кинетические закономерности протекающих в системе реакций, рассчитаны константы скорости и стехиометрические соотношения компонентов [277].

Изучены реакции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с хлором и диоксидом хлора, что очень важно, потому что дает возможность указать, какой из этих двух окислителей является предпочтительным для обработки воды, загрязненной этими веществами [564, 567].

ПАУ могут использоваться как оптимальная модель для исследования различных механизмов, по которым эти два окислителя реагируют с растворенными в воде ароматическими соединениями. Значительные отличия между скоростями реакций Cl_2 и ClO_2 с различным ПАУ, так же, как физических и химических факторов, влияющих на эти реакции указывают, что хлор реагирует с ПАУ по нескольким возможным механизмам, например, присоединение, замена и окисление. Диоксид хлора реагирует только как окислитель и акцептор с одним электроном. Как следствие, диоксид хлора реагирует намного более определенно с теми ПАУ, которые подвергаются поверхностному окислению. Поэтому, некоторые ПАУ, которые реагируют весьма легко с Cl_2 , не реагируют вообще с ClO_2 , в то время как другие ПАУ реагируют с ClO_2 намного быстрее, чем с Cl_2 . Широко распространенные и очень канцерогенные бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, например, реагируют с ClO_2 намного быстрее, чем с Cl_2 . Из изученных ПАУ наиболее реакционноспособными по отношению к хлору были бенз(а)антрацен, бенз(а)-пирен и пирен, в то время как наименее реакционными были флуорантен и бенз(к)-флуорантен [567].

Этими же авторами, Rav-Acha Ch. и др., в более поздней работе [564] продолжены исследования продуктов взаимодействия ПАУ с Cl_2 и ClO_2 в результате обработки воды. Установлено:

- диоксид хлора реагирует с ПАУ избирательно;
- высококанцерогенные ПАУ (бензпирен и 1,2-бензантрацен) реагируют с ClO_2 значительно быстрее, чем с Cl_2 ;
- нафталин и флуорантен быстро реагируют с Cl_2 , и медленно или вовсе не реагируют с ClO_2 .

Различие между физическими факторами, влияющими на скорость реакции Cl_2 и ClO_2 и избирательность реакции с различными ПАУ, объясняется тем, что, в противоположность Cl_2 , который вступает в реакцию по 5 возможным направлениям, ClO_2 ведет себя в большинстве случаев как одноэлектронный акцептор. В результате этого основными органическими продуктами взаимодействия с ClO_2 являются альдегиды, кетоны и хиноны наряду с низкомолекулярными карбоновыми кислотами.

Некоторые из продуктов реакции ПАУ с хлором были выделены и идентифицированы, главным образом, как хлорпроизводные. При окислении антрацена типичным продуктом окисления является антрахинон [545].

Дана сравнительная гигиеническая оценка окислителей (озона, перманганата калия, двуокиси хлора), которые рекомендуются для глубокой очистки питьевых вод от вредных химических веществ. Приведена гигиеническая характеристика образующихся при окислении фенола и пестицида ДДВФ продуктов деструкции с учетом их влияния на качество питьевой воды (органолептические свойства и показатели безвредности химического состава воды). Отмечена сложность решения гигиенических вопросов, связанных с использованием сильных

окислителей для глубокой очистки питьевой воды. Установлено, что при окислении ДДВФ получаются хотя и менее токсичные продукты деструкции, но обладающие более выраженным влиянием на запах воды, чем сам пестицид. Определено, что в некоторых случаях использование одних окислителей в целях удаления из воды различных химических соединений недостаточно эффективно и требуется применение различных комбинаций способов очистки воды. С целью получения благоприятных гигиенических результатов необходимо также проводить достаточно глубокое окисление химических веществ [198].

Рассмотрены и обсуждены [274] результаты изучения в лабораторных условиях характера действия ClO_2 на некоторые азотсодержащие органические соединения, которые обычно присутствуют в природных водах, с целью оценки расхода окислителя и определения характера изменения органических соединений и азота (NH_4^+ , NO_3^-) в процессе окисления этих соединений, идентификации некоторых образующихся из ClO_2 соединений (ClO_2^- , Cl^- , ClO_3^-). Исследования проводились в условиях отсутствия света на модельных растворах, как в воде высокой степени чистоты (рН 3,5-5,5), так и в присутствии карбонатов (рН 7,9-8,2) с использованием специально приготовленного раствора ClO_2 в дистилляте с концентрацией 3-4 мг/л и специального аналитического оборудования (УФ-спектрометр, ионный хроматограф, масс-спектрометр и др.). Установлена высокая окислительная способность ClO_2 (при соотношении 1-2 моль/моль в течение менее 3 мин.) по отношению к аминофенолу, пирролу, анилину и его N,N-замещенных производных, нитрофенолу, при этом рост рН среды вызывал некоторое увеличение дозы окислителя до соотношения 5,5 моль/моль. В то же время на первичные алифатические амины, нитробензол и пиридин ClO_2 не

оказывает действия. В качестве продуктов реакции обнаружены хиноны, продукты деструкции ароматического кольца (щавелевая и малеиновая кислоты, CO_2).

При воздействии ClO_2 отмечено уменьшение величины ООУ, появление, в некоторых случаях NH_4^+ и NO_3^- , а также образование хлоридов, хлоритов и хлоратов, соотношение которых определяется химической природой окисляемого органического вещества, дозой введенного ClO_2 , величиной рН среды и временем контакта.

Альгоцидное действие ДХ связано с его способностью окислять пирольное кольцо хлорофилла. Эффективность альгоцидного действия проявляется при дозах ДХ 0,5-1 мг/дм³ [331, 563].

Изучено взаимодействие триптофана и его структурных аналогов (М-метил-триптофан и 3-индолмолочной кислотой) с водным раствором хлора (HClO) и ClO_2 как антимикробных агентов и мутагенность продуктов реакции. Реакционной средой являлся 0,1 М калиево-фосфатный буферный раствор (рН=6,0). Установлено, что реакция с участием ClO_2 имеет псевдопервый порядок, с временами полураспада продуктов реакции 36, 22 и 8 мсек соответственно. Взаимодействие триптофана с HClO приводило к образованию осадка темного цвета, что препятствовало проведению кинетических исследований. В связи с крайне низкими концентрациями продуктов реакции (порядка нескольких мкг/л) разработана процедура их адсорбционного концентрирования на Amberlite-XAD при пропускании подкисленной смеси (рН=2,5). Классическим тестированием по Эймсу обнаружено, что продукты взаимодействия триптофана и М-метил-триптофана с HClO или ClO_2 , за исключением 3-индолмолочной кислоты, имеют мутагенную активность [609].

Приведены результаты лабораторных работ, в ходе которых изучались химические структуры 3-хлоро-4-(дихлорметил)-5-гидроксил-2(5H)-фуранона и его изомера E-2-хлоро-3-(дихлорметил)-4-оксобутенной кислоты, образующихся при хлорировании воды. Оба эти соединения мутагенны в экспериментах на животных. Рассмотрена целесообразность замены хлора на ClO_2 и озон [451].

С помощью системы, имитирующей водопроводную распределительную сеть, оценивалась устойчивость и эффективность действия дезинфицирующих веществ группы хлора (свободного хлора, связанного хлора и диоксида хлора), остаточное количество которых, как правило, присутствует в воде после ее обеззараживания. Уровни остаточных концентраций дезинфицирующих веществ составляли в эксперименте 0,2 и 0,1 мг/л (по Cl) [548].

Изучены реакции HClO и ClO_2 с олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислотами и их метиловыми эфирами, а также с триолеином; исследована мутагенность продуктов реакции Cl_2 с олеиновой кислотой увеличивается при повышении pH. Активность жирных кислот коррелирует с количеством двойных связей. Метиловые эфиры менее реакционноспособны. Мутагенность экстрактов проверяли на микросомах *Salmonella typhimurium*. Мутагенность фракции на штаммах TA 98 и TA 100 в присутствии или отсутствие клеток печени крыс не обнаружена, что подтверждает данные литературы об отсутствии мутагенных свойств у галогенопроизводных жирных кислот [677].

Целью исследования [415] были моделирование потребления оксидантов (хлора или диоксида хлора) при обработке чистой колодезной воды в водораспределительной системе, а также контроль образования

при этом побочных продуктов дезинфекции (извлекаемых гексаном, галоацетоуксусных кислот, общих галогенорганических веществ, хлоритов и хлоратов). Установлены отчетливые особенности потребления оксидантов в этих водах и образования побочных продуктов дезинфекции, вызванные, по мнению авторов, изменениями качества воды в трубах водо-распределительной системы.

Проведены исследования по восстановлению диоксида хлора в водных растворах аскорбиновой кислотой с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [553]. Подчеркивается, что аскорбиновая кислота может служить реагентом, пригодным для обезвреживания остаточных количеств ClO_2 в случае использования его в качестве дезинфектанта для обеззараживания питьевой воды.

Анализ [683] различных способов обеззараживания воды с использованием хлора и его соединений позволил сделать вывод, что диоксид хлора обладает рядом преимуществ по сравнению с хлором, гипохлоритом натрия и др. В частности, отмечается, что в результате реакции диоксида хлора с органическими компонентами образуются соединения, обладающие более низкой канцерогенной активностью по сравнению с соединениями, образованными при действии чистого хлора. Разработана упрощенная математическая модель, позволяющая учитывать скорость растворения диоксида хлора, интенсивность его десорбции и др.

Работа [85] посвящена гигиеническим аспектам использования окислителей (KMnO_4 и ClO_2) для очистки питьевой воды от нефти. Изучалась степень деструкции нефти с помощью KMnO_4 и ClO_2 . При этом оценивалось влияние продуктов деструкции нефти на органо-лептические и токсические свойства обрабатываемой воды.

Величину деструкции нефти определяли методом инфракрасной спектрофотометрии. В опытах использовались максимальные концентрации нефти, растворенной в воде (3,4 мг/л). Как показали исследования, нефть плохо поддается окислению ClO_2 и KMnO_4 . При окислении перманганатом калия удалось добиться максимальной деструкции нефти на 45-60 %, а при окислении двуокисью хлора - на 30-47 %. После окисления KMnO_4 и ClO_2 усиливались токсические свойства нефти. Раствор нефти, окисленной KMnO_4 , оказывал более выраженное токсическое действие, чем раствор нефти, обработанной ClO_2 . Выраженный токсический эффект в этом случае наблюдался, по-видимому, за счет воздействия остаточных количеств марганца.

Изучение влияния ClO_2 и KMnO_4 на органолептические свойства воды, содержащей нефть, проводилось при начальной концентрации нефти 0,3 мг/л, т. е. на уровне ПДК. После обработки вода, содержащая нефть, приобретала неблагоприятные органолептические свойства (запах, цветность).

Незначительное количество хлорированных органических соединений, образующихся в питьевой воде после дезинфекции ClO_2 [568], может быть следствием вторичных реакций избытка органических веществ с хлором, который образуется после реакции ClO_2 с растворенными в воде органическими соединениями [474], а не реакций ClO_2 непосредственно.

Таким же образом можно объяснить образование хлорорганических соединений для других реакций ClO_2 с органическими веществами [387, 475].

Изучено взаимодействие двуокиси хлора с углеводородами и влияние активного угля [325]. Отмечается, что одним из альтернативных агентов для обеззараживания

воды (вместо Cl_2) может быть ClO_2 , который в отличие от хлора не образует в воде в результате взаимодействия с органическими примесями тригалогенметаны, представляющие потенциальную опасность для здоровья людей. В связи с этим изучено взаимодействие ClO_2 с рядом ароматических соединений (этилбензолом, дифенилметаном, инданом и др.) в водных растворах как без присутствия активного угля (АУ), так и при контакте с ним в колонке. Также изучено взаимодействие ClO_2 с АУ в водной среде в отсутствие органических веществ. В результате проведенных экспериментов установлено, что исследуемые ароматические соединения легко окисляются ClO_2 в основном до соответствующих кетонов и спиртов. В присутствии АУ дополнительно образуются монохлор- и (или) дихлорпроизводные исходных органических веществ, причем остается неясным, является ли АУ истинным катализатором этих превращений или его поверхность претерпевает при этом химические изменения. Также неясна роль функциональных кислородсодержащих групп и металлов на поверхности АУ в протекании отмеченных реакций. При контакте даже очень больших доз ClO_2 с АУ в статических условиях (до 2,3 г ClO_2 на 1 г АУ) при $\text{pH}=3,5$ в отсутствие органических веществ не происходит образования летучих органических соединений и увеличения общего содержания галогенорганических веществ в растворе. В этих условиях от 22 % до 37 % исходного ClO_2 превращается в хлорат-ионы. При контактировании небольших доз ClO_2 (3,8 мг/л) с АУ в динамических условиях также не образуются летучие вещества, а галогенорганические соединения образуются в небольшом количестве (0,1 мг/г АУ) в основном на входе в колонку.

Механизм инактивации микроорганизмов диоксидом хлора связан с химическим взаимодействием с молекулами органических веществ клеток. Некоторые исследователи доказывают протекание скорой реакции ДХ с некоторыми аминокислотами (цистеин, триптофан и тирозин). Другие исследования сообщают о реакции ДХ с РНК полиовируса с повреждением синтеза РНК непосредственно. По данным [582] ДХ реагирует с жирными кислотами цитоплазмы мембраны.

Авторами работ [412, 541] изучены реакции диоксида хлора с такими биологически важными соединениями как нуклеиновые кислоты и протеины и их роль в реакциях инактивации бактериофага F₂. Инактивация F₂ гипотетично связана с деструкцией диоксидом хлора аминокислот - цистеина, тирозина и триптофана. Цистеин, тирозин и триптофан реагировали с диоксидом хлора в пределах времени вирусной инактивации. В денатурированных F₂ мономерах белка капсулы вируса эти аминокислоты были почти полностью дезинтегрированы через 2 минуты воздействия диоксидом хлора. Только тирозин реагировал с диоксидом хлора после обработки интактного вириона дезинфектантом. Даже при условии, что деградация остатков тирозина произошла со скоростью, которая значительно ниже, чем скорость вирусной инактивации, компонент белка F₂ вируса, очевидно, был участком летального повреждения, произведенного диоксидом хлора. Эти реакции тирозина с диоксидом хлора, вероятно, изменяли вирус так, что специфические компоненты его были ингибированы.

Цистеин не реагировал с диоксидом хлора в пределах капсулы неденатурированного вируса. Остатки триптофана в пределах F₂ капсулы неповрежденного вируса были инертны к диоксиду хлора. Остатки триптофана были

разрушены, когда белок капсулы вируса был денатурирован и затем подвергнут воздействию диоксидом хлора. Подобно цистеину, остатки триптофана, очевидно, были защищены в пределах внутренней структуры вириона.

Гистидин, который существует только в пределах белка F₂, реагировал медленно с диоксидом хлора, как свободная аминокислота. Окисление остатков гистидина диоксидом хлора, вряд ли, принципиально важны в инактивации F₂, так как гистидин реагировал медленно в свободном состоянии. Однако, увеличенная реакционная способность гистидина из-за изменений в третичной структуре вириона после обработки диоксидом хлора не может быть исключена как фактор, затрагивающий инактивацию.

В неповрежденном вирусном капсиде только остатки тирозина реагировали с диоксидом хлора. Эти остатки, вероятно, находились в глубине структуры капсулы вируса F₂.

В работе [412] изучали бактериальный вирус бактериофаг F₂ для определения способности диоксида хлора воздействовать на вирусную нуклеиновую кислоту и оценки роли этих реакций в инактивации вируса ДХ.

Инактивация инфекционной РНК происходила после прямого воздействия диоксидом хлора. В исследованиях реакционной способности РНК и ее основных компонентов установлено, что только гуанозин монофосфат (ГМФ) разрушался под воздействием диоксида хлора, и скорость реакции увеличивалась с увеличением рН. Пурины, как сообщалось ранее, с большей вероятностью восстанавливаются, чем пиримидины, а гуанин является более сильным восстановителем, чем аденин. Все нуклеотиды РНК, за исключением уридинмонофосфата (УМП), разрушаются гипохлористой кислотой, хотя ГМФ был единственным нуклеотидом, на который хлор

максимально воздействовал при щелочном pH. Последняя реакция может играть частичную роль в инактивации вируса F₂. Инактивация РНК F₂ диоксидом хлора может объясняться его реакцией с ГМФ, но эта реакция, возможно, не главный фактор в инактивации неповрежденного вириона.

Цель исследования [424] – окисление нитрилтриацетата (НТА) при обработке воды хлором, диоксидом хлора и озоном. НТА образуются в форме комплексов с катионами Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. При одинаковых концентрациях окислителей и времени контакта установлено, что хлор не разрушает комплексы НТА с катионами металлов, диоксид хлора расщепляет на 10-30 %, озон полностью разрушает эти соединения.

В лаборатории научно-исследовательского центра фирмы «Pierre Cussard» (Франция) исследован состав органических загрязняющих веществ питьевой воды. Для анализов воды использованы спектрофотометр «Uvikon», приборы УФ-излучения и др. Применены для очистки воды методы коагуляции, осветления, фильтрования и окисления. В качестве коагулянтов введены Al₂(SO₄)₃ × 18 H₂O, FeCl₃, алюмохлориды, полиэлектролиты. Расход коагулянтов 1-2 мг/мг ХПК. При окислении органических веществ использованы озон, хлор и ClO₂. Расход окислителя 1,5 мг/мг ХПК. Определены количества гидрофобных и гидрофильных загрязнений [469].

В работе [701] обсуждаются результаты идентификации спектральными методами малоизученных побочных продуктов, образующихся при обработке воды различными хлорсодержащими агентами. Эксперимент проведен на пилотной установке с использованием диоксида хлора как первичного обеззараживающего вещества. Для идентификации реально существующих в обработанной

воде веществ, а не их производных, использован метод газовой хроматографии в сочетании с электронной МС высокого и низкого разрешения, ионизационная МС низкого разрешения, ИК МС с Фурье-преобразованием. Определено более 40 продуктов. Описана использованная аппаратура.

Изучены побочные продукты при действии ДХ и озона на природные органические вещества, растворенные в воде [639]. Процедура выделения/фракционирования позволила получить шесть различных фракций естественных органических веществ (ЕОВ) и окисленных органических веществ. Гидрофобные фракции были доминирующие в одном из образцов природной воды. Озонирование снижало содержание гидрофобных фракций, в то время как процент гидрофильных фракций значительно увеличивался. Окисление ЕОВ диоксидом хлора вызывало аналогичные изменения в составах ЕОВ, но только в меньшей степени.

Окисление ЕОВ и озоном и диоксидом хлора приводило к разложению высокомолекулярных фракций. При окислении ClO_2 наблюдалось значительное увеличение более низких молекулярных фракций.

Озонирование вызывало значительные изменения в распределении молекулярных масс в гидрофобных нейтральных фракциях и гуминовых кислотах, в то время как на фракции гидрофильных кислот и гидрофильных оснований влияло незначительно. Для гидрофильных нейтральных фракций изменения обнаружены не были.

Окисление отдельных фракций ЕОВ ClO_2 и O_3 привело к образованию значительного количества органических, разлагаемых микроорганизмами, побочных продуктов, например, альдегидов и карбоксильных кислот.

Наблюдались тонкие различия в качестве и количестве побочных продуктов окисления диоксидом хлора и озоном.

Биоразлагаемые побочные продукты окисления ClO_2 могут иметь важное последствие для биологической стабильности питьевой воды с продолжительным пребыванием в сети распределения.

Чрезвычайно сильный мутаген 3-хлор-4-(дихлорметил)-5-гидрокси-2(5H)-фуранон и его геометрические изомеры минимально образуются только в воде, обработанной ClO_2 [268].

К вопросу образования ТГМ. Пристальное внимание ученых привлек к себе диоксид хлора, как обеззараживающее средство в водоподготовке, в 70-тые годы после того, как было доказано, что применение хлора и его соединений (хлорная известь, гипохлорит натрия) в технологиях подготовки питьевой воды приводит к дополнительному загрязнению воды токсичными ХОС, которые обладают канцерогенным и мутагенным действием. Образование ХОС при хлорировании воды связывают с органическими соединениями природного и антропогенного происхождения. Количество ХОС в хлорированной питьевой воде может достигать 300 [166, 200, 201].

Исследования уровней загрязнения питьевой воды населенных мест Украины представлены в работах В.А.Прокопова с соавт.[166-169].

В работе [506] обсуждена актуальная проблема – способность диоксида хлора, используемого для обработки воды, соответствовать требованиям US EPA относительно побочных продуктов дезинфекции, в частности, ТГМ. Обсуждены все «за» и «против» использования диоксида хлора для дезинфекции воды в системах водоснабжения большой протяженности.

Исследовано, что общие галогенорганические соединения, которые могут образоваться при окислении ClO_2 , составляют 1-25 % от образованных с Cl_2 при тех же самых условиях [514, 372, 330].

В 1983 г. US EPA (Агентство охраны окружающей среды США) предложило технологию обработки природной воды диоксидом хлора, как самую оптимальную технологию, при которой не происходит образование ТГМ [567, 514, 634].

Исследования [490], проведенные в г. Эвансвилл (США, Индиана) на опытной установке ($23 \text{ м}^3/\text{ч}$) в условиях очистной станции, показали, что применение ClO_2 вместо Cl_2 на стадии предварительного хлорирования может значительно снизить образование ТГМ и обеспечить приемлемое качество питьевой воды по бактериологическим показателям. В связи с этим было принято решение использовать ClO_2 на промышленных сооружениях. В результате замены Cl_2 на ClO_2 среднегодовое содержание общих тригалогенметанов в распределительной сети станции снизилось до 50-80 мкг/л при нормативе 100 мкг/л. Диоксид хлора был настолько эффективен для сокращения ТГМ, что данная технология внедрена в Эвансвилле в полном масштабе с 1983 г. Концентрация ТГМ в воде из распределительной системы, обеззараженной ДХ, составляла 1,4 мкг/л, тогда в контроле (хлорирование) - 141 мкг/л. Газовая хромато-масс-спектрометрия не идентифицировала никаких органических побочных продуктов, относящихся к использованию ClO_2 . Это наблюдение было обосновано другим изучением дезинфекции в округе Джеферсон.

Изучено образование тригалогенметанов при хлорировании воды, содержащей гуминовые вещества, влияние озона и диоксида хлора на этот процесс [278].

Возможно образование бромсодержащих тригалогенметанов при наличии в обрабатываемой воде ионов Br^- , которые при окислении хлором превращаются в бром и в свою очередь также воздействуют на гуминовые вещества. Исследован механизм образования тригалогенметанов, согласно которому хлор действует как электрофильный агент, атакующий орто-положение бензольного ядра, разрыв которого сопровождается образованием хлороформа. Для устранения данного явления предложено проводить первичное озонирование воды, при котором также протекает окисление органических соединений, в том числе и деструкция гуминовых веществ по сходному механизму, что и при хлорировании. При последующем озонировании воды отсутствие нуклеофильной атаки хлора, а именно, на бензольное кольцо, приводит к тому, что количество тригалогенметанов не увеличивается в процессе обработки воды. Лишь в некоторых случаях наблюдается обратное явление, а именно, при концентрации озона $< 1,5$ мг на 1 мг гуминовых веществ, при этом озон лишь перестраивает структуру молекулы с образованием большего числа нуклеофильных центров. Кроме того, следует учитывать взаимодействие озона и иона Br^- , в результате которого увеличивается количество ионов бромата. Влияние содержания ионов Br^- и BrO_3^- разными авторами оценивается по-разному. Кроме озонирования, процессу хлорирования может предшествовать окисление воды диоксидом хлора для предупреждения образования ТГМ. Однако известно, что при обработке воды этим соединением могут образовываться опасные для здоровья, по мнению авторов, ClO_2^- и ClO_3^- .

Описаны результаты изучения основных реакций между ClO_2 и органическими соединениями, содержащимися в воде [563]. Основное внимание уделено реакциям,

продукты которых были обнаружены в воде водопроводных станций, применяющих ClO_2 . Отмечено, что по сравнению с хлором, использование ClO_2 позволяет получать легкоустраиваемые хлорорганические соединения. Исследования механизмов реакций ClO_2 показывают, что ClO_2 взаимодействует как одноэлектронный акцептор, в то время, как действие хлора обусловлено электроноакцепторным, окислительным и радикальным механизмами. В связи с этим, реакции ClO_2 с органическими соединениями гораздо более селективны и специфичны по сравнению с хлором, который более эффективен для общего удаления растворенных в воде органических соединений. Однако, если основное внимание уделяется тому, чтобы избежать образования опасных побочных продуктов, в качестве дезинфектанта может быть избран ClO_2 . Подчеркнуто, что одним из недостатков использования ClO_2 , который необходимо учитывать, является образование в ходе реакций до 50 % хлоритов, наличие которых нежелательно. Рассмотрено взаимодействие ClO_2 с некоторыми видами микро-загрязнителей, такими как пестициды и полициклические ароматические углеводороды, которые часто встречаются в воде поверхностных водоисточников.

На основании собственных исследований и данных литературы авторы работы [627] описали способы определения суммарной концентрации галогенуглеводородов, образующихся при хлорировании питьевой воды, после выделения их из воды в виде газовой фазы, экстрагирования в виде жидкости или адсорбции на твердых веществах (активный уголь, макропористые смолы). Развитие аналитической техники позволяет также идентифицировать большое количество индивидуальных галогенуглеводородов при низких концентрациях их в воде.

Обсуждается опасность возникновения в питьевой воде токсичных побочных продуктов хлорирования. Снижение риска может быть достигнуто снижением до минимума дозировки хлора или применением диоксида хлора или применением сырой воды, не требующей дезинфекции.

Проведено исследование возможности замены хлора на ClO_2 для обеззараживания питьевой воды. Концентрации токсичных галогенорганических веществ (в частности, ТГМ), образующихся при реакции ClO_2 с органическими веществами в речной воде, гораздо ниже, чем при обычном хлорировании. Количество образующихся ClO_2^- и ClO_3^- -ионов коррелирует с содержанием общего органического углерода в пробе воды. Приведено корреляционное уравнение. В речной воде после обработки ClO_2 обнаружены альдегиды C_1 - C_3 в концентрациях, близких к получаемым при обычном хлорировании. Все анализы выполнялись хроматографическими методами. При определении оптимальной дозы ClO_2 на ВОС необходимо учитывать содержание в исходной воде общего органического углерода [552].

Согласно литературным данным смеси Cl_2 и ClO_2 могут использоваться при обеззараживании питьевой воды с целью снижения образования как тригалогенметанов, так и хлоритов. Результаты лабораторных опытов, проводившихся на воде оз. Киннерет (Израиль) и на имитатах на основе дистиллята, показали, что присутствие в воде озера бромид-ионов отрицательно влияет на подавление образования указанных соединений, что объясняется окислением бромидов в бромиты, которые лучше и быстрее реагируют с гуминовыми соединениями, чем хлор. В отсутствии бромидов применение смеси ClO_2 и Cl_2 в соотношении 1 : 1 приводило к снижению ТГМ на 57 % (по сравнению с выходом ТГМ при соотношении 0:2);

добавление бромидов в концентрации 3 мг/л давало снижение выхода ТГМ (при том же соотношении ClO_2 и Cl_2) только на 18 %. В присутствии бромидов образование ТГМ снижалось только при увеличении соотношения ClO_2 и Cl_2 (27 % при соотношении 8:2). Эффективное подавление образования ТГМ (до 60 %) и хлоритов (до 90 %) было достигнуто при раздельном вводе дезинфицирующих веществ (1 мг/л ClO_2 и через 2 часа 2 мг/л Cl_2 [568]).

Авторами работы [567] проведен анализ побочных продуктов в питьевой воде после обеззараживания ее Cl_2 или ClO_2 . В пробах воды исследовали содержание общих галогенорганических соединений, в т.ч. ТГМ, а также содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Общие галогенорганические соединения определяли сжиганием при температуре до 1000°C с последующим титрованием азотнокислым серебром. ПАУ анализировали на флуориметре системы «Перкин Эльмер» при различных длинах волн возбуждения и эмиссии. Обнаружено, что использование в качестве дезинфектанта ClO_2 приводит к образованию очень незначительного количества галогенорганических соединений, в т.ч. ТГМ, по сравнению с Cl_2 . Однако применение ClO_2 приводит к увеличению содержания хлоритов. Смеси Cl_2 и ClO_2 оказались неэффективными из-за высокой концентрации бромидов в питьевой воде. Увеличение отношения ClO_2/Cl_2 также не дало положительного результата. Содержание ТГМ удалось уменьшить при обеззараживании Cl_2 спустя 5 ч после обработки воды ClO_2 .

Проведена идентификация новых побочных продуктов дезинфекции питьевой воды озоном, диоксидом хлора, хлорамином и хлором [574]. В настоящее время на водопроводных станциях для обеззараживания питьевой

воды используются методы, альтернативные хлорированию - озон, диоксид хлора и хлорамин. При этом информация об образующихся побочных продуктах дезинфекции питьевой воды ограничена. Представлены результаты 8-летних комплексных сравнительных исследований по идентификации побочных продуктов дезинфекции, образующихся при обработке питьевой воды различными дезинфектантами. Показано, что дезинфекция питьевой воды хлором приводит к образованию наибольшего количества галогенированных побочных продуктов дезинфекции, хлораминами - тех же типов побочных продуктов дезинфекции, но в меньшем количестве и в более низких концентрациях, чем хлор. При обработке питьевой воды озоном образуются негалогенированные побочные продукты дезинфекции, за исключением дибромацетонитрила при повышенном уровне брома в воде. Диоксид хлора при низких уровнях брома в питьевой воде индуцирует образование относительно небольшого числа побочных продуктов дезинфекции, по сравнению с другими дезинфектантами.

Изучено [681] влияние обработки воды диоксидом хлора на образование тригалогенметанов, общих галогенорганических соединений и неорганических побочных продуктов. Экспериментально на образцах озерной, речной и водопроводной воды исследовали влияние обработки диоксидом хлора в присутствии различных фульвокислот на образование тригалогенметанов, органических галогенсодержащих веществ и неорганических побочных продуктов. Установлено, что степень очистки зависит от отношения ClO_2/OOY , которое должна быть $>0,4$. При обработке ТГМ практически не образуются, а другие галогенорганические соединения образуются в минимальном количестве, что объясняется

образованием промежуточной HOCl . Скорость реакции ClO_2 с компонентами воды высокая, однако, даже через 4 суток возможны остаточные концентрации диоксида хлора при обработке в соотношении $\text{ClO}_2/\text{ООУ}$ - 0,5. Образующиеся в процессе обработки ClO_2^- стабилен в присутствии фульвокислот. Прослежена кинетика снижения концентрации хлорита после хлорирования при $\text{pH}=7$. Даны рекомендации по применению ClO_2 в практических условиях на станциях водоподготовки.

Формирование тригалометанов (ТГМ) было исследовано в воде, обработанной диоксидом хлора (ClO_2) и/или хлором (Cl_2), где гуминовая кислота (ГК) представлена как предшественник ТГМ [437]. При использовании ClO_2 ТГМ не были обнаружены в воде, не содержащей бромид-ион. При наличии в обрабатываемой диоксидом хлора воде бромид-иона образовывался CHBr_3 , так как ClO_2 может окислять бромид с образованием HBrO , которая впоследствии реагировала с ГК. При этом концентрация CHBr_3 увеличивалась по мере увеличения концентрации бромид-иона и ClO_2 . Когда воду обрабатывали ClO_2 в комбинации с Cl_2 , образовался только CHCl_3 в отсутствие бромид-иона и все четыре разновидности ТГМ - в присутствии бромид-иона. Потенциал образования ТГМ уменьшался постепенно с увеличением в соотношении ClO_2/Cl_2 , так как ClO_2 реагировал с ГК, что снижало их реакционную способность, как предшественников ТГМ. Когда вода, содержащая или не содержащая бромид-ион, была подвергнута действию света, выход ТГМ увеличивался как функция времени воздействия до максимума, а после того заметно уменьшился. Возможный механизм этого явления - активизация реакционных центров в ГК- предшественников ТГМ, в то же самое время, снижение реакционной способности ClO_2 или Cl_2 . Те же

результаты могли быть получены при обработке природной воды под воздействием ClO_2 с или без освещения.

Исследованы грунтовые воды (колодцев), которые входят в системы распределения некоторых муниципалитетов областей Парма и Реджио Эмилия (Италия), до и после обработки диоксидом хлора и гипохлоритом [597]. В динамике исследований определяли тригалометаны (ТГМ), общие галогенорганические соединения (ГОС), свободный и связанный хлор, диоксид хлора и хлорит-анион. До обработки ТГМ всегда отсутствовали, в то время как очень низкие уровни ГОС всегда идентифицировались. ТГМ присутствовал не постоянно в изученных водах: в 54 % образцов вод, обработанных гипохлоритом, в 4 % - после обработки диоксидом хлора. Средние концентрации ТГМ составляли 0,34 мкг/л после гипохлорита и 0,073 мкг/л после диоксида хлора. Определение ГОС показало четырехкратное увеличение после гипохлорита (от 5,9 до 22,7 мкг/л) и двойное увеличение после диоксида хлора (от 6,8 до 14,5 мкг/л). Экспериментальные исследования, проведенные в лаборатории, подтверждали эту тенденцию. Определение ГОС совместно с ТГМ представляется необходимым параметром для более полной оценки качества грунтовых вод и для более полного контроля процессов дезинфекции воды.

В работе [304] исследовано образование галогенорганических соединений (ГОС) при обработке диоксидом хлора воды, содержащей гуминовые кислоты, и влияние значения рН на количество образовавшихся ГОС. Установлено на модельных растворах, что количество ГОС в значительной степени зависит от значения рН, а минимальные значения ГОС образуются при рН=9. Хлороформ образуется в измеряемых количествах только

при pH=12. При нейтральных значениях pH образуются неорганические побочные продукты хлориды и хлориты в соотношении 1: 2.

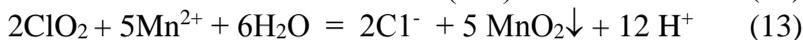
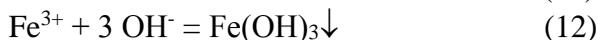
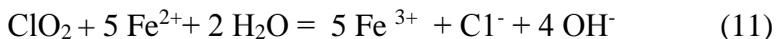
Образование ТГМ в воде изучали при обработке воды диоксидом хлора в концентрациях 0,1-1,5 мг/дм³. Полученные результаты показывают, что увеличение ТГМ в обработанной воде не происходит, а наоборот, наблюдается снижение их концентрации в сравнении с исходной водой. Следует отметить, что образование свободного хлора при обеззараживании фильтрата диоксидом хлора не наблюдалось [139].

2.3. Реакции диоксида хлора с неорганическими соединениями

Диоксид хлора реагирует с неорганическими восстановителями, растворенными в воде, и переводит их в соединения с более высокой степенью окисления [201].

Большое практическое значение имеет реакция окисления двухвалентных катионов железа и марганца, так как продуктами окисления являются нерастворимые в воде Fe(OH)₃ и MnO₂, которые удаляются из воды при последующем фильтровании. Теоретические затраты ClO₂: 1,2 мг на 1 мг Fe²⁺; 2,45 мг на 1 мг Mn²⁺.

При pH >7 происходит полное восстановление ClO₂ до Cl⁻



Предокисление диоксидом хлора воды из Кременчугского водохранилища, содержащей Mn²⁺, показало, что при концентрации Mn²⁺= 0,330 мг/дм³ и pH=7,85 природной воды 75,4% Mn²⁺ окисляется до MnO₂↓

независимо от введенной концентрации диоксида хлора (0,2; 0,5; 0,85 мг/дм³). Это свидетельствует о том, что, окисляя Mn^{2+} до $MnO_2 \downarrow$, диоксид хлора восстанавливается до хлорид-иона с теоретической затратой 0,49 мг ClO_2 на 1 мг Mn^{2+} . Отсутствие обеззараживающего действия диоксида хлора в дозе 0,2 мг/дм³ позволяет сделать вывод о том, что скорость реакции окисления Mn^{2+} диоксидом хлора выше, чем скорость процесса обеззараживания [149].

Цианиды окисляются диоксидом хлора до цианатов в соответствии с реакцией:



с теоретической затратой 5,19 мг ClO_2 на 1 мг CN^- . Последующее окисление цианатов происходит с удовлетворительной скоростью только в слабо кислых условиях (рН = 6) соответственно реакциям:



Диоксид хлора окисляет нитриты до нитратов, сульфиды до сульфатов и элементарной серы:



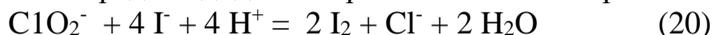
В реакции (18) при взаимодействии с таким сильным восстановителем, как сульфид-анион, диоксид хлора проявляет максимальную окислительную способность и восстанавливается до хлорид-аниона [331].

Обеззараживание диоксидом хлора воды, содержащей сульфид-ионы, требует повышенных доз окислителя, так как скорость реакции взаимодействия диоксида хлора с сульфид-ионами выше, чем скорость процессов инактивации бактерий [137].

Хлориды и бромиды не могут окисляться диоксидом хлора (см. окислительно-восстановительные потенциалы, табл.2.2), в то время, как иодиды окисляются по реакции:

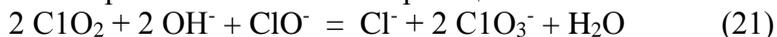


В кислой среде иодиды быстро окисляются хлоритами:



Реакции (19) и (20) применяются для анализа остаточных концентраций этих окислителей в воде (см.Раздел 10).

По данным авторов [331] присутствие гипохлорит-ионов (ClO^-) стимулирует распад диоксида хлора при умеренно основном pH в соответствии с реакцией



Эта реакция заканчивается при $\text{pH} > 11$, но это преобразование может быть ускорено в присутствия фосфат- и карбонат-ионов. Таким образом, на станциях для обработки воды с повышенной жесткостью, концентрация диоксида хлора должна быть минимальной на стадиях умягчения и декарбонатации.

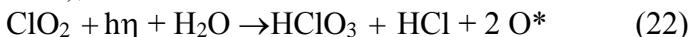
Авторами [389] изучена возможность образования бромат-ионов в воде, обработанной диоксидом хлора в присутствии бромидов и в результате фотолиза. Обеспокоенность влиянием на здоровье броматов инициировала изучение потенциала их образования не только при озонировании воды, но позволило установить (методом ионной хроматографии) факты образования броматов при обработке диоксидом хлора воды, содержащей бромиды. Изучен ряд условий, необходимых для такой реакции (влияние pH, УФ-облучение растворов, концентрации реагентов), их влияние на скорость реакции. Обоснованы общие тенденции образования броматов при обработке диоксидом хлора воды, содержащей бромиды.

Диоксид хлора не реагирует с аммиаком и ионом аммония с образованием хлораминов в отличие от хлора [239, 241, 526].

2.4. Особенности образования хлоритов и хлоратов

Результатом окислительных реакций диоксида хлора с компонентами воды, как указано выше, являются продукты его восстановления - хлориты, гипохлориты, хлориды и незначительное количество хлоратов в результате реакции диспропорционирования диоксида хлора.

Образование хлоритов и хлоратов в воде может иметь место в результате распада ClO_2 в щелочной среде – (см. реакцию 8), или под действием света:



Хлораты могут образовываться при окислении хлоритов хлорноватистой кислотой соответственно реакции:



Возможная токсичность диоксида хлора и его побочных продуктов в питьевой воде (см. Раздел 4) стимулируют исследования условий и уровней образования побочных продуктов, методы их удаления из воды и др.

Существует мнение, что хлорит- и хлорат-анионы приводят к субклинической форме гемолитической анемии. С другой стороны, по предварительным данным, хлор и все альтернативные средства за исключением хлорит-аниона дают продукты реакции с веществами в воде, которые могут инициировать развитие опухолей у мышей. В действительности все дезинфекционные средства имеют реакционные молекулы, способны изменить химическую природу органических веществ в воде. Таким образом, проблема альтернативных дезинфектантов связана также с другими аспектами обработки воды, в частности, с проблемой удаления органических предшественников из воды до дезинфекции [582].

В работе [435] обсуждается образование побочных продуктов при обеззараживании питьевой воды. При хлорировании образуются хлорамины, хлорфенолы, ТГМ, галоидуксусные кислоты и т. п. (такие как хлоральгидрат, хлорциан, хлорированные ацетонитрилы). Диоксид хлора, по-видимому, не даёт хлорированных органических соединений, но остаточный исходный хлорит - наиболее опасен в этом случае. При озонировании образуются броматы. Также, при использовании окислителей, образуется формальдегид. Побочные продукты потенциально опасны как канцерогены.

В работе [562] изложен краткий обзор проблем образования побочных продуктов при обеззараживании питьевой воды и необходимость исследований в этой области. Рассмотрены процессы обеззараживания питьевой воды наиболее широко используемыми окислителями (хлор, диоксид хлора, хлорамины, озон). Обсуждаются механизмы образования побочных продуктов. Проведено сравнение современных процессов обработки воды. Определен перечень направлений, требующих исследования для оценки применимости методов с точки зрения уменьшения опасности образования потенциально опасных продуктов при сохранении микробиологического качества воды.

Образование хлоритов протекает приблизительно с выходом 60-70 % в расчете на использованный диоксид хлора [331], то есть – 1 мг Cl_2 восстанавливается до 0,6-0,7 мг Cl_2^- . По другим данным [цит. по 165] выход хлоритов составляет 50-70 % в зависимости от качества воды.

Исследование [663] посвящено вопросам подготовки питьевой воды с использованием диоксида хлора для предварительного окисления или ее обеззараживания. Изложены преимущества и недостатки диоксида хлора, причем, в числе последних - образование в растворе

токсичных хлорита и хлората. Рассматривается химизм взаимодействия диоксида хлора, хлоритов и хлоратов с озоном, хлором, восстановителями типа сернистого ангидрида и его производных, хлоридом железа и активным углем. Обсуждается возможность использования УФ-излучения для фотохимического разложения хлорита и диоксида хлора. Изложены результаты изменений концентраций диоксида хлора, хлората и хлорита на 2-х водопроводах, отличающихся исходными характеристиками воды.

Представлены [566] результаты исследований, проводившихся с целью уточнения сведений по образованию хлоритов при обеззараживании воды ClO_2 и определения условий, при которых образование хлоритов под воздействием ClO_2 , а также галогенпроизводных органических соединений под воздействием Cl_2 может быть сведено к минимуму при обеззараживании воды с большим содержанием бромидов. Результаты экспериментов показали, что скорость образования хлоритов отражает скорость потребления ClO_2 , при этом количество образующихся хлоритов составляет 60 % от поглощенного ClO_2 . При обеззараживании воды хлорированием в результате окисления бромидов ClO_2 образуется Br_2 , который реагирует с органическими соединениями более интенсивно, чем хлор, с образованием ТГМ и ГОС. Уменьшение количества образующихся нежелательных продуктов наблюдалось при обработке воды ClO_2 и ее реакции с органическими примесями до введения Cl_2 . Предварительная обработка воды ClO_2 в концентрации 1 мг/л за 2 часа до применения Cl_2 в концентрации 2 мг/л способствовало уменьшению образования ТГМ на 60 % по сравнению с их количеством, образующимся при воздействии только Cl_2 . При этом

образование хлоритов уменьшается на 90 % по сравнению с их количеством, образующимся при воздействии только ClO_2 .

В работе [450] представлены результаты изучения образования хлоритов и хлоратов в статистически-обоснованных многофакторных экспериментах с использованием естественных и искусственно приготовленных вод, которые обрабатывали диоксидом хлора с целью изучения влияния различных (физических, химические) параметров воды на образование побочных продуктов дезинфекции. Разработаны прогнозируемые уравнения модели образования побочных продуктов, которые оценены с применением внутренней и внешней валидации. Предлагаются такие уравнения, которые способны предсказать потребление диоксида хлора конкретной водой и потенциал образования при этом хлоритов и хлоратов в пределах заданных ограничений.

В статье известного американского исследователя Aieta E.M. с соавт. [254] приведены данные по образованию хлоритов и хлоратов при использовании диоксида хлора для обработки сырой и готовой воды.

К образцам сырой и готовой воды дозировали раствор двуокиси хлора (1 мг/л), и контролировали формы хлора во времени. Химический состав этих двух вод приведен в табл. 2.4. Результаты определения форм хлора во времени приведены в табл. 2.5. Сырая вода не содержала остаточных концентраций хлора или других окислителей.

Таблица 2.4

Физико-химические свойства образцов воды

Физико-химические свойства	Сырая вода	Готовая вода
1	2	3

рН	8,28	8,40
Общий органический углерод, мг/л	3,3	1,0
Цветность, град.	20	0
Общая щелочность, мг СаСО ₃ /л	128,0	35,8
Жесткость, мг СаСО ₃ /л	146,0	39,6
Сухой остаток, мг/л	193,0	64,8
1	2	3
Хлориды, мг/л	20,0	5,8
Медь, мг/л	-	0,02
Марганец, мг/л	0,02	<0,02
Нитриты, мг/л	<0,001	<0,001

Примечания. «N» –повторяемость определений;
«0» - ниже чувствительности метода определения.

Таблица 2.5

Формы хлора в сырой и готовой воде

Вода	Дозире- мый ClO ₂	t конта кта, час.	N*	Концентрация, мг/л			
				ClO ₂	Cl ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
Сы- рая	0,0	0	3	0**	0	0	0
	1,0	2	3	0	0	0,724 ±0,010	0
		24	6	0	0,017± 0,009	0,732 ±0,005	0
		48	9	0	0	0,727 ±0,010	0
Гото- вая	0,0	0	3	0	0,515± 0,020	0,040 ±0,010	0
	1,0	1	3	0,609± 0,023	0,600± 0,014	0,297 ±0,035	0
		2	3	0,526± 0,025	0,583± 0,017	0,322 ±0,028	0
		24	6	0	0,247± 0,009	0,732 ±0,009	0
		48	3	0	0,211± 0,023	0,692 ±0,005	0

В образце сырой воды вся добавленная двуокись хлора была целиком поглощена в течение 2 часов. Приблизительно 70 % двуокиси хлора восстановилось до хлоритов, никаких значительных изменений в формах хлора не было отмечено до 48 часов контакта. Концентрация хлорат-иона была ниже чувствительности метода определения во всех образцах.

При значении рН этой воды протекает диспропорционирование только 1 % двуокиси хлора. Остающаяся двуокись хлора, по-видимому, была восстановлена до хлорид-иона.

В образце готовой воды содержался остаточный свободный хлор в концентрации 0,515 мг/л, а также остаточный хлорит-анион в концентрации 0,04 мг/л. Менее чем 50 % двуокиси хлора в готовой воде было поглощено за первые 2 часа контактного времени. Вся двуокись хлора была поглощена через 24 часа после дозирования. Остаточная концентрация хлоритов повышается за первые 24 часа контактного времени в результате восстановления двуокиси хлора. Сумма концентраций двуокиси хлора и хлоритов снижается от 0,91 мг/л через 1 час контакта до 0,85, 0,73 и 0,69 мг/л через 2, 24, и 48 часов соответственно. Это указывает, что дополнительно к восстановлению диоксида хлора до хлоритов некоторая часть двуокиси хлора и хлоритов восстанавливается до хлоридов.

Интерес представляет возрастание концентрации остаточного хлора через 1 час контакта и последующее ее снижение за 48 часов контакта, что может быть результатом взаимодействия хлора (в виде HClO) с хлоритами с образованием хлоратов. В этом случае количество сформированного хлората не превышало предел обнаружения. Причина видимого возрастания остаточной концентрации хлора неизвестна.

В г.Тулон (Франция), в соответствии с программами модернизации водопроводной станции, проведены длительные исследования по использованию двуокиси хлора для постобеззараживания воды с целью преодоления проблем, обусловленных предварительным хлорированием воды [293]. Двуокись хлора вводили в воду непосредственно перед ее подачей в сети; контролировали качество воды по органолептическим и микробиологическим показателям, содержанию органических веществ, а также возможных побочных продуктов окисления в точках распределительной сети,

специально выбранных с учетом размещения водопотребителей. Анализ полученных результатов показал, что введение двуокиси хлора в дозах 0,2-0,3 мг/л обеспечивает требуемые органолептические и микробиологические характеристики воды у потребителей. При повышенной температуре воды и повышении содержания в ней органических веществ (летом) использование двуокиси хлора в тех же дозах ведет к некоторому повышению образования хлоритов и хлоратов (в количествах, которые ниже регламентируемых европейскими стандартами). При обработке воды двуокисью хлора не образуются хлороформ и/или другие тригалогенметаны. Однако, в летний период, при проведении предварительного хлорирования воды, в ней появляются общие галогенорганические соединения, количество которых в зимний период существенно ниже и нестабильно, что не позволило установить точную причину их появления (следствие передозировки Cl_2 или прямого действия ClO_2). Согласно программе модернизации ВОС, предполагаемая замена предварительного хлорирования на предварительное озонирование и применение флотационной обработки, использование двуокиси хлора на стадии постобеззараживания, как показано в результате проведенной работы авторами статьи, представляется наилучшим решением проблемы качества питьевой воды в распределительной сети.

Исследование первичного обеззараживанию воды р. Москва диоксидом хлора показало [227], что при использовании доз 2-4 мг/дм³ концентрация хлоритов составляла 0,6-0,85 мг/дм³ на каждый введенный 1 мг/дм³ ClO_2 .

Рассмотрены источники хлоритов и хлоратов в питьевой воде, их поведение в процессе очистки воды,

гигиеническая значимость и нормируемые значения [664]. Хлориты и хлораты присутствуют в водах рек Маас и Рейн. Эту воду направляют на очистку после отстаивания и фильтрации через песок, после чего их содержание снижается. Программа контроля 1991-1995 гг. позволила определить их содержание в речной воде, колеблющееся в пределах 10-40 мкг/л. После озонирования и фильтрования через активный уголь значительного снижения их содержания - по сравнению с водой после фильтрации и отстаивания - не происходит. Такое снижение наблюдали после обработки гипохлоритом натрия. Среднее содержание хлоритов и хлоратов в питьевой воде разных водоочистных станций может достигать 40 мкг/л. Видимые последствия влияния таких концентраций на человека не обнаружены.

Уменьшение неорганических побочных продуктов диоксида хлора в питьевой воде - ионов хлорита и хлората - актуальная проблема, если рассматривать ClO_2 как адекватную альтернативу при обработке воды. Как показано в работе [390], использование ионов сульфита или диоксида серы позволяет удалить хлорит-ион до уровня ниже $0,1 \text{ мг/дм}^3$ в течение минуты с последующим воздействием свободным хлором для удаления сульфит-иона и диоксида серы. Стехиометрия и кинетика реакций описаны для pH 5,5-8,5 таким образом, чтобы результаты могли быть применимы непосредственно к существующим схемам обработки питьевой воды.

Перед авторами работы [631] была поставлена специфическая задача удаления остаточных концентраций диоксида хлора и хлора в воде, поступающей на гемодиализ.

Вода, поступающая в клинику, содержала остаточные концентрации хлоритов и общего хлора ($> 90\%$ как

свободный хлор) 0,19-0,67 мг/л и 0,11-0,70 мг/л соответственно.

Гранулированный активированный уголь (ГАУ) обеспечивал снижение хлоритов на 86 ± 7 % при $\text{pH}=7$ и суммарной нагрузке хлоритов на ГАУ 9 мг/1г угля. Ни один из двух исследованных углей не снизил содержание хлоритов до уровня аналитического предела обнаружения (0,016 мг/л). Относительно постоянные, низкие уровни ($0,05 \pm 0,04$ мг/л) были получены в течение всего изучения.

Констатировано значительное уменьшение хлоритов и хлора посредством применения промышленного умягчителя. Однако, повреждение синтетических смол окислителями устраняло возможность использование ионного обмена для удаления диоксида хлора, хлоритов, хлоратов или хлора. Фильтрование (картриджи 5 μm) не удаляли хлориты или хлор.

Обратный осмос (ОО) при давлении 1030 кПа снизил хлориты на 68 ± 14 %. Больше удаление хлоритов было возможно, если ОО использовали при давлении 2760 кПа. Хлор был удален ниже уровня предела обнаружения. Когда вода имела нейтральное значение pH , перед ОО использовали ГАУ для предотвращения мембранного повреждения хлором или хлоритами. Предполагается, что хлораты равноценны диоксиду хлору по отношению к мембранам в течение обратно-осмотической очистки.

При всех видах обработки единственный окислитель, обнаруженный в очищенной воде, был хлорит. В более чем половине исследований хлорит не был обнаружен. При обнаружении концентрация составляла до 0,08 мг/л. В целом, полная обработка удаляла от 92 ± 4 % до 95 ± 6 % всего хлорита. Весь хлор был удален до уровней предела обнаружения.

Предварительные данные показывают, что

апробированные методы обработки воды эффективны при удалении хлорита и хлора в клинике гемодиализа.

Приведены [544] результаты лабораторных опытов, цель которых состояла в изучении влияния органических примесей на образование хлоритов при обработке воды ClO_2 . Опыты проводились как на искусственно приготовленных растворах, так и на природных водах. Установлено, что при высоких концентрациях органических примесей в воде использование ClO_2 для хлорирования воды приводит к образованию хлоритов, при этом необходимая остаточная доза ClO_2 в обработанной воде не достигается. Поэтому для вод с высокой концентрацией органических примесей использование ClO_2 целесообразно в случае, если осуществляется удаление из воды хлоритов. Показано, что для удаления хлоритов может быть использован активный уголь, однако с течением времени его емкость падает, видимо, из-за избирательной сорбции.

Показано [614], что хлораты, известные как побочные продукты дезинфекции воды диоксидом хлора, могут образовываться в хлорированной воде (в присутствии остаточного свободного хлора) после ее обработки озоном; изучен и описан детальный механизм формирования хлоратов при этом. Важными условиями повышенного образования хлоратов являются высокая щелочность воды, а также одновременное использование для обработки воды перекиси водорода и озона.

При комбинированном использовании хлора и озона возможное протекание следующей реакции [627]:



что подчеркивает возможность образования хлоритов при озонировании воды, содержащей свободный хлор.

Изучено взаимодействие хлоритов с активным углем и с ванилиновой кислотой и инданом, адсорбированными на активном угле [668]. Отмечается, что в последнее время ClO_2 привлекает большое внимание как альтернативный дезинфицирующий агент для обработки питьевой воды. В связи с этим изучено взаимодействие хлорит-ионов с гранулированным активным углем (АУ) в водной среде, а также взаимодействие их с ванилиновой кислотой и инданом, адсорбированными на АУ. опыты проводили как в статических, так и в динамических условиях. Продукты реакций идентифицировали методами ГХ и хромато-масс-спектрометрии. В результате исследований установлено, что при взаимодействии хлорит-ионов с АУ происходит их восстановление до хлорид-ионов. Сорбционная емкость АУ составляет при этом 80-90 мг $\text{ClO}_2/\text{г}$. Никаких других хлорпроизводных в этом случае обнаружено не было. При контактировании хлорит-ионов с ванилиновой кислотой в обрабатываемом растворе при рН 6 не происходит образования каких-либо органических соединений. Однако при пропускании раствора, содержащего ванилиновую кислоту и хлорит-ионы, через колонку с АУ было идентифицировано несколько органических веществ. Эти продукты указывают на то, что на поверхности АУ происходят реакции декарбоксилирования и гидроксигилирования ароматического ядра, а также реакции деметилирования метоксизаместителей и присоединения двуокиси углерода к ароматическому ядру. Сделано предположение о том, что эти реакции происходят после того, как поверхностные функциональные группы АУ окисляются хлорит-ионами. При взаимодействии индана с хлорит-ионами как в растворе, так и в присутствии АУ образуются одни и те же продукты реакции. Аналогичные результаты получены при взаимодействии ClO_2 с инданом

в растворе и на поверхности АУ. Также показано, что растворы, содержащие свободный хлор, не содержат ClO_2 и хлорит-ионы.

Эффективное использование диоксида хлора как альтернативного дезинфицирующего средства в водоподготовке может требовать удаления побочного продукта - хлорит-иона (ClO_2^-). В работе [430] оценено влияние щелочной среды (pH 7-10) в отсутствие растворенного кислорода на способность двухвалентного железа Fe (II) снижать концентрацию ClO_2^- иона до хлорид-иона (Cl^-). Двухвалентное железо Fe (II) в соотношении 3,5-4,0 мг Fe (II) к 1 мг ClO_2^- обеспечивало эффективное удаление ClO_2^- в исследованном диапазоне pH. Кроме того, не установлено образование в регистрируемых количествах такого побочного продукта как хлорат-ион. Полученные расчеты показали, что около 95 % образовавшихся ClO_2^- -ионов могут быть химически восстановлены до Cl^- -иона.

Установлено, что возможный избыток хлоритов легко устраняется фильтрованием через активированный уголь [423] или восстановлением его до хлоридов при дозировании в воду сульфитов и других восстановителей [394, 390]. Проведенные исследования по удалению хлоритов с помощью ионов двухвалентного железа [442], которые добавляются как коагулянты к природной воде, "предокисленной" диоксидом хлора, показали, что хлориты восстанавливаются до безопасных хлоридов. По мнению авторов, этот метод дает возможность диоксиду хлора оставаться оптимальной альтернативой хлору без ограничения концентраций и гарантировать безопасность для потребителя и окружающей среды. В особенности он эффективен для предокисления природной воды, которая загрязнена органическими веществами, так как не

иницирует образование тригалометанов и другой хлорорганики.

Статья [730] посвящена вопросам подготовки питьевой воды с использованием для предварительного окисления или ее обеззараживания диоксида хлора. Изложены преимущества и недостатки диоксида хлора, причем, в числе последних – образование в растворе токсичных хлорита и хлората. Рассматривается химизм взаимодействия диоксида хлора, хлоритов и хлоратов с озоном, хлором, восстановителями типа сернистого ангидрида и его производных, хлоридом железа и активным углем. Обсуждается возможность использования УФ-облучения для фотохимического разложения хлорита и диоксида хлора. Изложены результаты изменений концентраций диоксида хлора, хлората и хлорита на 2-х системах обработки воды, отличающихся исходными характеристиками.

В литературе приведены противоречивые данные относительно совместного обеззараживания воды хлором и диоксидом хлора. Согласно одним данным присутствие гипохлорит-ионов (ClO^-) способствует распаду диоксида хлора при умеренно щелочном pH [680]. Другие авторы считают, что хлорноватистая кислота (HClO) может окислять хлориты до хлоратов [618]. Известно, что совместное применение хлора и диоксида хлора используется при обеззараживании питьевой воды для уменьшения образования хлоритов, тригалометанов, а также для сокращения расхода реагентов [443].

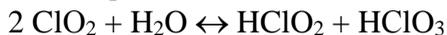
Полученные нами данные по образованию хлоритов при обработке воды (природной, очищенной, хлорированной) [110] позволяют констатировать, что выход хлоритов зависит от следующих факторов:

- концентрации растворенных в воде органических и неорганических веществ и их химической природы;
- рН воды;
- уровней микробного загрязнения воды;
- введенной дозы диоксида хлора;
- времени контакта диоксида хлора с водой;
- температуры;
- концентрации остаточного свободного хлора.

Выход хлоритов, как побочных продуктов обеззараживания диоксидом хлора, характерен для каждой конкретной воды и может составлять значения от 0 до 70 % от введенного или поглощенного диоксида хлора. Концентрация хлоритов меняется во времени, так как хлориты вступают с компонентами воды (микробиологическими и химическими) в окислительно-восстановительные реакции, скорости которых значительно ниже по сравнению с диоксидом хлора.

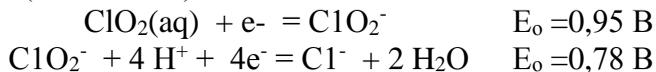
ВЫВОДЫ:

1. Диоксид хлора в водных растворах находится как молекулярно растворимый газ. Константа равновесия реакции гидролиза при 20°C составляет $1,2 \times 10^{-7}$:



2. Молекула ClO_2 имеет нечетное число электронов—19. Диоксид хлора сильный окислитель; E_0 в кислой среде =1,51В.

В водных растворах могут одновременно протекать окислительно-восстановительные реакции при действии диоксида хлора со следующими полуреакциями восстановления (см.табл.2.2) :

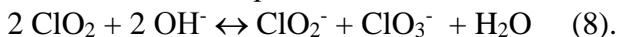




3. В результате восстановления диоксида хлора в воде образуются хлорит- и хлорид- анионы.

Выход хлоритов при обработке воды диоксидом хлора согласно данным литературы и собственных исследований составляет $\leq 70\%$ от введенного в воду диоксида хлора.

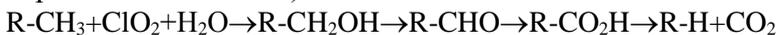
При обработке воды диоксидом хлора возможно образование хлорат-иона в результате реакции диспропорционирования ClO_2 в основной среде:



Выход хлоратов при $\text{pH} \leq 9$ не превышает 1% от введенного диоксида хлора.

В результате протекания окислительно-восстановительных реакций диоксида хлора с компонентами возможно образование незначительных количеств гипохлорит-ионов ClO^- .

4. ClO_2 взаимодействует с растворенными в воде органическими соединениями и ведет себя в большинстве случаев как одноэлектронный акцептор (в противоположность Cl_2 , который вступает в реакцию по 5 возможным направлениям). В результате этого основными продуктами являются органические кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, низкомолекулярные карбоновые кислоты):



5. Установлено, что повышение температуры и величины отношения исходных концентраций ClO_2 /органическое вещество резко усиливает окислительную деструкцию; pH на эффективность процесса не влияет.

6. ClO_2 не оказывает хлорирующее действие на молекулу органического вещества, поэтому при его использовании не образуются хлорорганические соединения.

7. ClO_2 взаимодействует с растворенными в воде неорганическими восстановителями (Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , CN^- , NO_2^- и др.).

8. ClO_2 не реагирует с аммиаком, катионом аммония, аминогруппой органических соединений с образованием неорганических и органических хлораминов.

9. Методы удаления хлоритов из воды основаны на их окислительно-восстановительных свойствах:

- при действии сильных восстановителей (AУ , SO_2 , SO_3^{2-} , Fe^{2+} и др.) хлорит-ион восстанавливается до хлорид-иона;
- при действии сильных окислителей (O_3 , Cl_2 и др.) хлорит-ион окисляется до хлорат-иона (ClO_3^-).

РАЗДЕЛ 3. БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА

3.1. Микробная контаминация источников водоснабжения и питьевой воды

Общепризнанный факт повсеместного распространения патогенных микроорганизмов инициирует необходимость расширения исследований по оценке потенциальной эпидемической опасности объектов окружающей среды. Сложность решения этих вопросов заключается в том, что этиологическое значение могут приобретать самые разнообразные «оппортунистические» микробы, в частности, представляющие многочисленные роды семейства *Enterobacteriaceae*, широко распространенных в водных средах. Имеет вполне реальную основу и гипотеза экосистемного «пускового механизма» (В.Ю. Литвин), согласно которой формирование эпидемического варианта возбудителя заболевания может происходить в водной экосистеме путем пассирования бактерий в организмах различных обитателей планктона и бентоса. При определенных условиях поверхностные и подземные воды, представляющие важнейшую часть используемых человеком природных ресурсов, могут стать заражающей средой и способствовать распространению инфекции [101].

В природной и питьевой воде, отвечающей стандартным требованиям, содержатся клетки простейших и водорослей в сочетании с незначительным количеством бактериальной флоры. Наличие у бактерий антилизоцимной и антикомплиментарной активности свидетельствует о их высоком персистентном потенциале. Учитывая, что факторы персистенции у условно-патогенных и патогенных для человека бактерий относят к факторам малой

патогенности, следует признать, что обнаружение подобных штаммов свидетельствует о низком санитарном качестве воды [117].

Отсюда следует принципиально важный методологический вывод о необходимости использования, наряду с количественными параметрами, качественных характеристик (определение персистентных свойств микрофлоры), что повысит надежность санитарно-микробиологической оценки качества питьевой воды. С другой стороны, это требует введения новых подходов как к процессу водоподготовки, так и к оценке качества питьевой воды. При разработке микробиологических критериев оценки безопасности питьевого водоснабжения необходимо учитывать симбиотические связи санитарно-показательных бактерий с водорослями и простейшими, обеспечивающие выживание патогенов в природной среде и обуславливающие ухудшение санитарных показателей питьевой воды.

Согласно [709], основными причинами загрязнения водных объектов бактериями, грибами, вирусами, простейшими являются нестабильная и неэффективная работа очистных сооружений (с применением традиционного хлорирования) и отсутствие у них барьерной функции для вирусов, грибов и даже бактерий. По мнению авторов, нарушение экологического равновесия в существующей системе “воздух – вода – земля” приводит к изменению биологических свойств представителей микромира, отличающихся устойчивостью к агрессивной среде и адаптивными свойствами к экстремальным факторам – так возникают новые патогены.

Результаты систематических исследований последних десятилетий показывают, что из года в год практически повсеместно качество воды поверхностных водоисточников ухудшается по причине массивного

сброса в водоемы неочищенных бытовых, хозяйственных, промышленных, ливневых вод, содержащих различные микроорганизмы, в том числе и патогенные. Например, в пробах воды, взятых в черте Санкт-Петербурга из р. Невы (главного источника городского водоснабжения) систематически обнаруживаются бактерии группы кишечной палочки в высоких ($10^4 - 10^6$ КОЕ/л) концентрациях; до 10 % проб контаминированы кишечными вирусами, более 60 % проб содержат яйца гельминтов и цисты кишечных простейших. Особенно тревожно, что нередко (около 0,5 %) бактерии группы кишечной палочки, вирусы и цисты лямблий обнаруживаются также и в водопроводной воде, прошедшей все стадии очистки и обеззараживания [94].

Анализ ситуации с качеством водоснабжения населения, изложенный во Введении, позволяет расценивать эпидемиолого - гигиеническое состояние питьевых вод как неблагоприятное, а разработку эффективных средств для обеззараживания воды как задачу актуальную и значимую [190, 604].

Наиболее распространенным способом обеззараживания воды, как известно, является хлорирование [33, 86, 685]. Успех его применения до недавнего времени объяснялся достаточно высокой эффективностью в отношении санитарно-показательной, условно-патогенной и патогенной микрофлоры. При этом, неоднократно констатированное превышение хлорустойчивости кишечной палочки по сравнению с таковой различных групп микроорганизмов позволило ввести показатель коли - индекса как Государственный и Международный стандарт [57, 63, 219, 220, 231, 232]. Однако, в результате исследований, проведенных в последние годы, зафиксировано возникновение хлоррезистентных форм бактерий, обнаруживаемых в воде и

водораспределительных системах [258, 302, 332, 376, 427, 548]. Типичными представителями таких микроорганизмов являются псевдомонады, в том числе, условно-патогенная синегнойная палочка, обнаружение которой в питьевой воде является критерием санитарно-эпидемиологического неблагополучия в силу способности этого микроорганизма вызывать у ослабленных лиц тяжелые и трудно поддающиеся антибиотикотерапии гнойные инфекции и наружные воспалительные процессы (отиты, конъюнктивиты) [112]. Так, в первом сообщении [445] о вспышке дерматита, связанного с водными процедурами констатировано, что в пробах воды, вызвавшей дерматит, обнаружены *Pseudomonas aeruginosa* (серотип 0,9) при концентрации свободного хлора 0,6 мг/л. Авторы предполагают, что этот штамм может не иметь чувствительности к рекомендованным концентрациям хлора.

Статистический анализ [695] показал, что в тех случаях, когда свободный остаточный хлор сильно варьирует, не прослеживается связи между содержанием коли-форм и свободным остаточным хлором в концентрациях $< 0,2$ мг/л. Микроорганизмы *Enterobacter cloacae* и *Enterobacter agglomerans* были обнаружены в пробах, содержащих свободный остаточный хлор в концентрациях $> 0,2$ мг/л.

Авторы [717] рассматривают и оценивают необходимость определения колиформных бактерий как индикаторов уязвимости систем питьевой воды к вспышкам заболеваний, связанных с употреблением питьевой воды. На основании анализа многочисленных результатов исследований содержания колиформных бактерий в водопроводной воде ряда городов США, в том числе в тех, где были или не были зафиксированы вспышки водно-обусловленных заболеваний, сделан вывод о важности постоянного микробиологического контроля качества

водопроводной воды по этому показателю. Кроме того, его необходимо дополнить периодическими исследованиями патогенных простейших (лямблий, криптоспоридий) и действиями санитарной службы, способными обеспечить адекватное Закону качество питьевой воды.

В работе [386] сообщается, что для обеззараживания воды, содержащей отдельные виды *Legionella*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Flavobacter*, концентрация свободного остаточного хлора должна быть выше 4 мг/л.

Констатировано [316], что концентрации хлора, применяемые в водоподготовке, недостаточны для уничтожения бактерий, ассоциированных в агрегаты. В этих случаях отмечается сплошной рост на питательных средах.

Сообщается [690] о росте бактерий *Escherichia coli*, выделенных из систем водораспределения, в биопленках модельной системы после воздействия 1 мг/л гипохлористой кислоты в течение 67 мин. и 4 мг/л монохлорамина в течение 155 мин. Авторы подчеркивают необходимость учета устойчивости бактериальных популяций в биопленках водоразводящих сетей.

Сходные результаты получены при оценке формирования резистентной к хлору *Escherichia coli* (штамм O157:H7) в биопленках на внутренней поверхности стальных труб [581].

В работе [719] приведена обзорная информация о результатах изучения возможной роли питьевой воды в развитии вспышек «болезни легионеров» в госпиталях г. Питтсбурга. Полученные данные позволяют четко установить такую причинно-следственную связь.

Уже упоминавшаяся работа [117] затрагивает важный аспект симбиотических и трофических связей между микроорганизмами как возможных причин их резистентности к дезинфекции.

Констатировано, что в воде после всех стадий очистки сохраняется достаточно высокое содержание простейших, а также диатомовых и зеленых водорослей. Установлено, что повышенное содержание в воде простейших связано с ее вторичной контаминацией жгутиковыми и амебами. Одновременно наряду со снижением бактериальной контаминации воды в процессе водоподготовки отмечено нарастание количества штаммов с высоким персистентным потенциалом: *Staphylococcus epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter agglomerans*, *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Proteus mirabilis*. У всех изолированных культур зарегистрировано сочетание антилизоцимной и антикомплемментарной активности. Накопление подобных культур, с точки зрения авторов, объясняется формированием симбиотических связей с водорослями и простейшими. Как известно, бактерии успешно преодолевают барьер фильтрационных сооружений, находясь в слизистых чехлах водорослей или в фагосомах простейших. При этом совершенно не важна жизнеспособность гидробионтов, потому что даже погибшие простейшие способны влиять на динамику клеточной активности бактерий.

Согласно [546] метаболическая деятельность *Legionella pneumophila* при температурах до 45° С и рН 6,0 – 8,0 может поддерживаться длительный период времени. Способность к культивированию *Legionella pneumophila* полностью утрачивается в том случае, когда в «среду обитания» этих микроорганизмов попадают амебы *Acanthamoeba castellanii*, для которых легионеллы, вероятно, являются источником питания. Отмечено, что даже при этом условии метаболическая деятельность *Legionella pneumophila* полностью не прекращается.

В работе [263] предпринята попытка оценки влияния гуминовых веществ на размножение бактерий и вирусов.

Образцами служили воды 24 озер с концентрацией растворенного органического углерода (РОУ) от 3 до 19 мг/л. Корреляция между наличием вируса и концентрацией РОУ отсутствовала, являлась существенно позитивной между наличием бактерий и концентрацией РОУ, была негативной между соотношением «вирус : бактерия» и уровнем РОУ. Результаты этого изучения свидетельствуют, что вирусы регулируют бактериальные популяции в источниках, вода которых содержит гуминовые вещества, в отличие от систем очищенной воды.

Другой важной проблеме – микробному загрязнению в системе водоподготовки - посвящена работа [722]. Показано, что все исследуемые образцы ионообменных смол (анионита и катионита) 1 ступени фильтрующего цикла колонизированы бактериями и грибами.

Анализ бактериальной флоры на стадиях схемы водоподготовки свидетельствовал об идентичности ее с микрофлорой воды водоема. Разнообразие видового состава микрофлоры воды подтвердило загрязненность последней органическими веществами. В воде присутствовали бактерии различных физиологических групп, способные осуществлять процессы деструкции органических соединений в аэробных и анаэробных условиях, а также процессы денитрификации. С поверхности смол выделены различные виды палочковидных и кокковидных форм. Преобладали виды спорообразующих бактерий *Bacillus* и виды *Pseudomonas*.

Выделенные с поверхности катионита 16 видов грибов значительно отличались друг от друга. Только три вида - *Penicillium expansum*, *Aspergillus foetidus* и *Trichoderma viridae* образовывали на поверхности смолы спороносящие колонии. Остальные находились в виде спор или обрывков мицелия и обнаруживались лишь при высеве на соответствующие питательные среды.

В последние годы сообщается об идентификации в воде высокорезистентных к дезинфекции микобактерий [467].

Исследование 253 проб питьевой воды в Центральной Европе показало, что 92 % образцов содержат микобактерии [718].

В работе [363] представлены результаты оценки частоты обнаружения атипичных микобактерий на двух заводах водоочистки, обеспечивающих питьевой водой Париж. Оба завода используют два различных типа фильтров: скорые и медленные. Полученные результаты свидетельствуют, что медленное фильтрование более эффективно для удаления микобактерий, чем скорое. Помимо этого установлено, что микобактерии «обрастают» гранулированный активный уголь и образуют биопленки в системах водораспределения. Произведено типирование микобактерий в зависимости от точки отбора проб. Сапрофитные микобактерии (41,3 % позитивных образцов), потенциально патогенные микобактерии (16,3 %) и неидентифицированные микобактерии (54,8 %) были обнаружены в питьевой воде, отобранной в 12 точках системы распределения Парижа. *Mycobacterium gordonae* идентифицировали в обработанной воде водоисточника, тогда как *Mycobacterium nonchromogenicum* были обнаружены преимущественно в подземной воде. Не было найдено никаких существенных корреляций между наличием микобактерий, происхождением воды и температурой воды.

Исследование [364] посвящено определению частоты обнаружения и числа микобактерий (*Mycobacterium avium*, *Mycobacterium intracellulare*) в восьми системах водораспределения в течение 18-ти месяцев (528 образцов воды и 55 образцов биопленки). Образцами служили исходные воды, вода до и после обработки и из системы водораспределения. Установлено, что очистка воды

существенно сократила число микобактерий в исходных водах (от 2 до 4 log). Число микобактерий было существенно выше в образцах воды из системы водораспределения (в среднем 25 КОЕ/дм³), чем в отобранных после обработки, что указывает на размножение микобактерий в сетях. В шести из восьми систем микобактерии были обнаружены в высоких числах в биопленках (средняя величина составила 600 КОЕ/см²). Авторы делают вывод, что *M. avium* и *M. intracellulare* имеют сформировавшиеся «экологические ниши» в системах водораспределения.

В работе [645] изучены факторы, влияющие на восприимчивость некоторых микобактерий к хлору (стадия и темп роста, температура, содержание кислорода, пигментация бактерий). Установлено [247], что СхТ хлора для 99,9 % инактивации пяти линий *Mycobacterium avium* колеблется от 51 до 204.

Согласно последним данным, порядка 75 % проб воды, отобранной из поверхностных водоисточников в США, содержали *Helicobacter pylori*, что явилось причиной возникновения нового инфекционного заболевания - пептической язвы - у 2,5 млн. человек [711]. Проблема обостряется двумя обстоятельствами: трудностью выделения в лабораторных условиях жизнеспособных, но не культивируемых штаммов (VBNC) *Helicobacter pylori* и более высокой, по сравнению с *Escherichia coli*, устойчивостью этого микроорганизма к хлору и озону, что объясняет частоту обнаружения *Helicobacter pylori* в системах распределения и водно-обусловленный характер заражения [272].

Согласно [484], из неочищенных муниципальных сточных вод выделено 11 генотипов *Helicobacter pylori*, в том числе штаммы, которые связывают с возникновением рака желудка. Эти результаты продемонстрировали, что

Helicobacter pylori, как устойчивый к дезинфектантам микроорганизм, может контаминировать питьевую воду при недостаточной и неэффективной очистке сточных и природных вод.

В настоящее время во всем мире наблюдается замена патогенного бактериального компонента более агрессивным грибным, который привыкли считать условно-патогенным, не учитывая и не предполагая его потенциальных агрессивных возможностей. Резкое увеличение количества больных, страдающих от системных и локальных микозов, вынуждает уделять этой проблеме максимум внимания и более серьезно относиться к выявлению отдельных видов микромицетов при оценке инфекционной опасности окружающей среды [709].

Микозы становятся серьезной угрозой для жизни человека. По распространенности они следуют *step by step* за вирусными инфекциями, особенно обусловленными вирусами группы герпеса, гепатитов, ВИЧ. Международное сообщество медицинских микологов образно характеризуют микозы как "просыпающегося гиганта" [цит. по 709].

Возможные механизмы загрязнения водопроводной воды грибами изложены в работе [347]. Образцы воды и биопленок водоразводящей сети г. Спрингфилда исследовали как с использованием стандартных микробиологических методик, так и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что преобладающими являлись грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*, реже выделялись *Mucor racemosus* и *Stysanus stemonites* (разновидности *Mycelium sterile*). Дрожжевые грибы были представлены *Auerobasidium pullulans*, *Candida* spp., *Cryptococcus* sp. и *Rhodotorula* spp. Авторы приходят к выводу, что контаминация питьевой воды грибами происходит как вследствие неэффективности

существующих систем водоочистки, так и в процессе эксплуатации водоразводящих сетей.

Результаты микологических исследований водопроводной воды, отобранной в одно и то же время в разных районах г. Киева и пригородах, показали, что выделенные грибы относились к 5-8 видам различных родов: *Mortierella isabelina*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium canescens*, *Penicillium sp.*, *Penicillium notatum*, *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum*, *Penicillium chrysogenum*, *Mycelia sterilia*, *Ulocladium botrytis*, *Aspergillus versicolor*. Несколько большее разнообразие видового состава грибов характерно для проб воды, отобранных из открытых источников, где, помимо плесневых грибов, выделялись дрожжевые [709].

В более раннем исследовании установлено, что в воде р.Днепр среди выделенных видов грибов доминирующее положение занимают дрожжи *S. krusei*, *S. cerevisiae* и *Sr. albidus* (разновидности *albidus* и *diffluens*). Несколько реже выявляются *Rh. rubra*, *Rh. glutinis var. glutinis*, *Tr. cutaneum*, *S. lambica*, *Kloeckera jovanica*. Дрожжи других видов встречаются спорадически. Преобладание в Днепре дрожжей из рода *Candida*, ассоциирующихся с животными и человеком, и рода *Saccharomyces*, связанных с производственной деятельностью человека, по мнению авторов, указывает на определенную степень загрязнения бытовыми сточными и промышленными водами [731].

Таким образом, состояние проблемы микробного загрязнения питьевой воды следует рассматривать прежде всего с точки зрения нерешенности приоритетной задачи ее деконтаминации, как главного условия обеспечения эпидемиологической безопасности. Очевидно, что адекватным выходом из создавшейся ситуации является применение более эффективных, чем хлор, средств обеззараживания потребляемой воды. К таковым, с нашей точки зрения, следует отнести диоксид хлора, который, как

показывают данные литературы и как мы рассмотрим ниже, характеризуется многоаспектностью биоцидного действия.

3.2. Бактерицидное действие диоксида хлора

Ретроспективный анализ [251] исследований эффективности диоксида хлора как антимикробного агента показывает следующее.

В 1940-ые годы появились данные, демонстрирующие эффективность диоксида хлора как бактерицидного средства. В одной из первых работ [212] показано, что диоксид хлора был эффективным в отношении *Escherichia coli* и *Bacillus anthracoides* в дозах 0,6 и 1 мг/л соответственно даже в присутствии суспензии глины. Согласно другим данным увеличение содержания органики в обрабатываемой воде уменьшало эффективность диоксида хлора [503]. В работе [576] установлено, что диоксид хлора в дозе 0.1 мг/л ингибировал рост *E. coli* и других неспецифических природных бактериальных популяций. Несколько позже сообщено [577], что диоксид хлора в дозе 0,1 мг/л эффективен в отношении *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae* и *Salmonella paratyphi B*. При аналогичных рН и температуре несколько большее количество диоксида хлора требовалось для инактивации *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*.

Другое раннее исследование [10] показало, что диоксид хлора был эффективен в отношении *Salmonella typhosa* и *Salmonella paratyphi*, при этом эффективность диоксида хлора выше, чем хлора.

В 1960-ых были существенно оптимизированы методики исследований [280, 281], что позволило получать более «чистые» растворы диоксида хлора, более точно дозировать их в воду. В эти же годы апробирован спектрофотометрический метод определения доз и

остаточных концентраций диоксида хлора, рассчитана скорость инактивации диоксида хлора, которая оказалась выше по сравнению с хлором [295, 649].

В 70-80-е годы продолжение исследований диоксида хлора интенсифицировалось в связи с открытием взаимосвязи хлорирования питьевой воды с образованием тригалометанов. Результаты исследований [253, 287, 289, 381, 382] позволили установить, что диоксид хлора – эффективное бактерицидное средство при обычных рН питьевой воды (6,0-8.5), обладающее высокой скоростью инактивации бактерий и превосходящее хлор в тех же дозах.

Пилотные и полномасштабные исследования по обеззараживанию питьевой воды и сточных вод подтвердили эффективность диоксида хлора как бактерицида [252, 285, 292, 290, 584]. В частности, это касалось воды, используемой в технологических процессах пищевой промышленности [472, 648], в том числе при контаминации бактериями рода *Salmonellae* [648].

В первой диссертационной работе [212], посвященной применению диоксида (двуокиси) хлора для обеззараживания воды, установлено следующее.

1. Двуокись хлора в концентрации 5 мг/л в течение одной минуты проявляет устойчивый бактерицидный эффект в отношении односуточной культуры *E. coli* при концентрации 1 млн. микробных тел/мл.

2. Двуокись хлора в дозе 0,2—0,4 мг/л снижает уровень заражения *E. coli* дистиллированной воды от 500 000-900 000 микробных тел/мл до единиц/мл, а при повышении дозы до 0,6 мг/л обеспечивает коли - титр более 300/л. При сравнении действия двуокиси хлора и хлорной извести автор отметила, что дезинфицирующее действие двуокиси хлора в меньшей степени зависит от длительности контакта, чем действие хлорной извести.

3. Если конечный бактерицидный эффект при 30-минутном действии двуокиси хлора и хлорной извести почти одинаков, оставаясь все же несколько большим для двуокиси хлора, то при 5-минутном контакте выявляется значительно больший бактерицидный эффект двуокиси хлора.

4. Из опытов по хлорированию неосветленных вод автор делает заключение, что наличие большого количества взвешенных веществ (от 0,3 до 1,5 г глины на 1 л воды) уменьшает бактерицидное действие двуокиси хлора, однако повышение дозы от 0,5 до 1 мг/л обеспечивает бактерицидное действие даже при таком большом количестве взвеси.

5. Данные эксперимента позволяют констатировать, что соответственно понижению концентрации водородных ионов среды (рН) уменьшается величина окислительно-восстановительного потенциала (E_n) двуокиси хлора и замечается одновременное уменьшение бактерицидного эффекта. Значительное понижение E_n при рН =9,0 сопровождается также значительным уменьшением бактерицидности двуокиси хлора.

6. При рассмотрении влияния органических веществ на степень бактерицидного эффекта двуокиси хлора следует отметить, что большое количество органических веществ существенно снижает ее дезинфицирующее действие. Это объясняется, по-видимому, активным взаимодействием двуокиси хлора с органическими веществами.

7. Высокая карбонатная жесткость воды оказывает отрицательное влияние на дезинфицирующее действие двуокиси хлора, что автор объясняет, основываясь на литературных данных и на результатах собственных опытов, реакцией двуокиси хлора с карбонатами с образованием хлоритов и хлоратов. Это подтверждается данными проверки эффективности действия двуокиси

хлора на неосветленную воду открытых водоемов (реки и пруда): наличие органических веществ в воде и повышенная карбонатная жесткость увеличивают бактерицидную дозу двуокиси хлора до 4-5 мг/л.

8. Двуокись хлора в концентрации 0,5-1 мг/л не придает воде, содержащей фенолы в разведении 1 : 1 млн, хлорфенольных запахов, в то время как известно, что содержание фенола даже в разведении 1 : 200 млн. может явиться причиной появления хлорфенольных запахов при обработке воды хлором.

Автор ссылается на работы Rudolf E. Tompson, опубликованные в журнале *Water and Servage* в сентябре 1944 г. и в январе 1945 г., а также работу A. E. Berg, опубликованную в том же журнале в феврале 1945 г., которые освещают результаты применения двуокиси хлора на ряде водопроводных станций для разрушения веществ, придающих воде неприятные запахи. Это особенно важно для водопроводов, имеющих источником водоснабжения поверхностные водоемы, загрязненные промышленными сточными водами или содержащие водоросли.

На основании полученных данных автор пришла к выводу, что «двуокись хлора займет надлежащее место в практике дезинфекции воды, в частности, для предупреждения возникновения неприятных запахов в обрабатываемой воде».

Результаты проведенных в 1949 г. экспериментов по оценке диоксида хлора [576] послужили развитием идей высокой эффективности этого реагента как бактерицида.

1. Диоксид хлора в концентрации менее чем 0.1 мг/л оказывает бактерицидный эффект в отношении обычной патогенной микрофлоры питьевой воды: *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae* и *Salmonella paratyphi B* при температуре от 5° до 20°C, рН выше 7.0 и экспозиции 5 мин. Фактически возможно использование меньших концентраций, но

следует учитывать значение мутности исходной воды. *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus* являются более стойкими формами микроорганизмов.

2. Как и при обеззараживании хлором, санитарно-показательный микроорганизм *E. coli* показал несколько большую резистентность к диоксиду хлора, чем патогенные микроорганизмы. Это применимо для всех условий эксперимента (варианты температуры и рН). Таким образом, *E. coli* может рассматриваться как санитарно-показательный микроорганизм при оценке бактерицидного эффекта диоксида хлора.

3. Установлено влияние рН на бактерицидный эффект диоксида хлора. Для всех изученных микроорганизмов требуются тем меньшие дозы диоксида хлора, чем больше рН (в отличие от хлора). Так, если при рН=7,0 и Т=20°C дозы диоксида хлора и хлора, необходимые для инактивации *E. coli* и *St. aerogenes*, были идентичны и составляли 0,1 и 0,04 мг/л соответственно, то при рН=9,5 и Т=5°C такие дозы составляли 0,05 и 0,03 мг/л диоксида хлора для инактивации *E.coli* и *St. aerogenes* и >0,5 мг/л хлора для обоих микроорганизмов.

4. Обычно бактерицидный эффект диоксида хлора несколько уменьшается с понижением температуры аналогично хлору. Однако, и при самой низкой изученной температуре (5°C) диоксид хлора в концентрации 0,1 мг/л эффективен в отношении патогенных микроорганизмов питьевой воды.

В работе [10] предыдущее исследование получило дальнейшее развитие. Установлено, что при обеззараживании воды, содержащей *V. coli*, *V. typhi* и *V. paratyphi B*, хлором и двуокисью хлора, во всех случаях, кроме одного, при действии двуокиси хлора процент оставшихся жизнеспособных бактерий был меньшим, чем

при действии хлора, в той же концентрации и при таком же времени контакта.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при одинаковых условиях обеззараживания воды двуокисью хлора процент оставшихся *V. coli* был всегда выше процента оставшихся *V. typhi* и *V. paratyphi* *V.* Следовательно, кишечная палочка во всех случаях проявляла большую резистентность, чем патогенные бактерии — возбудители кишечных заболеваний.

Таким образом, определение коли - индекса может быть использовано и при контроле обеззараживания воды двуокисью хлора.

Показано, что стабильность остаточных концентраций двуокиси хлора в воде, взятой после фильтров, то есть в той воде, которая после обеззараживания поступает в сеть, значительно превышает стабильность остаточного хлора и несколько выше стабильности хлорамина.

Высокая стабильность остаточных концентрации двуокиси хлора как дезинфицирующего вещества может быть отнесена к числу его положительных свойств.

В работе [213] констатируется взаимосвязь между бактерицидными свойствами двуокиси хлора и ее окислительно-восстановительным потенциалом: увеличение и уменьшение бактерицидных свойств двуокиси хлора при различном значении рН среды происходит при параллельном увеличении или уменьшении окислительно-восстановительного потенциала этого соединения.

Понимание особенностей бактерицидного эффекта диоксида хлора неразрывно связано с анализом механизма действия этого дезинфектанта на клеточном и молекулярном уровне.

Здесь представляет интерес краткий исторический экскурс в прошлое дезинфекции [251]. До настоящего времени Джозефа Листера считают родоначальником

практической дезинфекции. Вместе с тем, ее теоретические основы были заложены Kronig В. и Paul T. в 1897 г., которые впервые описали количественные закономерности процесса дезинфекции. Десять лет спустя Madsen T., Nyman M. (1907 г.) и позднее Chick H. (1908 г.) установили математическую модель химической дезинфекции микробных популяций. В этих двух работах предложена аналогия между скоростью микробной дезинфекции и реакцией первого порядка, которая осталась моделью для всех последующих исследований.

В частности, это отражено в работе [516] (Рис 3.1), в которой представлены четыре основные характеристические кривые выживания бактерий; А - кривая первоначального процесса с уровнем выживания, пропорциональным времени контакта; В - кривая с начальным отставанием от пропорциональной кривой и последующим выходом на нее; С - кривая с начальным опережением пропорциональной кривой и последующим отставанием от нее; D - кривая, на всем протяжении

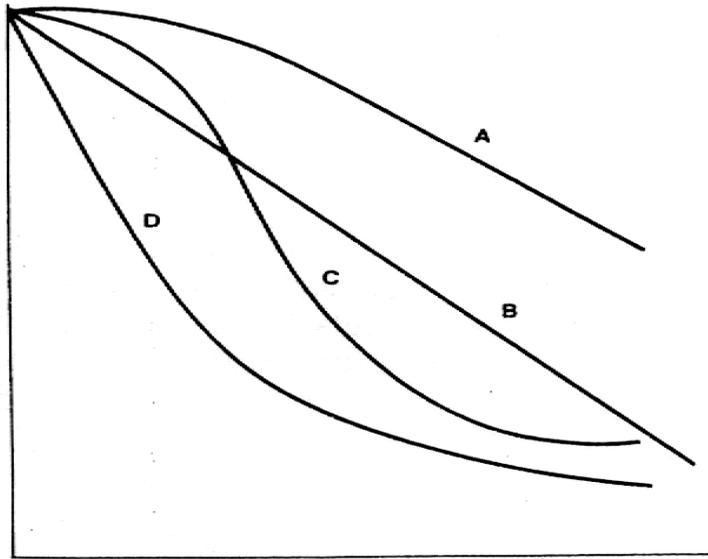


Рис 3.1. Четыре основных типа кривых выживаемости бактерий при дезинфекции химическими дезинфектантами (адаптированный от [516]).

отстающая от пропорциональной. Последние две кривые наблюдаются в лабораториях и на практике при воздействии различных бактерицидных факторов.

В 40-х годах появились гипотезы относительно механизма микробной инаktivации. В 1946 г. Green D.C., Stumpf P.K. [392] высказали предположение, что хлор вызывает гибель микроорганизмов, инаktivируя ферменты, необходимые для окисления глюкозы. Позднее Кнох

W.E. с соавт. [446] предложили рассматривать фермент триазофосфатдегидрогеназу как основное звено дезинфекции хлором. Вместе с тем, эти суждения до настоящего времени остаются гипотезами. Не случайно, уже тогда (1961) Wyss O. заметил, что "область дезинфекции - неторопливая".

Это подтверждают результаты более поздних исследований.

В работе [282] (1967) высказано предположение, что инактивация обусловлена ингибцией синтеза белка. Авторы предложили математическую модель химической дезинфекции бактериальных популяций на основе теории химических реакций. Это стало возможным после реализации ряда методических приемов: усовершенствования процедуры учета результатов, применения очищенных от органики растворов, количественного спектрофотометрического определения низких доз дезинфицирующего средства.

Данная работа представляла собой логическое продолжение предыдущих исследований [280], которые констатировали гораздо меньшую экспозицию инактивации бактерий, чем точка перелома (30 минут), обычно используемая в изучении эффективности дезинфекции.

Авторы стремились объяснить эффекты включения диоксида хлора в кинетическую модель дезинфекции. Это подразумевало установление порядка реакции относительно начальной концентрации клеток *E. coli* с выяснением вопроса, являются ли бактерицидными промежуточные звенья реакции или их совокупность.

В биологическом механизме инактивации, по мнению авторов, возможны четыре варианта объяснения:

I. Может происходить двумя путями - ингибцией формирования аминокислот и ингибцией

активации аминокислоты, которые можно рассматривать как один:

1) аминокислота + аденозин трифосфат → аденозинмонофосфата аминокислота

и:

2) рибонуклеиновая кислота (РНК) + аминокислота → РНК-аминокислота.

II. Вероятно, имеет место на уровне рибосом:

$$\text{pРНК} \cdot \text{аминокислота} + \text{рибосомы} \xrightarrow{\text{трансфераза}} \text{ферменты}$$

специфический протеин.

III. Может объясняться инактивацией РНК - месенджера с блокированием передачи закодированной информации.

IV. Структурное, а не функциональное разрушение рибосомы диоксидом хлора.

Последнее объяснение нельзя рассматривать как состоятельное, так как разрушение рибосом должно сопровождаться уменьшением общего числа клеток, что не наблюдалось. Таким образом, инактивация функционального процесса кажется наиболее вероятной.

Позже (1980 г.), между тем, сообщено [587], что ингибция синтеза белка не может быть первичной целью, так как не затрагивает фермент дегидрогеназу или дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). В этой работе для выяснения механизма действия на бактерии изучали действие двуокиси хлора на дегидрогеназы, синтез белка и ДНК у *E.coli* и двух штаммов *Haemophilus influenzae*. Эксперименты проводили в специально сконструированной установке, которая позволяла проводить отбор проб для анализа количества выживших бактерий в различные промежутки времени (5-1800 сек.) после

добавления дезинфектанта. Из клеток *H. influenzae*, подвергшихся действию двуокиси хлора, экстрагировали ДНК, и определяли способность ДНК вызывать трансформацию компетентных клеток; кроме того, определяли трансформационную активность ДНК, обработанной двуокисью хлора после частичной экстракции из клеток. Показано, что общая дегидрогеназная активность *E. coli* полностью подавлялась через 5 сек. инкубации бактерий в присутствии двуокиси хлора, когда большинство клеток еще сохраняло жизнеспособность. Двуокись хлора частично подавляла синтез белка у бактерий, причем степень подавления была пропорциональна начальной концентрации дезинфектанта. Добавление глутатиона не уменьшало ингибирующее действие двуокиси хлора на жизнеспособность клеток, общую дегидрогеназную активность и синтез белка. При воздействии двуокиси хлора на целые клетки *H. influenzae* трансформирующая активность ДНК не изменялась. Частично очищенная ДНК было устойчива к двуокиси хлора в течение нескольких минут. Трансформирующая активность очищенной ДНК мало изменялась даже после 5 мин инкубации в присутствии высокой концентрации двуокиси хлора (20 мг/л). Авторы пришли к выводу, что бактерицидное действие двуокиси хлора является результатом подавления каких-то других структур, помимо исследованных в данной работе, то есть дегидрогеназ, ДНК и белоксинтезирующей системы.

Согласно [385] свободные жирные кислоты реагируют с диоксидом хлора. Сообщалось [288], что диоксид хлора прерывал внешнюю мембранную проводимость, что приводило к быстрой потере ионов калия. Одновременная ингибция клеточного дыхания обусловлена, с точки зрения авторов, неспецифическим изменением

трансмембранного ионного градиента путем деструктуризации внешних мембранных белков и липидов с увеличением проницаемости мембраны бактериальных клеток.

В работе [599] авторы попытались объяснить отличие механизмов бактерицидного эффекта диоксида хлора и хлора. После растворения в воде диоксид хлора на 100 % существуют в молекулярном состоянии, благодаря чему беспрепятственно воздействует на мембрану бактериальной клетки с последующим проникновением непосредственно в ее структуру. Вследствие этого проницаемость мембраны повышается, что обуславливает изменение внутриклеточного осмотического давления. Помимо этого имеет место ингибция трансмембранных ферментных групп, главным образом, фосфаттрансферазы. В процессе инактивации бактерий диоксид хлора, по-видимому, воздействует на ферментную цепь глюкозооксидазы, в частности на меркаптогруппы (-SH) оксидазы, окисляя их до -S-S- групп, что приводит к потере активности энзимов.

В отличие от диоксида хлора, хлор в виде ионов OCI^- сообщает мембранам бактериальных клеток отрицательный заряд. Это объясняет, почему бактерицидный эффект хлора ниже, чем диоксида хлора, и согласуется с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом диоксида хлора по сравнению с хлором.

До настоящего времени спорно, являются ли первичной мишенью диоксида хлора периферические структуры клетки или нуклеиновые кислоты. Возможно, оба механизма совместно приводят к инактивации.

В работе [287] изучена резистентность бактерий к инактивации дезинфицирующими агентами, которая обусловлена влиянием окружающей среды на рост

бактериальных популяций. Культуры *E. coli* термостатировали в обычных условиях и в хемостате, при этом параметры роста (субстрат, коэффициент роста, температура и плотность клеток в течение роста) были различны. Для инактивации культур использовали диоксид хлора в дозе 0,75 мг/л. Результаты свидетельствуют, что популяции, инкубированные при условиях, которые максимально идентичны водной природной среде, более стойкие, чем выращенные при обычно используемых лабораторных условиях.

Эта работа, с нашей точки зрения, чрезвычайно важна как методологически ценное звено в подходе к оценке системы «окружающая среда – микроорганизм – дезинфектант», поэтому нам представляется целесообразным прокомментировать ее более подробно.

В этой связи уместно отметить, что бактерии, которые являются стойкими к инактивации химическими дезинфектантами, широко распространены в разнообразных водных средах, включая емкости питьевой воды и системы распределения [608]. Чаще всего резистентность микроорганизмов связывали и связывают с ассоциацией со взвесями или биопленками, учитывая детер-минированную геномом микроорганизма защиту мембраны, капсулы или споры, а также потребность (например, хлорпоглощаемость) в дезинфицирующем средстве. При этом упускается еще один важный фактор - резистентность, обусловленная экологическими изменениями в фенотипе, которая формируется в процессе генерации микроорганизмов перед дезинфекцией.

Эти фенотипические изменения могут быть весьма существенны, особенно в течение лабораторной оценки дезинфицирующего средства. Предварительно проведенными исследованиями [285, 290] авторов данной работы

[287] показано, например, что фекальные *E. coli*, инкубированные на питательном бульоне, более чувствительны к хлору и диоксиду хлора, чем аналогичные бактерии, высеянные из сточной воды. Сходные результаты констатированы в работе [584] (рис.3.2.) Другие данные [318, 319, 366, 513] подтверждают, что предшествующие условия роста оказывают принципиально-но важное влияние на чувствительность микроорганизма к различным дезинфицирующим средствам.

Pseudomonas aeruginosa и атипичные микобактерии, как показано [318, 319], способны размножаться в деионизированной воде, что обуславливает их более высокую резистентность к диоксиду хлора по сравнению с теми микроорганизмами, которые выращены на агаре. Сходные данные получены в работе [366], когда микроорганизмы, изолированные из воды плавательного бассейна, были намного более резистентны к иоду, чем их лабораторные «двойники», выращенные на агаре.

Задача этого исследования [287] состояла в констатации и объяснении различий в чувствительности микроорганизмов, обусловленных влиянием предшествующих условий их размножения в окружающей среде. Акцент был сделан на сопоставлении тех экологических параметров, которые обычно используются в лабораторных условиях, и общими условиями окружающей водной среды. Рабочая гипотеза состояла в констатации важного влияния различий в температуре и коэффициенте роста на чувствительность микроорганизмов к дезинфицирующим средствам. Поэтому, авторы сравнили чувствительность к дезинфекции культур, выращенных при субмаксимальных коэффициентах роста и субоптимальных температурах с обычными условиями

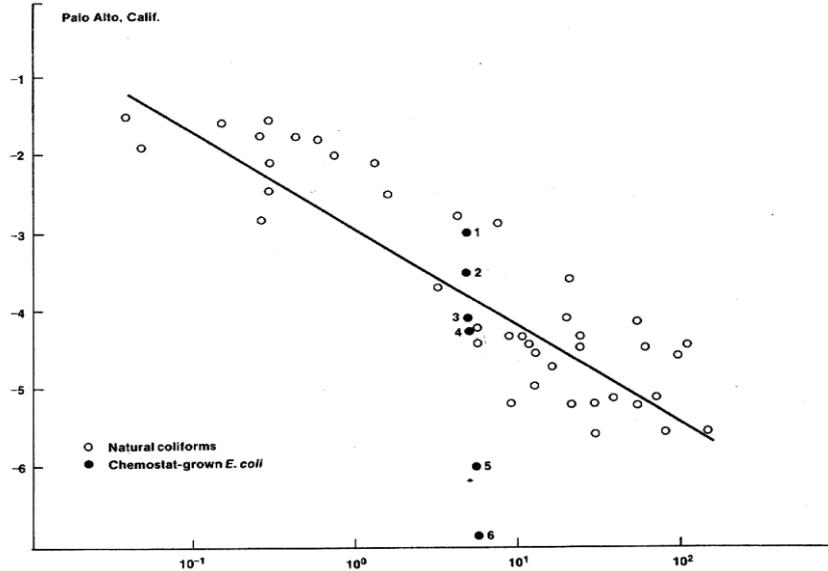


Рис. 3.2. Сравнение инактивации фекальных колиформных бактерий из фильтрата вторично-очищенных сточных вод (○) и выращенных в хемостате *E. coli* (●) диоксидом хлора (1: $D - 0.06 \text{ час}^{-1}$, температура 15°C ; 2: $D - 0.20 \text{ час}^{-1}$, температура - 15°C ; 3: $D - 0.06 \text{ час}^{-1}$, температура 25°C ; 4: $D - 0.20 \text{ час}^{-1}$, температура - 25°C ; 5: $D - 0.40 \text{ час}^{-1}$, температура 25°C ; 6: $D - 0.69 \text{ час}^{-1}$, температура - 25° [584])

инкубирования, при которых достигается максимальный коэффициент роста (μ_{\max}).

Результаты позволили установить, что на чувствительность *E. coli* к диоксиду хлора влияют четыре экологических параметра роста: 1) характер питательной среды, 2) степень питательного ограничения, 3) температура, 4) плотность культуры.

Взаимосвязь между уровнем роста и чувствительностью стала очевидной в результате других экспериментов в этой лаборатории [287]. Установлено, что для клеток *E. coli*, выращенных в термостате на питательном бульоне при 25 °С или 37 °С, чувствительность к диоксиду хлора возрастает с повышением интенсивности роста. При этом активные транспортные системы питательного субстрата или генетический материал бактериальных клеток более подвержены деструкции в растущих, чем в выросших популяциях. Ранее сообщалось о корреляции между увеличенным количеством копирования ДНК в течение быстрого роста с увеличенной чувствительностью к ультрафиолетовому излучению [611].

Эффект температуры роста оказывал большее влияние на чувствительность по сравнению с интенсивностью роста. Более чувствительными оказались популяции, выросшие при более высоких температурах роста. Если предположить, что проницаемость внешней мембраны к небольшим молекулам должна частично зависеть от текучести двойного слоя липида, то такие результаты вполне объяснимы, что дополнительно подтверждается данными [280]. В работе с атипичными микобактериями высказано предположение, что плотные слои липида являются протектором против проникновения хлора [398].

Полученные данные показывают, что популяции, выращенные при условиях, близких к окружающей среде,

являются более стойкими к дезинфицирующим средствам, чем выращенные при стандартных лабораторных условиях. В связи с этим, лабораторная оценка на основе обычных условий культивирования (например, при 37°C), должна сочетаться с альтернативными методами, которые представлены в этой работе.

Результаты экспериментального изучения остаточных концентраций диоксида хлора в солевом буфере и зависимости «доза-эффект» при определении оптимальной дозы диоксида хлора для инактивации *E. coli* представлены на рис. 3.3, 3.4.

В контексте данной работы представляют определенный интерес результаты изучения устойчивости бактериальных субпопуляций к дезинфекции с помощью диоксида хлора, полученные позднее этими же авторами [286]. Изучали возможные причины отклонений от кривых 1-го порядка инактивации микроорганизмов в результате дезинфекции: агрегация, снижение концентрации дезинфектанта или биологическая гетерогенность. Использовали культуры *L. pneumophila* и *E. coli*, выращенные в термостате в виде обычно принятой лабораторной культуры. Изучали устойчивость культур к диоксиду хлора в концентрации 0,75 мг/л. Опыты проводили в 3 направлениях: во-первых, выясняли, чем определяется 2-я фаза бифазной кривой выживаемости - устойчивостью отдельных бактерий или отсутствием остаточных концентраций диоксида хлора; во-вторых, определяли бактерицидный эффект остаточных концентраций диоксида хлора; в-третьих, использовали термостат для максимального приближения лабораторных условий к естественным. Показано, что резистентность является фенотипической характеристикой, которая может

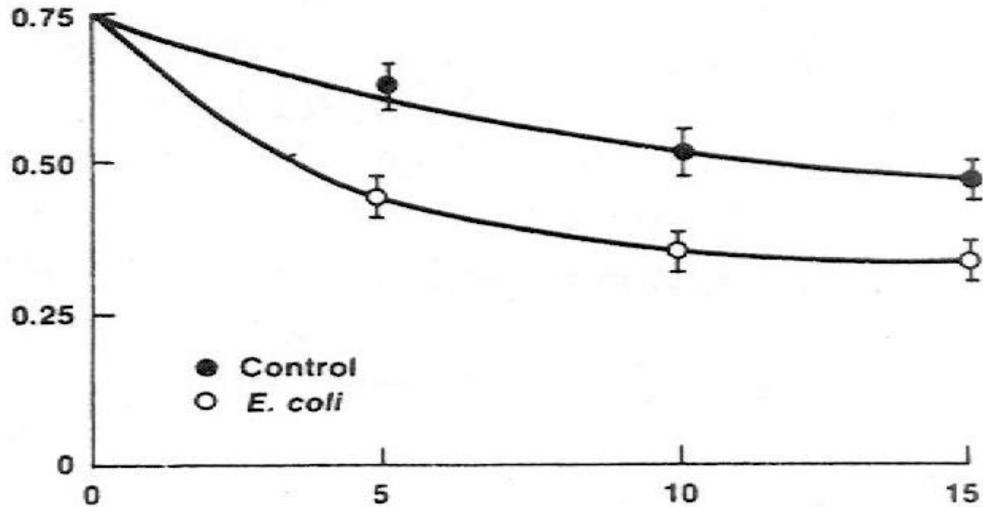


Рис. 3.3. Остаточные концентрации диоксида хлора в солевом буфере (контроль-среда накопления, опыт - среда с *E. coli*, титр $\approx 10^7$ КОЕ/мл) [287].

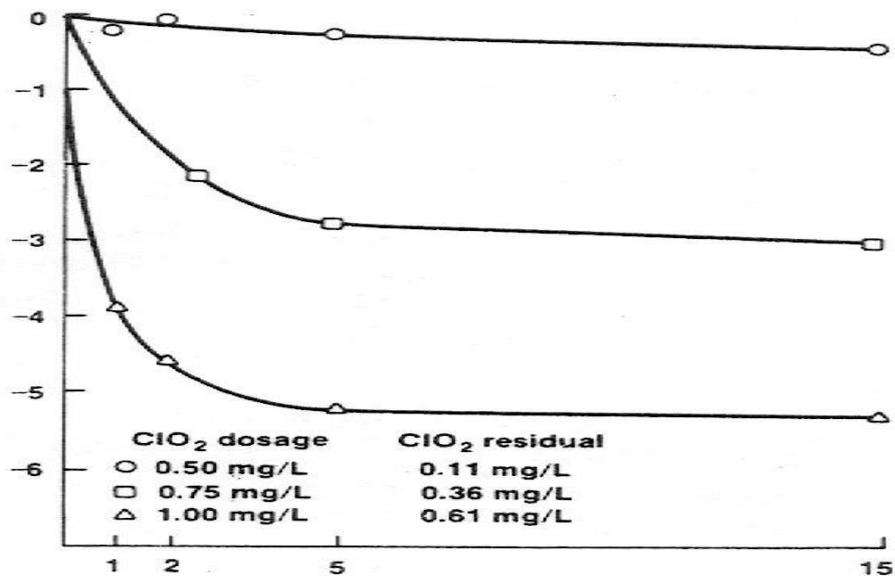


Рис. 3.4. Результаты экспериментального изучения зависимости «доза-эффект» при определении оптимальной дозы диоксида хлора при инактивации *E. coli* (температура термостата 25 °С; экспозиция 0.40 час) [287]

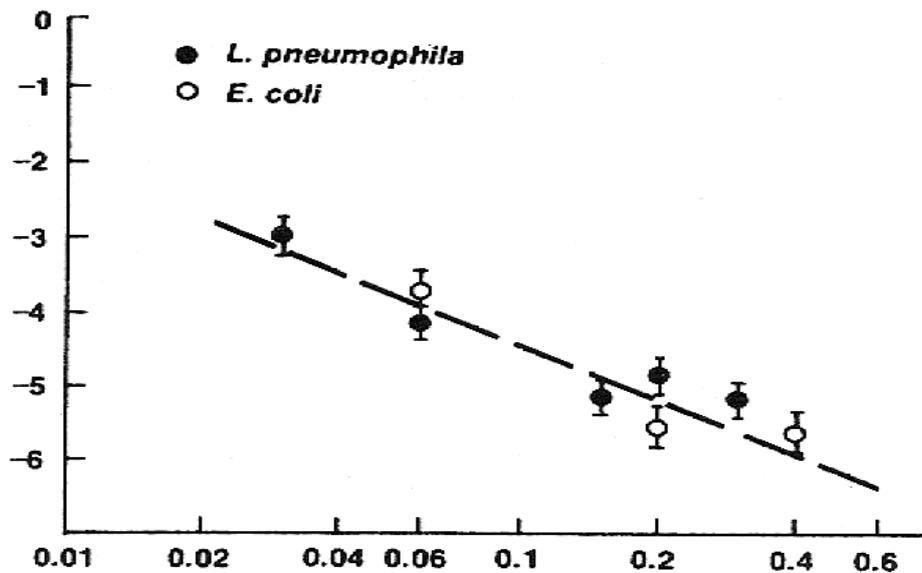


Рис 3.5. Эффект уровня растворения на чувствительность *L. pneumophila* и *E. coli* к диоксиду хлора в концентрации 0.75 мг /л (рост на обедненной питательной среде; температура 35 °С) [289]

быть изменена при изменении условий роста культуры, предшествовавшим опыту. Для резистентности также важны температура и скорость роста культуры.

Оценка сравнительной чувствительности культур *L. pneumophila* и *E. coli* [291], выращенных в термостате при субоптимальных условиях роста, представлены на рис. 3.5.

Примером практического применения предложенного авторами данных работ [285 - 292] методического подхода являются результаты исследования эффективности диоксида хлора по отношению к аэромонадам в распределительных системах питьевой воды [507].

В данной работе изучены вопросы стабильности концентрации диоксида хлора в воде и показано, что аэромонады более чувствительны к диоксиду хлора по сравнению с другими грамм-отрицательными бактериями. При этом чувствительность этих микроорганизмов к диоксиду хлора с увеличением рН падает, тогда как к свободному хлору повышается. Существенное снижение концентрации аэромонад констатировано только в присутствии остаточного диоксида хлора; продукты реакции (хлориты) не оказывают существенного влияния на рост и размножение аэромонад. Результаты позволили прийти к выводу, что диоксид хлора может быть эффективным средством для постдезинфекции.

В процессе исследования эффективности некоторых дезинфектантов для 99 %-ной инактивации двух различных популяций микроорганизмов (*E. Coli* и Poliovirus 1) установлено следующее [599] (рис. 3.6, 3.7):

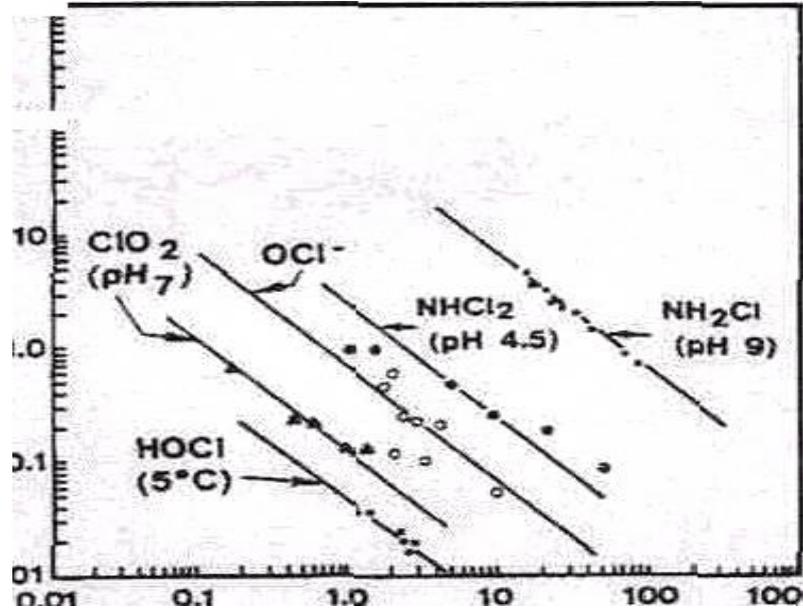


Рис. 3.6. Эффективность дезинфектантов по отношению к *E. coli* (инактивация на 99 %) при 15°C [599].

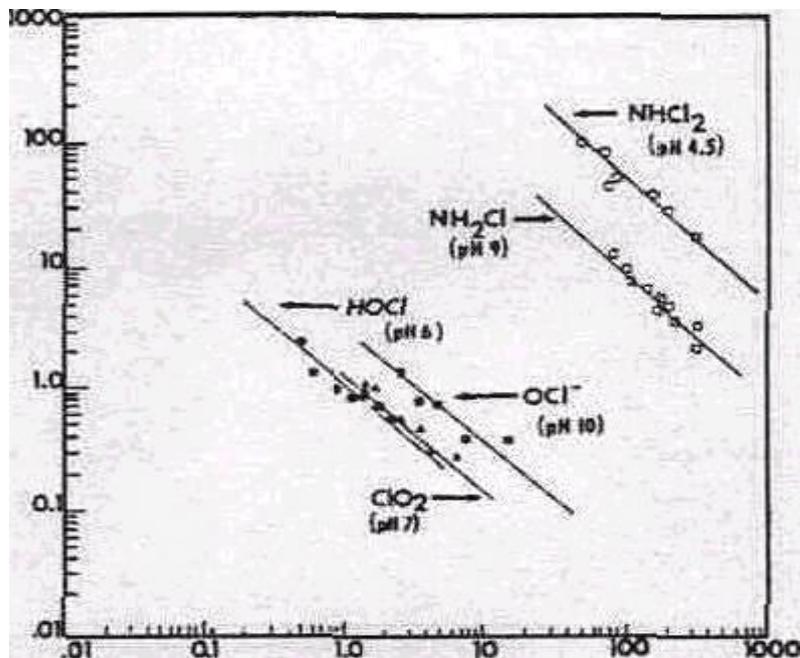


Рис. 3.7. Эффективность дезинфектантов по отношению к Poliovirus 1 (инактивация на 99 %) при 15 °С [599].

1. Эффективная инактивация диоксидом хлора Poliovirus 1 при pH 7 эквивалентна таковой хлором при pH 6 в форме HClO; в то же время хлор является более эффективным, чем диоксид хлора, при инаktivации E. Coli.

2. В форме гипохлорит иона (ClO⁻) и хлораминов (NHCl₂, NH₂Cl) хлор является менее эффективным в обоих случаях.

3. Бицидная эффективность хлора быстро уменьшается, начиная от pH 7, при котором доминирующей формой является HClO, к pH 9, где доминирующая форма - гипохлорит ион (ClO⁻). В этом же интервале pH, бицидная эффективность диоксида хлора увеличивается, что иллюстрируется отношением между концентрацией диоксида хлора и экспозицией, необходимой для инаktivации Poliovirus 1.

В сообщении [426] представлены результаты исследований сравнительной эффективности диоксида хлора и хлора при инаktivации некоторых микроорганизмов в воде и влияния различных условий дезинфекции: дозы, времени контакта, уровня pH. Установлено, что эффективность диоксида хлора подобна или выше, чем хлора в относительно более широком диапазоне pH. Заключение состоит в том, что диоксид хлора является адекватной альтернативой хлору, так как обладает высоким бактерицидным эффектом по отношению к бактериям в широком диапазоне pH (3,0-9,0).

3.2.1. Изучение бактерицидного и бактериостатического действий диоксида хлора по отношению к хлоррезистентным мезофильным бактериям.

Ниже представлены некоторые результаты собственных лабораторных исследований по применению диоксида хлора для вторичного обеззараживания воды

централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения [22, 56, 137, 140].

Технология подготовки воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения крупных городов часто включает вторичное обеззараживание воды перед подачей потребителю (например. г.Одесса).

На вторичное обеззараживание поступает обработанная хлором вода после прохождения значительного расстояния по водораспределительным сетям, санитарно-техническое состояние которых в большинстве случаев является неудовлетворительным. Чаще всего вода не соответствует гигиеническим нормативам по показателю общее микробное число (ОМЧ), которое превышает 100 КОЕ/см³ [721], а выявленные мезофильные аэробные и факультативные анаэробные бактерии являются хлор-резистентными (далее по тексту мезофильные бактерии).

В лабораторных условиях были проведены серии опытов на модельных растворах, приготовленных на де-хлорированной воде из водораспределительной сети г.Одессы при двух температурах +4 °С и + 20 °С. Микробное загрязнение моделировали, используя суспензию смешаной культуры мезофильных бактерий, выделенных из хлорированной питьевой воды и под-рощенных на питательной среде при 37 °С.

Изучали обеззараживающее действие диоксида хлора в концентрациях: 0 - контроль; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг/дм³. Исследования проводили через 1, 24, 48 час. после введения диоксида хлора в модельные растворы. Через 48 часов после введения диоксида хлора в модельные растворы дополнительно вводили микробное загрязнение (Δ ОМЧ, КОЕ/см³), которое составляло: 250±13 и 1200±60. Через 1 час после введения дополнительного бактериального загрязнения определяли ОМЧ модельных растворов. Результаты представлены на рис.3.8-3.11, которые

показывают зависимости lg значений ОМЧ модельных растворов от введенной концентрации диоксида хлора через 1, 24, 49 час после его введения. Ряд 1 - lg ОМЧ модельных растворов через 1 час; ряд 2- через 24 часа; ряд 3 - через 1 час после внесения дополнительного микробного загрязнения или через 49 часов после введения диоксида хлора.

Исследования бактерицидного действия диоксида хлора по отношению к хлоррезистентным мезофильным бактериям показали, что при значениях $ОМЧ \leq 10^3$ КОЕ/см³ воды достаточными для достижения гигиенического норматива являются дозы диоксида хлора 0,1-0,2 мг/дм³ через 1 час. после введения окислителя.

Через 24 часа все модельные растворы имели значение $ОМЧ < 100$ КОЕ/см³. Следует отметить, что через 24 часа наблюдается снижение значений ОМЧ по сравнению с их величинами через 1 час после введения диоксида хлора. Это подтверждает наличие последствия при обеззараживании воды диоксида хлора.

Микробиологическое качество воды сохраняется на протяжении 48 часов, а дополнительное бактериальное загрязнения, внесенные через 48 час. в виде хлоррезистентных мезофильных бактерий (Δ ОМЧ=250 КОЕ/см³), не приводит к превышению гигиенического норматива (100 КОЕ/см³) при введенных концентрациях диоксида хлора 0,1-0,2 мг/дм³ и не влияет на ее качество при концентрациях диоксида хлора 0,3 та 0,4 мг/дм³ через

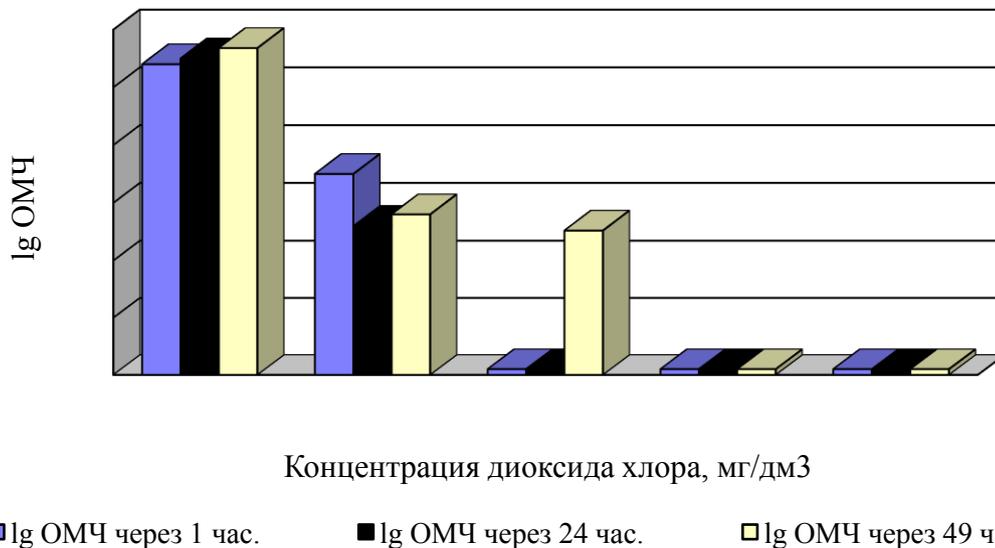
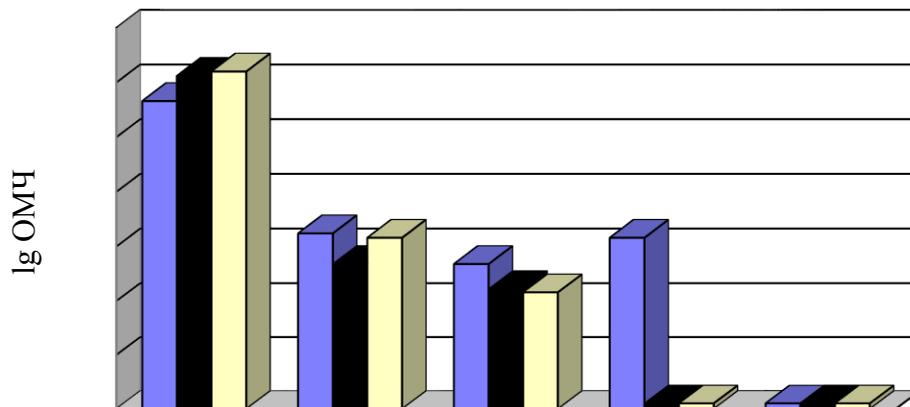


Рис. 3.8. Зависимость бактерицидного, бактериостатического и пролонгированного действий от концентрации диоксида хлора (ОМЧ модельного раствора = 400 КОЕ/см³; вторичное бактериальное загрязнение Δ ОМЧ= 250 КОЕ/см³; t = +20 °С).



Концентрация диоксида хлора, мг/дм³

■ lg ОМЧ через 1 час. ■ lg ОМЧ через 24 час. □ lg ОМЧ через 49 час.

Рис. 3.9. Зависимость бактерицидного, бактериостатического и пролонгированного действий от концентрации диоксида хлора (ОМЧ модельного раствора = 600 КОЕ/см³; вторичное бактериальное загрязнение Δ ОМЧ = 250 КОЕ/см³; t = +20°C).

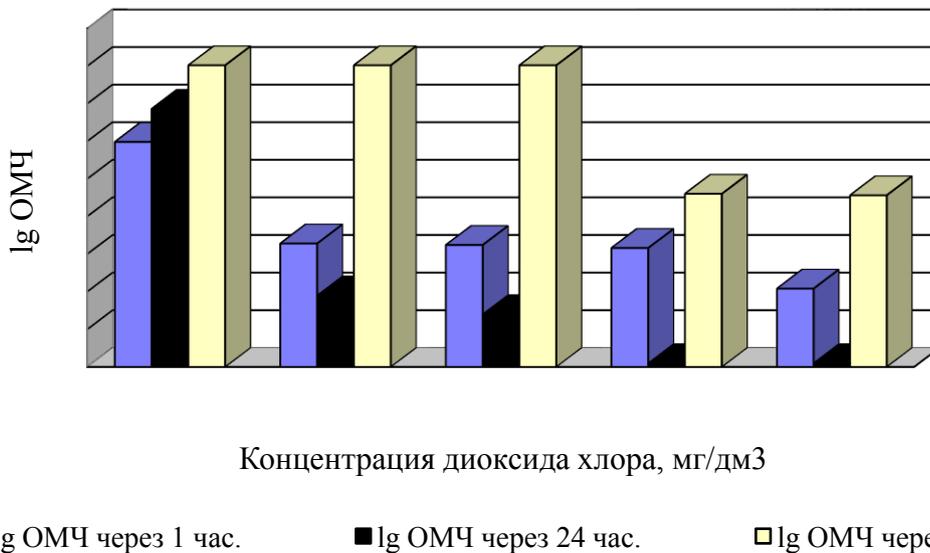


Рис. 3.10. Зависимость бактерицидного, бактериостатического и пролонгированного действий от концентрации диоксида хлора (ОМЧ модельного раствора = 10^3 КОЕ/см³; вторичное бактериальное загрязнение Δ ОМЧ = 1200 КОЕ/см³; $t = +4$ °С).

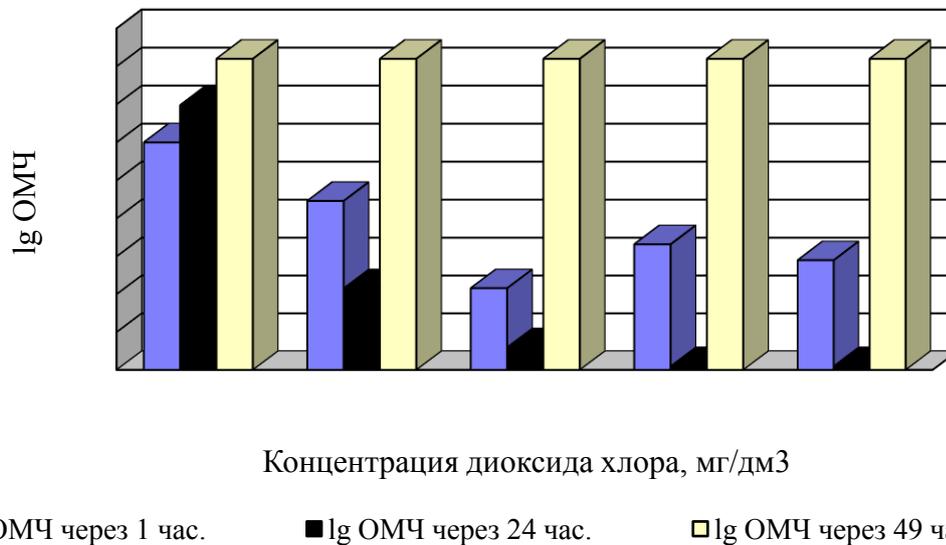


Рис. 3.11. Зависимость бактерицидного, бактериостатического и пролонгированного действий от концентрации диоксида хлора (ОМЧ модельного раствора = 10^3 КОЕ/см³; вторичное бактериальное загрязнение Δ ОМЧ = 1200 КОЕ/см³; t = +20°C).

1 час после дополнительного бактериального загрязнения.

При дополнительном бактериальном загрязнении $\text{ОМЧ} = 1200 \text{ КОЕ/см}^3$ (см. рис. 3.10, 3.11) эффективное последствие диоксида хлора, введенного в концентрациях $0,1-0,4 \text{ мг/дм}^3$ за 48 час. до вторичного бактериального загрязнения, не наблюдается. Снижение ОМЧ по сравнению с контролем наблюдается в модельных растворах с концентрациями диоксида хлора $0,3-0,4 \text{ мг/дм}^3$ при температуре $+4^\circ\text{C}$.

Влияние температуры на процесс обеззараживания модельных растворов диоксидом хлора показывают, что степень инаktivация бактерий No-Nт/No больше при температуре $+4^\circ\text{C}$, чем при 20°C , что, на наш взгляд, связано с процессом дегазации диоксида хлора из воды.

Лабораторные исследования на модельных растворах показывают длительные бактериостатическое и пролонгированное действия диоксида хлора, которые проявляются при отсутствии остаточных концентраций диоксида хлора и обусловлены присутствием хлорит-иона в воде.

Изучение влияния химических соединений на качество обеззараживания диоксидом хлора ($0,4 \text{ мг/л}$) модельных растворов, контаминированных мезофильными бактериями, позволяет сделать следующие выводы:

1. При обеззараживании воды, которая содержит бактериальное загрязнение ($\text{ОМЧ} = 3100 \pm 155 \text{ КОЕ/см}^3$) и сульфиды (1 мг/дм^3), диоксид хлора расходуется, прежде всего, на окисление сульфид-аниона, продуктом восстановления диоксида хлора является хлорид-анион. Присутствие сульфид-иона стимулирует размножение мезофильных бактерий. Значит, при обеззараживании вод (подземных или сточных), которые содержат сульфиды, доза диоксида хлора должна быть увеличена, но это не приводит к увеличению концентрации хлоритов.

2. При обеззараживании воды, которая содержит бактериальное загрязнение (ОМЧ модельных растворов = 3800 ± 190 КОЕ/см³) и нитраты в концентрации 45 мг/л, бактериостатическое действие диоксида хлора сокращается по сравнению с контролем. Продуктами восстановления диоксида хлора в этом случае является не только хлорит-ион, но гипохлорит-ион. Очевидно, что нитраты стимулируют рост бактерий.
3. При обеззараживании воды, которая содержит бактериальное загрязнение (ОМЧ модельных растворов = 4000 КОЕ/см³) и щавелевую кислоту в концентрации 1 мг/дм³ по органическому углероду, установлено, что при исследованных уровнях бактериальной контаминации воды увеличение содержания органического углерода 1 мг/дм³ (в виде щавелевой кислоты) существенно не влияет на качество обеззараживания воды диоксидом хлора. Продуктами восстановления диоксида хлора в этом случае является не только хлорит-ион, но гипохлорит-ион.

3.3. Вирулицидное действие диоксида хлора

Данные многолетних исследований, проведенных на территории бывшего Советского Союза, свидетельствуют, что частота выделения вирусов из питьевой воды составляет от 3,1 до 83% [50]. По прогнозу, в городе с численностью населения 1 млн человек ежедневно может возникать 600 клинических и субклинических форм заболеваний энтеровирусной этиологии, связанных с использованием загрязненных объектов окружающей среды, в том числе питьевой воды [71]. Источником

постоянной контаминации питьевой воды энтеровирусами является сброс недостаточно очищенных или неочищенных сточных вод в открытые водоемы, которые широко используются для забора воды на водоочистку [38, 49]. Это обуславливает прямую зависимость циркуляции энтеровирусов в водных объектах и заболеваемости населения соответствующих районов острыми кишечными инфекциями вирусной этиологии [14, 622].

В этом плане уместно отметить, что вирусы, выделенные из одних экосистем, например озерной воды, могут заражать микроорганизмы, выделенные из морской воды [596]. Это, по мнению авторов, в определенной степени объясняет высокую адаптивную способность вирусов распространяться в разнообразных условиях окружающей среды, что, вероятно, сопоставимо с их контагиозностью для биоты различных уровней развития.

Согласно [39], энтеровирусы (ЭВ) занимают особое место среди причин заболеваний, связанных с качеством воды. Их характерными особенностями являются:

1. Наличие большого количества серотипов (67).

2. Полиморфизм клинических проявлений: от бессимптомного носительства, незначительной лихорадки, кожных сыпей, диарей, воспаления дыхательных путей до менингитов, параличей и таких болезней, которые раньше не связывали с инфицированием (сахарного диабета, врожденных заболеваний, кардиомиопатий, ревматических заболеваний).

3. Высокая стойкость к физико-химическим факторам, которая в значительной мере обусловлена отсутствием в структуре ЭВ липидной оболочки. Длительность выживания энтеровирусов в речной воде при температуре от 4° С до 10° С составляет от 27 до 130 суток, от 18° С до 22° С — от 11 до 75 суток. Присутствие органических

веществ, а также адсорбция вирусов на взвешенных частицах способствуют выживанию энтеровирусов.

4. Фекально-оральный механизм передачи, реализация которого водным путем (чаще всего) позволяет с высокой долей вероятности отнести ЭВ-инфекции к водно-обусловленным.

Загрязненность питьевой воды энтеровирусами показана многими исследователями. По данным многолетних наблюдений установлено, что частота выявления вирусопозитивных проб питьевой воды до очистки составляла 6,4 %, после очистки - 4,6 %. Энтеровирусы выявляли даже в пробах, которые по бактериологическим показателям отвечали национальным критериям к питьевой воде. Определение энтеровирусов в питьевой воде составляет трудности в связи с низким содержанием вирусов и необходимостью предыдущей концентрации значительных объемов воды. Ввиду того факта, что даже одна вирусная частица, которая попадает к восприимчивому организму, способна вызывать заболевание, опасность инфицирования людей во время употребления питьевой воды является постоянной [39].

В Институте эпидемиологии и инфекционных болезней АМН Украины им. Л.Б. Громашевского на протяжении 30 лет проводят наблюдение за загрязнением воды разного вида водопользования (сточные воды, вода открытых водоемов, питьевая вода) ЕВ различных серотипов [14, 38-40, 48-51, 61, 62] .

За период 1998-2002 гг. вирусологическими лабораториями областных СЕС и СЕС гг. Киева и Севастополя исследовано 14089 проб сточной воды, 12911 проб воды открытых водоемов и 23831 проб питьевой воды. Установлено, что частота выделения ЕВ из данных водных объектов за указанный период составляла соответственно 5,9 %, 2,2 % и 0,2 %. По сравнению с данными зарубежных

стран эти показатели значительно ниже, что связано с применением в этих странах более чувствительных молекулярно-генетических методов исследований и с недостаточной эффективностью вирусологических исследований в большинстве региональных лабораторий Украины. Снижение выделения ЕВ из воды водных объектов можно объяснить также ингибирующим действием веществ бытовой химии, объем употребления которых растет из года в год. Они попадают к сточным водам и влияют на жизнеспособность вирионов [39].

Однако в более ранней работе [723] показано, что синтетические моющие средства (СМС) в концентрации 0,5 % при экспозиции 30 мин не обладали инактивирующим действием на вирусы полиомиелита, Коксаки А9 и В5, ЕСНО 11 и 19. Наиболее активными в концентрациях 1-2 % были композиции, содержащие хлорированные тринатрийфосфат и натрий дихлор-изоцианурат. Представители вирусов обеих групп Коксаки (А и В) и ЕСНО (11 и 19) были одинаково устойчивыми к воздействию исследованных веществ. По суммарному эффекту СМС действовали на вирусы полиомиелита слабее, чем на вирусы Коксаки и ЕСНО.

Изолированные энтеровирусы из разных водных объектов представлены всеми серогруппами (полиовирусы, вирусы Коксаки А, Коксаки В, ЕСНО и др) [39]. Однако чаще всего выделяли вирусы Коксаки В и ЕСНО, удельный вес которых среди энтеровирусов, изолированных из сточной воды составлял соответственно 41,6 % и 3,5 %, воды открытых водоемов - 37,6 % и 6,6 %, питьевой воды - 32,2 % и 19,0 %. Вирусы Коксаки А и энтеровирусы типов 68-71 определяли в единичных случаях. Обращает внимание большой процент неидентифицированных цитопатогенных агентов: в сточной воде - 13,5 %, воде открытых водоемов — 15,0 %, питьевой воде — 46,3 %. Это

может свидетельствовать, с одной стороны, о наличии одновременно 2 и более серотипов энтеровирусов в одной пробе, что затрудняет их определение; с другой - об отсутствии качественных диагностических сывороток.

Следует отметить, что очистка и обеззараживание хлором питьевой воды на очистных сооружениях не гарантирует ее полного освобождения от энтеровирусов и безопасности населения относительно энтеровирусных инфекций при ее употреблении [14].

Ряд отечественных исследований посвящен оценке эпидемиологической опасности контаминации энтеровирусами морской воды [40], воды поверхностных водоемов [51], питьевой воды [62].

Сказанное целесообразно проиллюстрировать данными зарубежных исследователей.

Согласно [505], в 9 % образцов питьевой воды из систем водораспределения штата Массачусетс (США) обнаружены вирусы.

Результаты 9-летнего исследования по идентификации вирусов в источнике водоснабжения, исходных и очищенных сточных водах показал следующее [607]. Реовирусы, энтеровирусы и аденовирусы были обнаружены в высоких концентрациях в 105 из 107 образцов исходных сточных вод и в 32 из 107 образцов очищенных сточных вод в намного более низких концентрациях. Восемнадцать из 204 образцов (8.8 %) исходных вод о. Мичиган были позитивны для всех вирусов, в особенности реовирусов.

Сообщается [555] о вспышке острого гастроэнтерита в штате Вайоминг (США), источником которого, как показало эпидемиологическое обследование, была контаминированная норовирусом подземная вода, инфицированная неочищенными сточными водами.

Во Франции до введения национальной практики преозонирования дозами 4 мг/л в течение 10 мин.

обнаружение вирусов по данным муниципальных служб водоснабжения было повсеместным явлением [641]. Автор сообщает об исследовании вирусов в образцах воды реки Сена вверх и вниз по течению, водопроводной воды Парижа и сточных вод больниц. Констатировано обнаружение вирусов Полиомиелита I, II и III, Коксаки и ЕСНО в 9 % образцов воды (553) из водоразводящей системы; в 17 % образцов, отобранных вверх по течению реки, 24 % - вниз по течению реки и 37 % - в образцах сточных вод больниц. Существующие технические барьеры (коагуляция, фильтрация, дезинфекция озоном) не гарантируют эпидемиологическую безопасность питьевой воды. В связи с этим, с точки зрения автора, мнение о 90-99 %-ной эффективности традиционной схемы водоочистки, включающей коагуляцию, фильтрацию и хлорирование, нельзя признать состоятельным, особенно, если учесть, что в 45 % проб после пилотной установки, моделирующей такую схему, обнаружены вирус полиомиелита и бактериофаг.

Другой автор [505] отмечает, что ответы на эти вопросы сегодня (1974 год) неизвестны. Лабораторные исследования показывает, что вирусы значительно более трудно устранить и инактивировать, чем кишечные бактерии, при этом скорости инактивации лабораторных культур и природных штаммов существенно отличаются. Это обуславливает необходимость поиска и оценки эффективности альтернативных хлору методов обработки водоочистки.

Так как концентрации вирус_{сд} в питьевой воде в целом ниже лимита обнаружения, риск инфицирования при потреблении такой воды требует учета концентраций вируса в исходных водах и эффективности удаления в процессе очистки. В одной из последних работ [480], посвященных обнаружению норовирусов и других

кишечных вирусов в сточных и поверхностных водах Нидерландов установлено, что норовирусы, наиболее распространенные возбудители «водно-обусловленного» гастроэнтерита, встречаются с частотой от 4 (0.2 - 38) до 4 900 (303- 4.6×10^4) PCR-обнаружимых (PCR - полимеразная цепная реакция) единиц (PDU) на литр речной воды. Для сточных вод эти цифры составляют 896 – 7 499 PDU/л для очищенных и 5,111 – 850 000 PDU/л для неочищенных. Обследование показало, что источником вирусного загрязнения речной воды являются недостаточно очищенные городские сточные воды. В воде двух рек (Маас и Ваал) были также обнаружены ротавирусы в концентрациях, которые колебались от 57 до 5 386 PDU/л. Высокое содержание вирусов может отчасти объясняться обнаружением РНК вируса, а не собственно вирионов. Например, реовирусы и энтеровирусы присутствовали на намного более низких уровнях: 0,3 - 1 и 2 - 10 PDU/л, соответственно. Вместе с тем, если даже 1 % проб содержат норовирусы и ротавирусы, полученные данные следует рассматривать как вызывающие беспокойство в силу высокой вирулентности данных вирусов.

По данным различных авторов, доля положительных проб при выделении энтеровирусов из воды поверхностных водоемов и питьевой воды следующие (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Уровни контаминации энтеровирусами
воды поверхностных водоемов и питьевой воды

Тип воды	Положительные образцы для энтеровирусов, %%
Речная вода (Франция) [333]	21
Речная вода (Франция) [374]	9

Питьевая вода (Франция) [374]	8
Речная вода (Москва) [270]	34
Речная вода (Швейцария) [365]	38
Речная вода (Швейцария) [365]	63
Системы домашнего водоснабжения (Израиль) [612]	2
Системы домашнего водоснабжения (Англия) [257]	56
Tidal река (США) [510]	27-52
Illinois река (США) [257]	27

Согласно [336] установлено следующее (табл.3.4):

Таблица 3.4

Потенциально болезнетворные вирусные агенты,
переносимые с водой [336]

Вирус	Номер серотипа
Poliovirus	3
Infectious hepatitis virus	*
Coxsackieviruses A & B	32
Echoviruses	34
Adenoviruses	32
Reoviruses	3
Gastroenteritis virus	*
Diarrhea virus	*

* Специфический номер неизвестен.

Тот же автор [336] приводит такие данные о хлоррезистентности энтеровирусов (табл. 3.5).

Как отмечает F.V.Taylor [638] (1974) контаминация питьевой воды различными вирусами может быть причиной возникновения таких заболеваний, которые, на первый взгляд, не имеют никакого отношения к инфицированию вирусами (спонтанный аборт; острый аппендицит, саркома, синдром Дауна) (табл. 3.6).

В работе [197], посвященной оценке контаминации водных объектов кишечными вирусами в сопоставлении с динамикой заболеваемости населения за период 1988-2000 гг., констатированы значительные уровни выявления антигенов вируса гепатита А, энтеровирусов Коксаки и ЕСНО и рота - антигена в хозяйственно-бытовых стоках, подземных и поверхностных водоисточниках и воде распределительной сети. Установлено, что снижение контаминации воды распределительной сети антигеном

Таблица 3.5

Относительная устойчивость двадцати энтеровирусов человека, обнаруженных в воде р. Потомак (США), к свободному хлору в концентрации 0,5 мг/л*

Вирус	Минимум†
Adeno 12	13.5
Echo 12	14.5
Polio 1	16.2
Cox B3	16.2
Polio 3	16.7
Echo 29	20.0
Echo 1	26.1
Cox A5	33.5
Cox B5	39.5
Polio 2	40.0

Reo 1	2.7
Reo 3	4.0
Reo 2	4.2
Adeno 3	4.8
Cox A9	6.8
Echo 7	7.1
Cox B1	8.5
Echo 9	12,4
Adeno 7a	12.5
Echo 1	13.4

*pH= 7, 8; температура +2 °C

†Минимально требуемая концентрация для 99,99%-ной инактивации, основанная на реакции первого порядка.

Таблица 3.6

Энтеровирусы человека, которые могут переноситься водой, и известные заболевания, связанные с этими вирусами

Группа	Под-группа	№ типа	Заболевания	Патологические изменения у пациентов	Органы, где вирусы размножаются
1	2	3	4	5	6
Энтеровирусы	Полио вирус	3	Мышечный паралич	Разрушение моторных нейронов	Слизистая кишечного тракта, спинной мозг, ствол головного мозга
			Асептический менингит	Вирусное воспаление менингса	Менингс
			Фибриллярные судороги	Виремия и мультипликация вирусов	Слизистая кишечного тракта, лимфа
	ЕСНО-вирус	34	Асептический менингит	См. выше	См. выше
			Мышечный паралич	См. выше	См. выше
			Синдром Guillain-Barre	Разрушение моторных нейронов	Спинной мозг
			Экзантема	Расширение и разрыв кровеносных сосудов	Кожа

1	2	3	4	5	6
			Респираторные заболевания	Вирусная инвазия паренхимы дыхательного тракта и вторичное воспаление	Верхние дыхательные пути и легкие
			Диарея	Вирусная инвазия клеток слизистой тонкого кишечника	Слизистая тонкого кишечника
			Эпидемическая миалгия	Неизвестны	
			Перикардит и миокардит	Вирусная инвазия клеток и вторичное воспаление	Перикардальная и миокардиальная ткань
			Гепатит	Вирусная инвазия клеток печени	Паренхима печени
	Коксаки вирус А	>24	Герпангина	Вирусная инвазия слизистой и вторичное воспаление	Ротовая полость
			Острый лимфатический фарингит	См. выше	См. выше
			Асептический менингит	См. выше	См. выше
			Респираторные заболевания	См. выше	См. выше

1	2	3	4	5	6
			Диарея новорожденных	См. выше	См. выше
			Гепатит	См. выше	Паренхиматозные клетки печени
			Перикардит и миокардит	См. выше	См. выше
			Плевродиния	Вирусная инвазия мышечных клеток	Межреберные мышцы
			Асептический менингит	См. выше	См. выше
			Мышечный паралич	См. выше	См. выше
			Менингоэнцефалит	Вирусная инвазия клеток	Паутинная оболочка мозга, мозг
			Перикардит, эндокардит, миокардит	См. выше	См. выше
			Респираторные заболевания	См. выше	См. выше
			Гепатит	См. выше	См. выше
			Спонтанный аборт	Вирусная инвазия клеток	Плацента

1	2	3	4	5	6
			Инсулин-зависимый диабет	Вирусная инвазия клеток, продуцирующих инсулин	Клетки Лангерганса поджелочной железы
Реовирус		6	Неизвестны	Неизвестны	
Адено-вирус		31	Респираторные заболевания	См. выше	См. выше
			Острый конъюнктивит	Вирусная инвазия клеток	Клетки конъюнктивы и кровеносных сосудов
			Острый аппендицит	Вирусная инвазия клеток слизистой	Аппендикс и лимфоузлы
			Подострый тиреоидит	Вирусная инвазия клеток паренхимы	Щитовидная железа
			Саркома	Трансформация клеток	Мышечные клетки
Вирус гепатита		2	Инфекционный гепатит	Вирусная инвазия клеток печени	Печен
			Сывороточный гепатит	Вирусная инвазия клеток печени	Печень
			Синдром Дауна	Инвазия клеток	Передние доли мозга, мышцы, кости

вируса гепатита А и увеличение ее загрязненности рота - антигеном совпадают с тенденциями эпидемического процесса соответствующих инфекций, а максимальное ухудшение качества воды распределительной сети по антигену вируса гепатита А и рота - антигену наблюдается в период весеннего паводка и предшествует сезонному росту заболеваемости населения гепатитом А и ротавирусной инфекцией. При этом установлена определенная взаимосвязь степени ротавирусной контаминации питьевой воды и заболеваемостью населения: подъем заболеваемости с 1996 г. отмечен после существенного ухудшения качества воды в 1995 г. В то же время по мере активизации эпидемического процесса наблюдалось нарастание ротавирусного загрязнения питьевой воды, максимальный показатель которого был зарегистрирован в 1999 г.

О распространении ротавирусов в водоемных источниках Восточной Сибири можно судить по степени контаминации рек Селенги и Кан, в которых присутствие вирусов было на уровне 18,6 % и 41,7 % соответственно [94].

В последние годы на территории Республики Беларусь зарегистрированы вспышки энтеровирусных инфекций (ЭВИ), одним из факторов передачи которых была загрязненная энтеровирусами (ЭВ) питьевая вода [3]. Так, в 1997 году в г. Гомеле произошла водная вспышка энтеровирусных менингитов (заболело 460 человек), основной причиной которой было попадание эпидемических штаммов вирусов ЭХО-30 в воду водозаборов, а затем в питьевую воду распределительной сети. При этом, применяемые на поверхностном водозаборе (из реки Сож) технологии очистки и обеззараживания воды оказались не в состоянии

обеспечить ее нормативное качество по вирусологическим показателям.

Зарегистрированная в 2001 году в г. Витебске вспышка ЭВИ была вызвана вирусом Коксаки В4 (заболело 54 человека) и происходила в условиях выраженной контаминации данным вирусом питьевой водопроводной воды, прежде всего в очагах инфекции. Такая же ситуация имела место в 2003 году в г. Гродно (заболело 205 человек).

Наиболее крупной по своим масштабам и продолжительности во времени была эпидемическая заболеваемость в г. Минске (заболел 1351 человек). Ее этиология оказалась связанной с одновременной циркуляцией трех серотипов ЭВ – ЭКХО 30, ЭКХО 6 и Коксаки В5, которые были выделены как из клинического материала больных, так и из водопроводной питьевой воды. Уровень энтеровирусной контаминации питьевой воды в очагах инфекции достигал 43,85 %. Особенностью данной вспышки, помимо регистрации миокардитов (в 10 % случаев) среди множества других нозологических форм, было наличие эпидемической связи заболеваемости с употреблением бутилированной воды одного из известных в Белоруссии производителей, исследования которой выявили присутствие в ней инфекционных энтеровирусов (в 7,9 % исследованных проб).

Авторы приходят к выводу, что одним из путей выхода из создавшейся ситуации является разработка и внедрение эффективных в отношении вирусного загрязнения технологий очистки и обеззараживания питьевой воды, гарантирующих ее полную безопасность для здоровья людей.

Анализ данных [50] по выделению энтеровирусов из питьевой воды в Украине на протяжении 1982-1993 гг. показал, что частота их обнаружения за указанный период составила 3,07 %: 220 положительных проб из 7155 проб

питьевой воды. Из них 11,36 % идентифицированы как полиовирусы, 10,91 % – Коксаки А, 21,36 % – Коксаки В, 34,09 % - ЕСНО, 14,55 % – другие энтеровирусы, 7,73 % штаммов не типировались диагностическими сыворотками. Выделенные энтеровирусы принадлежали к 22 серотипам. Частота выделения энтеровирусов за период исследования колебалась от 1,04 % в 1991 году до 5,0 % в 1988 г. Выявлена недостаточная эффективность водоочистных сооружений по отношению к энтеровирусам, что указывает на необходимость внедрения новых более эффективных технологий. Авторы отмечают, что питьевая вода продолжает оставаться фактором передачи энтеровирусов.

В 2001 году в Украине зарегистрировано четыре вспышки, связанные с качеством питьевой воды. Пострадало 3463 человека (то есть 85,5 % всех больных, зарегистрированных при эпидобследованиях), в том числе 2330 детей. Причинами этих случаев были вирусы (возбудители гепатита А, ротавирусы и энтеровирусы) [190].

Внедрение оперативной системы «Санэпидситуация на объектах повышенного эпидриска» в практику работы Центральной СЭС Минздрава Украины позволило установить [133], что в 2003 году удельный вес нестандартных проб питьевой воды из систем централизованного водоснабжения по санитарно - бактериологическим показателям составил 17,8 %. По мнению автора, это объясняется двумя тесно взаимосвязанными причинами: высокой долей сброса сточных вод, не отвечающих санитарным нормативам (36,1 % хозяйственно - бытовых, 39,7 % промышленных) и несовершенством водоочистных технологий. Результатом этого является следующее: с 1999 по 2003 гг. в Украине зарегистрировано 26 вспышек острых кишечных заболеваний с водной передачей возбудителя, при этом

пострадало 4972 человека, из них детей – 3070. Анализ вспышек по нозологическим формам показал, что подавляющее большинство вспышек и пострадавших обусловлены контаминацией питьевой воды вирусами: вирусный гепатит А – 15 вспышек, 1282 человека, из них детей 424; ротавирусы – 3 вспышки, 3353 человека, из них детей 2473.

Изучению распространения энтеровирусов в воде поверхностных водоемов различных климатических зон СССР посвящена работа [8].

Анализ вспышки острых кишечных заболеваний в г. Одессе в 2000 году, когда заболело порядка 2000 жителей, показал, что 66 % заболевших употребляли водопроводную воду, в том числе дополнительно очищенную в домашних условиях бытовыми водоочистными фильтрами, и бутилированную воду. Вирусологические исследования (полимеразная цепная реакция - ПЦР) воды на водоочистных сооружениях и водопроводной воды позволили выявить высокие титры антигенов ротавируса, реовируса, аденовируса, вируса гепатита А, что свидетельствовало об интенсивной контаминации вирусами воды на всех стадиях водообработки [61].

В работе [75] констатирована тесная взаимосвязь роста заболеваемости гепатитом А в подавляющем большинстве районов г. Одесса в течение 2000-2002 гг. с ухудшением качества речной, водопроводной и сточной воды по вирусологическим показателям. Авторы объясняют выявление антигена вируса гепатита А в водопроводной воде низкой вирулицидной эффективностью существующей технологической схемы обработки и обеззараживания питьевой воды.

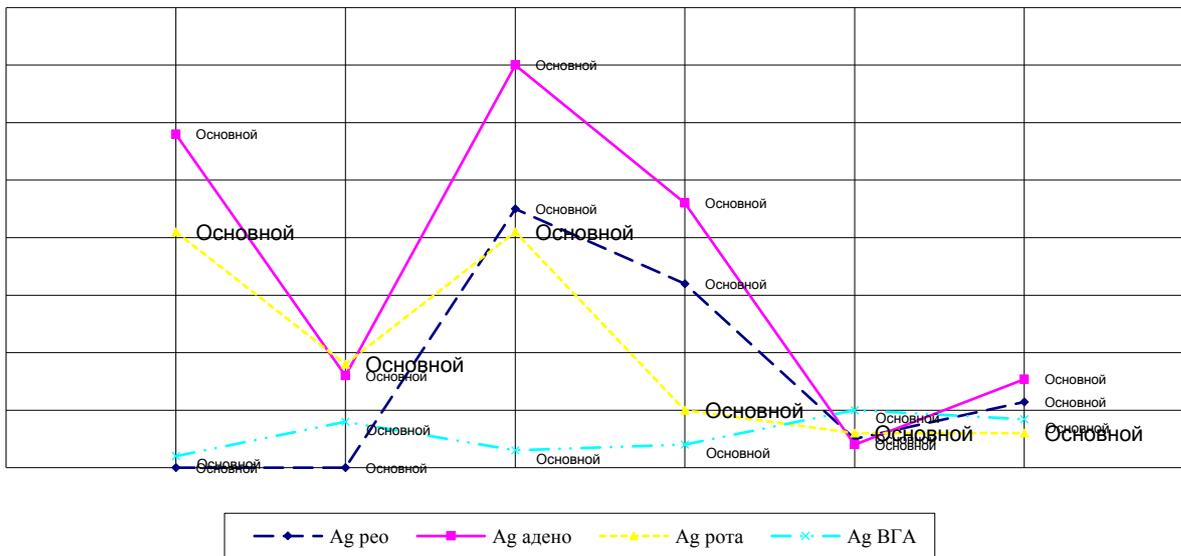


Рис. 3.12. Проценты выделенных антигенов рео-, рота-, аденовирусов и ВГА из проб питьевой воды г.Одессы за 1996-2003 гг.

Анализ данных [61, 73, 75, 152] изучения вирусной контаминации питьевой воды г. Одессы показал следующее (рис. 3.20).

Результаты исследований, проведенных в разное время в различных странах на многочисленных вирусных тест - объектах свидетельствуют, что диоксид хлора является эффективным вирулицидом. Впервые об этом стало известно в 1946 [578], когда было сообщено об инаktivации вируса Poliomyelitis диоксидом хлора.

Сходные данные получены другими исследователями для poliovirus 1 и Coxsackie вируса A9 [341, 600] и coliphage [643]. Установлено, что при нейтральном рН или в присутствии аммиака, когда хлор не может реагировать в форме гипохлористой кислоты, диоксид хлора превосходит хлор при инаktivации бактериофага f2 [405] coliphage [290], Coxsackie вируса B3, echovirus 7, Herpes simplex viruses 1 and 2, Newcastle disease virus, phage 0X174, Sendai virus и Vaccinia virus [623].

Результаты экспериментальных исследований по определению вирулицидной активности различных окислителей (хлора, диоксида хлора, брома, йода) и связи этого параметра с окислительно-восстановительным потенциалом среды показали следующее [644]. При рН 7,2 наблюдается корреляция между концентрацией свободного хлора, окислительно-восстановительным потенциалом среды и скоростью инаktivации вирусов. Введение хлорамина в раствор приводит к резкому ухудшению обеззараживающей способности хлора и не влияет на активность диоксида хлора, брома, йода. Поскольку величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от рН среды, изменение кислотности может существенно изменить потенциал и мало повлиять на активность дезинфицирующего агента.

В работе [584] констатировано, что при инаktivации полиовируса и природного колифага диоксид хлора в дозе 2 мг/л был более эффективен, чем хлор в дозе 10 мг/л.

Работы по изучению механизма вирулицидного действия диоксида хлора немногочисленны. Мы считаем целесообразным более подробно остановиться на двух сообщениях, которые целиком посвящены этой проблеме.

В исследовании [541] изучены реакции инаktivации протеинов бактериофага F₂ диоксидом хлора.

Влияние диоксида хлора на способность бактериофага F₂ инаktivировать *Escherichia coli* K13 оценивали по степени инаktivации вируса в течение начальных секунд контакта. При рН 7.2 и 5°C вирус был в течение 30 сек. инаktivирован диоксидом хлора в дозе 0.6 мг/л. Инаktivация вируса и ингибиция специфических протеинов увеличивались с увеличением рН и дезинфицирующей концентрации.

Авторы предполагают, что инаktivация бактериофага F₂ происходила в результате реакции диоксида хлора с аминокислотами вирусного белка. Цистеин, тирозин и триптофан реагировали с диоксидом хлора в пределах времени вирусной инаktivации. В денатурированных мономерах белка капсулы вируса эти аминокислоты были почти полностью дезинтегрированы в течение 2 минут воздействия диоксидом хлора. Только тирозин реагировал с диоксидом хлора после обработки интактного вириона. Даже при условии, что деградация остатков тирозина произошла при меньшей скорости, чем скорость вирусной инаktivации, компонент белка вируса, очевидно, был участком летального повреждения, произведенного диоксидом хлора. Эти реакции тирозина с диоксидом хлора, вероятно, изменяли вирус так, что специфические компоненты его были ингибированы.

Цистеин не реагировал с диоксидом хлора в пределах капсулы неденатурированного вируса, о чем свидетельствует реакция этой аминокислоты с сульфгидрильным реактивом до и после обработки диоксидом хлора. Это подтверждается данными Matthews (1972), согласно которым фрагменты цистеина играют роль в стабилизации внутренней структуры бактериофага F₂.

Фрагменты триптофана в неповрежденной капсуле вируса не реагировали с диоксидом хлора. Когда белок капсулы вируса был денатурирован и затем подвергнут воздействию диоксидом хлора, фрагменты триптофана были разрушены. Подобно цистеину, фрагменты триптофана, очевидно, были защищены в пределах внутренней структуры вириона.

Гистидин, как свободная аминокислота, существующая только в пределах белка капсулы F₂, реагировал медленно с диоксидом хлора. Окисление остатков гистидина диоксидом хлора, по мнению авторов, не представляло принципиальной важности в инактивации F₂, так как гистидин реагировал медленно в свободном состоянии. Однако, увеличенная реактивность гистидина из-за изменений в третичной структуре вириона после обработки диоксидом хлора не может быть исключена как фактор, влияющий на инактивацию.

В неповрежденной вирусной капсуле только фрагменты тирозина, которые, вероятно, находились в глубине структуры капсулы вируса F₂, реагировали с диоксидом хлора. По мнению авторов, роль этого предельного фрагмента в инактивации бактериофага F₂ диоксидом хлора нуждается в дальнейшем изучение.

Таким образом, гипотетически инактивация бактериофага F₂ объясняется деградацией диоксидом хлора фрагментов аминокислоты тирозина как структурного компонента белка капсулы вируса и/или белка,

отвечающего за вирусную адсорбцию, что ингибировало способность вируса заражать бактерии.

В другой работе [412] те же авторы изучали способность диоксида хлора воздействовать на вирусную нуклеиновую кислоту бактериофага F₂.

Инактивация диоксидом хлора изолированной РНК сравнивали с инаktivацией интактного вируса. При идентичных условиях (рН=7,2, температура 5 °С) констатировано более 4 единиц вирусной инаktivации интактного вируса при экспозиции 2 минуты, тогда как обработка изолированной РНК диоксидом хлора обеспечивала менее чем 1 единицу инаktivации после 5 минут контакта. Уровень инаktivации и вирусной и изолированной РНК диоксидом хлора увеличивался с увеличением рН.

Инаktivацию изолированной РНК бактериофага F₂ авторы объясняли реакцией диоксида хлора с гуанозинмонофосфатом (ГМФ), в результате которой последний разрушался. Вместе с тем, эта реакция, вероятно, не главный фактор в инаktivации неповрежденного вируса.

Как показывают последние исследования по оценке инфекционной способности (инфективности) РНК инаktivированного полиовируса [542], вирусная РНК - это первичная цель для УФО и гипохлорита, а исключительная цель тепловой инаktivации - вирусная капсула.

Оценка эффективности использования нуклеиновых кислот как маркеров полиовирусов в воде, обеззараженной хлором, диоксидом хлора, озоном и УФО позволила сформулировать мнение о том, что нуклеиновые кислоты не могут выражать отличия между инфекционными и неинфекционными вирусами и, в связи с этим, их наличие не может рассматриваться как критерий оценки средств для обеззараживания воды [524].

Развитием вышеприведенных работ является исследование [259] по инаktivации полиовируса диоксидом хлора и йодом. Установлено, что диоксид хлора и йод при $pH=10,0$ обуславливают разделение вирусной РНК и капсулы вируса. Однако, механизмы инаktivации полиовирусов диоксидом хлора и йодом различны. Йод инаktivировал вирусы, повреждая их способность адсорбироваться на HeLa-клетках, тогда как диоксид хлора инаktivировал вирусы путем адсорбции, пенетрации (проникновения) в капсулу с последующим его разрушением. Это подтверждается результатами анализа осадка HeLa-клеток, инфицированных инаktivированными диоксидом хлора вирусами, который показал уменьшенное включение меченого [^{14}C] уридина в новую вирусную РНК. Авторы пришли к заключению, что диоксид хлора инаktivировал полиовирусы, реагируя с вирусной РНК и повреждая способность вирусного генома к синтезу РНК.

Диоксид хлора, как сообщалось, не диссоциирует в водных растворах при pH от 4,0 до 8,4. В щелочных условиях он превращается в хлорит и хлорат. Возможно, что хлорат является самым активным при инаktivации вируса полиомиелита в щелочных условиях. Однако, согласно [322, 531] количество образующихся хлорита или хлората при $pH=10$ составляет менее 5 %. Поэтому, в настоящее время не ясно, достаточно ли хлорита или хлората для инаktivации полиовируса при $pH=10,0$. Альтернативное объяснение может состоять в том, что высокое значение pH повышает чувствительность вируса к воздействию диоксида хлора и его производных.

Предложенная ранее гипотеза о том, что диоксид хлора при $pH 7,0$ инаktivировывает вирусы, денатурируя белковую оболочку [305], базировалась на термодинамическом анализе кривых инаktivации, а не на структурном и

функциональном анализе инактивированных вирусов. В данной работе полученные результаты свидетельствуют о различных механизмах инактивации диоксидом хлора полиовируса при $pH=6,0$ и $pH=10$.

Авторы приходят к выводу, что диоксид хлора можно рекомендовать как эффективное первичное или вторичное вирулицидное средство при pH , значение которого не должно быть менее $6,0$.

В работе [323] исследована инактивация ротавирусов человека (тип 2, Wa) и человекообразных обезьян (SA-11) диоксидом хлора. Эксперименты проводились при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в стандартном фосфатном буфере. Оба типа вируса были инактивированы в течении 20 сек. при концентрации диоксида хлора от $0,05$ до $0,2$ мг/л в щелочных условиях. При уровнях контаминации 10^5 /л экспозиция инактивации при $pH=6,0$ составляла 120 сек. при концентрации диоксида хлора $0,2$ мг/л для ротавируса человека и $0,5$ мг/л для ротавируса человекообразных обезьян. Инактивация вирусов была умеренна в нейтральном pH , при котором чувствительность к диоксиду хлора была сходна для обоих типов. Наблюдаемое повышение вирулицидной эффективности с увеличением pH отличалось от результатов более ранних исследований с хлором и озоном, когда вирулицидное действие уменьшалось с увеличением pH .

Эта работа принципиально важна в том контексте, что человеческие ротавирусы (HRV), члены семейства Reoviridae РНК-вирусов [502], являются возбудителями острой эпидемической или местной диареи у детей и взрослых [306, 511, 667, 697]. Увеличивающееся число сообщений, связывающих эти инфекционные агенты с новыми клиническими ситуациями [362, 403, 421, 428, 476, 694], подчеркивает необходимость изучения эпидемиологии этих возбудителей.

В этом плане важна работа [384], в которой использовался подход оценки риска для оценки воздействия на здоровье населения ротавируса человека в питьевой воде и водах водоемов. Ротавирус - главная причина вирусного гастроэнтерита во всем мире, о чем свидетельствуют воднообусловленные вспышки. Это сопровождается существенным экономическим ущербом ввиду прямых медицинских затрат, потери работы, снижения качества жизни и смертности. Вирус является обычным контаминантом сточно-фекальных вод поверхностных водоемов. Результаты экспериментов на добровольцах показывают, что ротавирусы являются наиболее контагиозными из всех брюшных вирусов. Разработка модели оценки ежедневного и ежегодного рисков инфицирования, заболеваемости и смертности при потреблении питьевой воды и использовании водных рекреационных ресурсов позволила установить следующее. Болезнь наиболее серьезна для лиц очень молодого, пожилого возраста и страдающих различными формами иммунодефицита. Уровни фатальности заражения в Соединенных Штатах составляют – 0,01 % в целом для населения, 1 % - для лиц пожилого возраста, и до 50 % - для лиц с различными иммунодефицитными состояниями. Анализ показывает, что существенные риски болезни (5×10^{-1} – $2,45 \times 10^{-3}$) касались потребления питьевой воды и поверхностных вод, в которых ротавирус был обнаружен. Главное ограничение в оценке рисков воднообусловленной ротавирусной инфекции в настоящее время - недостаток данных относительно ее возникновения в воде и потенциале воздействия на человека.

Значимость ротавирусов как этиологических агентов в инфекционной патологии проанализирована в обзоре литературы [91].

Таким образом, учитывая тот факт, что водный путь

передачи ротавирусной инфекции является превалирующим, важно исследовать эффективность различных способов дезинфекции воды при инаktivации ротавирусов.

Ранее сообщалось [305], что диоксид хлора инаktivировал полиовирус тип 1 и энтеровирус более эффективно при рН 9,0, чем в нейтральных или кислых условиях. Аналогичное влияние рН констатировано в других экспериментах с полиовирусом тип 1 и ротавирусом SA-11 человекообразных обезьян [294]. Что касается инаktivации ротавируса человека диоксидом хлора, то единственным является сообщение [406]. В этих экспериментах человеческий ротавирус типа Хунань, выделенный из сточных вод, был несколько менее чувствителен к обработке хлором, диоксидом хлора, озоном и перуксусной кислотой, чем обезьяний ротавирус SA-11.

В данном исследовании [323] инаktivация диоксидом хлора ротавирусов обезьян (SA-11) и человека (HRV) была сравнена при различных концентрациях и уровнях рН.

Результаты исследований показывают следующее:

1. При рН=6 и 7 ротавирус SA-11 был достаточно устойчив к диоксиду хлора при концентрациях 0,17 мг/л. Когда дезинфицирующая концентрация была увеличена до 0,5 мг/л, время 10-кратного сокращения числа вирусов было уменьшено до 2 мин. при рН= 6 и 30 сек. при рН=7.

2. Инаktivация HRV диоксидом хлора была умеренна при кислом и нейтральном рН и дезинфицирующей концентрации 0,2 мг/л, требуемой для 10^5 -инаktivации в пределах 2 минут при рН= 6 и в пределах 3 минут при рН=7.

3. Инаktivация обоих вирусных типов была подобна в нейтральном рН, в то время как HRV, вероятно, был несколько более чувствительным при рН 6,0.

4. Оба типа ротавирусов были быстро инаktivированы диоксидом хлора при рН 8 при остаточной концентрации 0,2 мг/л, обеспечивающей полную 10^5 - инаktivацию за 15

сек.

Сопоставляя полученные данные с описанными ранее для хлора и озона [661, 662], следует отметить, что, если хлор был несколько более эффективным, а озон наиболее эффективным по отношению к SA-11 при pH 7,0, то вирулицидная активность диоксида хлора при повышении pH увеличивалась и приближалась к уровню, сопоставимому с озоном.

В работе [425] получены сравнительные экспериментальные результаты инаktivации вирусов Poliovirus-1, Coxsackie B₁, ECHO-11, Herpes simplex type 1HSV, Mumps хлором и диоксидом хлора. Установлено, что если хлор в концентрации 7 мг/л и экспозиции 30 и 60 мин. не оказывал эффекта, то диоксид хлора в концентрации 1 мг/л за 30 минут при pH=3,0-7,0 обеспечивал полную инаktivацию всех вирусов.

Эксперименты по инаktivации диоксидом хлора аденовируса серотип 40 (AD40) и кошачьего калицивируса (FCV) показали следующее [727]. При температуре 5 °C диапазоны C×T для 99,99 % инаktivации AD40 составили от > 0,77 до < 1,53 мг/л× мин. и от > 0,80 к < 1,59 мг/л × мин. при pH 6 и 8, соответственно. При температуре 15° C этот вирус инаktivировался при значениях СТ от > 0,49 до < 0,74 мг/ л × мин. и < 0,12 мг/ л × мин. при pH=6 и 8, соответственно. При температуре 5° C диапазоны СТ для 99.99 % инаktivации калицивируса FCV составили от > 20,20 до < 30,30 мг/ л × мин. и > 0,68 мг/л × мин. при pH= 6 и 8, соответственно. При температуре 15 °C этот вирус инаktivировался при значениях C×T от > 4,20 до < 6,72 мг/ л × мин. и < 0,18 мг/ л × мин. при pH=6 и 8, соответственно. Таким образом, вирусная инаktivация была выше при pH= 8, чем при pH= 6 и при температуре 15 °C, чем при 5 °C, а калицивирус FCV является более стойким к диоксиду хлора, чем аденовирус AD40 для изученных условий.

3.3.1. Гигиеническая оценка вирулицидного действия диоксида хлора в технологиях подготовки питьевой воды. Цель наших исследований [152] состояла в исследовании вирулицидного действия диоксида хлора как составной части гигиенического обоснования его применения на различных стадиях технологического процесса водоподготовки.

Соответственно цели исследовали следующие образцы воды:

1. Водопроводную воду г.Южного Одесской обл. – вторичное обеззараживание;

2. Природную воду Изобильненского водохранилища (источник питьевой воды г. Алушты, АР Крым) - предокисление;

3. Природную воду из источника питьевой воды г. Желтые Воды, Днепропетровская обл. (р.Ингулец, Искровское водохранилище) - предокисление и постобеззараживание;

4. Природную воду из источника питьевой воды г. Кременчуг, Полтавская обл. (Кременчугское водохранилище) - предокисление и постобеззараживание.

Для концентрации вирусов в пробах воды водопроводной и открытых водоемов использовали следующие методы:

1. Принцип концентрирования с помощью аминоксизаэросила состоит в адсорбции вируса и его антигенов аминоксизаэросилом при $pH=4,5-5,0$ и отделении сорбента с адсорбированным на нем антигеном вируса, от других компонентов суспензии, и элюации в трибуферный раствор при слабощелочных значениях $pH= 7,8-8,2$.

2. Методика сбора и концентрирование вирусов с помощью пакета с макропористым стеклом. Концентрация вирусов основана на принципе сорбции вирусных частиц

высокоэффективным сорбентом класса кремнезёмов – макропористым стеклом марки МПС 1000 ВГХ и следующей десорбцией их небольшим объемом элюантов. Технологическая особенность метода состоит в том, что сорбент помещен в водонепроницаемый пакет, который опускают в ток жидкости. Это позволяет использовать большие объемы воды и тем самым увеличить вероятность сорбции вирусных частиц, а также избежать механического загрязнения сорбента.

Отбор проб воды для вирусологических исследований проводили по общим правилам в стерильную посуду. Каждую пробу маркировали с указанием места отбора, точки отбора, наименования пробы, даты и времени отбора. Срок доставки материала в лабораторию не превышал 6 часов от момента отбора. Температура хранения проб составляла +4 °С - +8 °С.

Для идентификации вирусных антигенов использовали экспресс-методику по определению антигенов рота-, рео-, аденовирусов и ВГА методом иммуноферментного анализа (ИФА) и реакции непрямой гемагглютинации (РНГА) на тест-системах (табл. 3.7).

Установлено следующее:

1. Обеззараживание диоксидом хлора в дозах 0,15-0,30 мг/дм³ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Южный обеспечивало отсутствие антигенов аденовирусов и ротавирусов, то есть эпидемическую безопасность воды, в тех случаях, когда исходная вода, поступающая на насосную станцию от ВОС «Днепр», содержала антигены этих вирусов.

Таблица 3.7

Тест-системы для выявления вирусов в воде

Наименование	Тест-система для выявления вируса	Изготовитель
--------------	-----------------------------------	--------------

вируса		
Ротавирусы	Диагностикум эритроцитарный рота- вирусный иммуноглобулиновый жидкий для РНГА и РТНГА “Ротатест” для выявления антигена во внешней среде	г.Ростов-на-Дону НИИ “Темп-2”
Реовирусы	Диагностикум эритроцитарный рео- вирусный иммуноглобулиновый жидкий для РНГА и РТНГА “Реотест” для выявления антигена во внешней среде	г.Ростов-на-Дону НИИ “Темп-2”
Аденовирусы	Диагностикум эритроцитарный аденовирусный “Аденотест” для выявления антигена и антител	г.Ростов-на-Дону НИИ “Темп-2”
Вирус гепатита А	Тест-система ИФА для выявления антигена вирусного гепатита А	г. С.Петербург, Институт Пастера

2. При предокислении воды Изобильненского водохранилища, для которой характерны мутность до 30 мг/дм^3 и индекс ЛКП до $2000-3000 \text{ КОЕ/дм}^3$, диоксид хлора в концентрациях $\geq 0,5 \text{ мг/дм}^3$ оказывал вирулицидное действие по отношению к выявленным в природной воде ротавирусам.

3. При вирусологическом исследовании природной воды р.Ингулец и Исковского водохранилища идентифицированы антигены ротавирусов. После обеззараживания воды после фильтров и воды из резервуара

чистой воды (РЧВ) диоксидом хлора в дозе 0,3 мг/дм³ указанные антигены отсутствовали.

4. При вирусологическом исследовании природной воды Кременчугского водохранилища выявлены антигены вируса гепатита А в природной воде и фильтрате. После обеззараживания фильтрата диоксидом хлора в дозе 0,5 мг/дм³ данные антигены не выявляли.

3.2.2. Эпидемиологические исследования взаимосвязи заболеваемости населения вирусным гепатитом А и обеззараживанием питьевой воды диоксидом хлора (материалы представлены Л.И. Засыпкой, Л.В. Красницкой, А.Б. Садковой /Одесская областная санитарно-эпидемиологическая служба/). Вирусный гепатит А относится к числу наиболее широко распространенных в мире кишечных инфекций. Повышенная заболеваемость наблюдается в регионах с неудовлетворительным санитарно-техническим состоянием систем водоснабжения, что обуславливает водное происхождение эпидемических вспышек.

Возбудителем заболевания является вирус гепатита А (ВГА). ВГА относится к семейству Picornaviridae, роду Hepatovirus, является безоболочечным РНК-содержащим вирусом сферической формы диаметром 27-28 нм, обладает гепатотропизмом, уникальной термостабильностью при 60 °С, медленным и нецитолитическим циклом репликации, уникальной первичной и вторичной структурой РНК [98].

Вирус обладает высокой контагиозностью, распространен повсеместно, но особенно велик риск заражения в странах экваториального, субэкваториального, тропического и субтропического климата, в странах с дефицитом воды, аварийными системами канализации и водоснабжения, неудовлетворительным состоянием окружающей среды и низким уровнем гигиены населения. В странах Центральной и Восточной Европы порядка 10-20%

взрослого населения имеют антитела, в Южной и Центральной Америке – 80 %, в Юго-Восточной Азии практически все лица старше 5-10 лет инфицированы [98].

Во внешней среде ВГА устойчивее многих других вирусов. Может сохраняться в течении нескольких месяцев при температуре +4 °С, несколько лет при температуре – 20 °С, в течении нескольких недель – при комнатной температуре. Исключительно устойчив к внешним воздействиям. Инактивируется при кипячении в течении 5 минут или хлорсодержащими дезинфектантами в высоких концентрациях.

В окружающую среду вирус гепатита А выделяется с фекалиями больного человека. При этом источником инфекции являются больные как с клинически выраженной (желтушной) формой заболевания, так и больные с безжелтушными формами гепатита А.

Восприимчивость к вирусу гепатита А очень высока. Чаще болеют дети от трех лет и молодые люди до 30 лет.

Ежегодный сезонный подъем заболеваемости характерен для осенне-зимнего периода.

Уровень заболеваемости гепатитом А тесно коррелирует с санитарно-гигиеническим состоянием отдельных территорий. При несоблюдении правил личной гигиены вирус может попасть в воду, на продукты питания и различные предметы (игрушки, посуда и т.д.). Заражение людей происходит при употреблении воды, пищи, инфицированной вирусом гепатита А, иногда контактно-бытовым путем.

Фекальный материал, содержащий вирус, может загрязнить систему водоснабжения. При централизованном водоснабжении вода может загрязняться в месте ее забора (открытые водоемы), в сооружениях водоочистки, а также в водоразводящей сети при разрывах водопроводных труб, засорении смотровых колодцев,

перебоях с подачей воды, временно создающих отрицательное давление в системе, а также при присоединении к питьевым водопроводам технических, в которых вода не обеззараживается.

Источником ВГА может быть не только зараженная вирусами питьевая вода, но и употребление салатов, фруктов и других продуктов питания, которые обмывались зараженной вирусами гепатита А водой, но не подвергались термической обработке.

При водном пути передачи вируса гепатита А одновременно поражается большое количество людей. Водные вспышки по количеству пострадавших превосходят вспышки с другими путями передачи, как правило, обширны, возникают внезапно и развиваются быстро.

С водным путем передачи возбудителя связывают свое заболевание до 30 % заболевших вирусным гепатитом А в Одесской области. В первую очередь это жители сельских районах, где периодически регистрируется выделение антигена вируса гепатита А в связи с децентрализованным водообеспечением населения питьевой водой.

Данные литературы свидетельствуют о постоянно регистрируемой взаимосвязи заболеваемости населения вирусным гепатитом А и неудовлетворительным качеством питьевой воды.

Согласно [124], в Байкальском регионе Российской Федерации неудовлетворительное обеспечение населения доброкачественной питьевой водой является причиной высоких уровней заболеваемости кишечными инфекциями. С 2001 года в целом по региону отмечается рост заболеваемости вирусным гепатитом А. В одном из районов особенно резкий подъем (в 10,5 раза) отмечался в 2002 году, когда постоянно регистрировалось, прежде всего, неудовлетворительное качество питьевой воды.

Исследования показывают, что природные водоемы и водотоки различного типа, расположенные на территории Восточной Сибири, характеризуются высоким уровнем загрязнения патогенными вирусами. Наиболее часто в пробах воды регистрируется наличие вирусов гепатита А (HAV). Минимальное количество положительных находок с возбудителем гепатита А (7,8 %) было в Ангаре (в черте Иркутска), максимальное (64,3 %)- также в Ангаре, но у Свирска. Достаточно высокое количество проб (48 %) с наличием вируса получено из вод Братского водохранилища. На других территориях Восточной Сибири индикация HAV также показывает высокие значения их встречаемости – от 25 до 60 % проб [94].

По данным государственной санитарно-эпидемиологической службы Российской Федерации [125], в 2000 году резко ухудшилась эпидемиологическая обстановка по вирусному гепатиту А: число больных по сравнению с 1999 годом возросло на 90% и составило 57 на 100 000 населения. Наиболее высокая заболеваемость регистрировалась в регионах, где в качестве источников водоснабжения использовались открытые водоемы и в обеспечении населения доброкачественной питьевой водой имеются серьезные недостатки. В 2001 году в ряде субъектов Российской Федерации участились случаи (10-22 % проб) обнаружения коли - фагов в питьевой воде, что свидетельствует о ее вирусном загрязнении. Такая ситуация чаще всего приводит к возникновению вспышек острых кишечных инфекций и гепатита А, при этом отмечается тенденция увеличения количества водных вспышек [126].

По другим данным [127] осложнение эпидемиологической ситуации в 2000 году обусловило рост заболеваемости в некоторых областях и регионах в 7 раз (200-300 на 100 000 населения). Авторы оценили прогноз на ближайшую перспективу как неудовлетворительный, так

как в последние годы не произошло значительного улучшения водоснабжения населенных мест. В связи с этим возросло количество вспышек кишечных инфекций и вирусного гепатита А «водного характера». В 2000 году зарегистрирована 31 вспышка кишечных инфекций, в том числе 9 вспышек вирусного гепатита А с числом пострадавших около 1000 человек.

Острота проблемы подчеркивается тем фактом, что в 2001 году в Государственной Думе Федерального Собрания Российской Федерации парламентские слушания назывались «О государственной политике по предупреждения распространения в России вирусных гепатитов», на которых констатировано: «Эпидемиологическая ситуация осложняется тем, что основным путем передачи *вируса гепатита А* (HAV) является *водный*. В тоже время в России качество питьевой воды в системах централизованного водоснабжения в последние 4 года не улучшается, а половина из всех поверхностных источников водоснабжения не соответствует санитарным нормам» [122]. Согласно [126], в целом по Российской Федерации только 1 % исходной воды поверхностных источников соответствует тем нормативам, которые при существующем уровне технологии водоподготовки гарантируют получение питьевой воды надлежащего качества.

Следует отметить, что неудовлетворительное санитарно-техническое состояние трубопроводов, их высокая аварийность являются во многих случаях причиной вторичного загрязнения питьевой воды, способствуют возникновению и распространению кишечных инфекций, прежде всего вирусного гепатита А и дизентерии [120].

Анализ многолетней (1988-2000) динамики показал определенную взаимосвязь степени вирусной контаминации питьевой воды и заболеваемостью населения гепатитом А: максимальная активизация эпидемического

процесса (1988 и 1995 гг.) регистрировалась через 1-3 года после значительного увеличения загрязненности воды антигеном ВГА, а рост заболеваемости в свою очередь сопровождался последующим нарастанием инфицированности воды [197]

О приросте (на 91 %) заболеваемости вирусным гепатитом А в 2002 году по сравнению с предыдущим годом и его взаимосвязи с употреблением недобро-качественной питьевой воды в ряде регионов Российской Федерации констатировано в работе [115].

Важность проблемы заболеваемости населения Армении и Узбекистана вирусными гепатитами, в том числе гепатитом А обсуждается в сообщениях [7, 113].

Согласно [116], на территории Украины загрязнение питьевой воды вирусом гепатита А (ГА) носит общий и постоянный характер. Вследствие этого постоянно действующим является водный путь передачи ГА-инфекции, связанный с перманентным использованием недоброкачественной питьевой воды, что обуславливает круглогодичную спорадическую заболеваемость. Разработка критериев определения степени эпидемической опасности источников водоснабжения и периода их влияния позволила реализовать возможность прогнозирования развития эпидпроцесса гепатита А и его ограничения за счет уменьшения активности водного фактора передачи и проведения экстренной профилактики населения (А.В. Мельник, Ю.А. Гамазин).

В работе [11], посвященной вопросам эпидемиологии и профилактики инфекционных заболеваний, показано, что наиболее распространенным на современном этапе (2002 год) остается гепатит А, высокий уровень заболеваемости которым связан с интенсивным загрязнением окружающей среды, прежде всего, питьевой воды.

В Украине динамика заболеваемости на гепатит А (ГА) отражает особенности нерегулируемой инфекции с периодическими подъемами и спадами. По данным [205], в структуре вирусных гепатитов доля ГА за период 1994-1999 гг. колебалась от 90,7 % в 1994 г. до 65,8 % в 1999 г. В Западном регионе Украины эти цифры составили 92,2 % и 84,2 % соответственно.

В работе [82] представлены результаты эпидемиологических исследований взаимосвязи качества воды и заболеваемости вирусным гепатитом А: при сравнительном анализе причинно-следственной зависимости заболеваемости ВГА установлена ведущая роль водного пути распространения инфекции в годы ее эпидемического подъема.

Результаты [64] 7-летних исследований 258 проб воды из зон массового рекреационного водопользования показали выделение вируса гепатита А в 17,1 % проб. Установлено, что вирус гепатита А обнаруживался в зонах рекреации на 29,2 % чаще, чем в месте водозабора и на 15,8 % чаще, чем в местах сброса городской канализации. С уровнем доверительной вероятности $p=95$ % установлена корреляция заболеваемости населения вирусным гепатитом А и процентом находок антигена вируса гепатита А в зонах массового рекреационного водо-пользования ($r=+0,54$).

Цель настоящего исследования [732] состояла в сравнительном анализе динамики заболеваемости гепатитом А в Украине, Одесской области, городах Одессе и Ильичевске за 1993 – 2003 годы.

Анализ эпидемиологических исследований проведен по методике согласно [16].

В 1996 году в г. Ильичевске произведен монтаж и пуск в эксплуатацию оборудования по генерированию и дозированию диоксида хлора - первой установки на

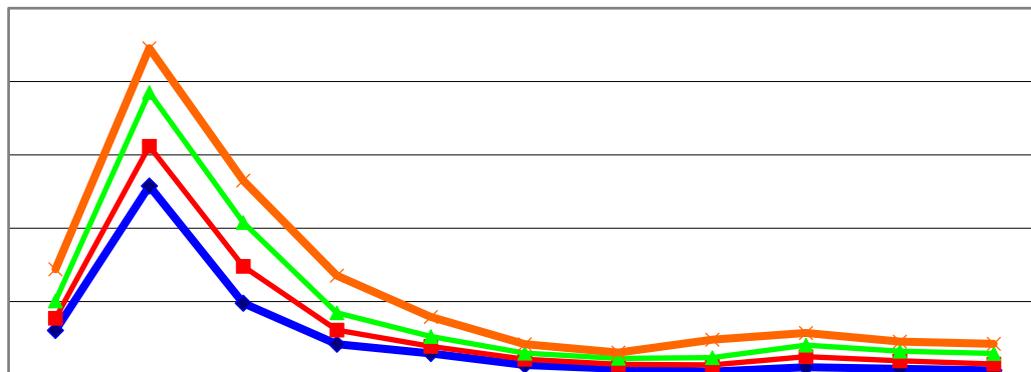
территории стран постсоветского пространства, которая успешно эксплуатируется до настоящего времени. Такая мера была обусловлена учащением вспышек гепатита А, при которых водный путь передачи инфекции рассматривался как основной. Следует отметить, что хлорирование на ВОС «Днестр» и вторичное хлорирование на подстанции не обеспечивали эпидемиологическую безопасность водопроводной воды.

Несмотря на стабильную синхронность заболеваемости гепатитом А на указанных территориях, следует отметить специфические закономерности (рис. 3.13-3.17).

Начиная с 1997 по 2003 г. заболеваемость гепатитом А в г.Ильичевске постепенно снижалась и стабильно находилась ниже показателей по г.Одессе, Одесской области и Украине в целом (рис. 3.13).

Сравнительный ретроспективный эпидемический анализ многолетней динамики заболеваемости вирусным гепатитом А за период с 1993 года по 2003 год позволил сделать вывод, что на всех указанных территориях имеет место выраженная тенденция, характеризующая снижение заболеваемости. На территории г. Ильичевска тенденция составляет -30%, в г. Одессе и Одесской области -17 %,

интенсивный показатель



ГОДЫ



Рис.3.13. Заболеваемость ВГА за 10 лет (в показателях на 100 тыс. населения).

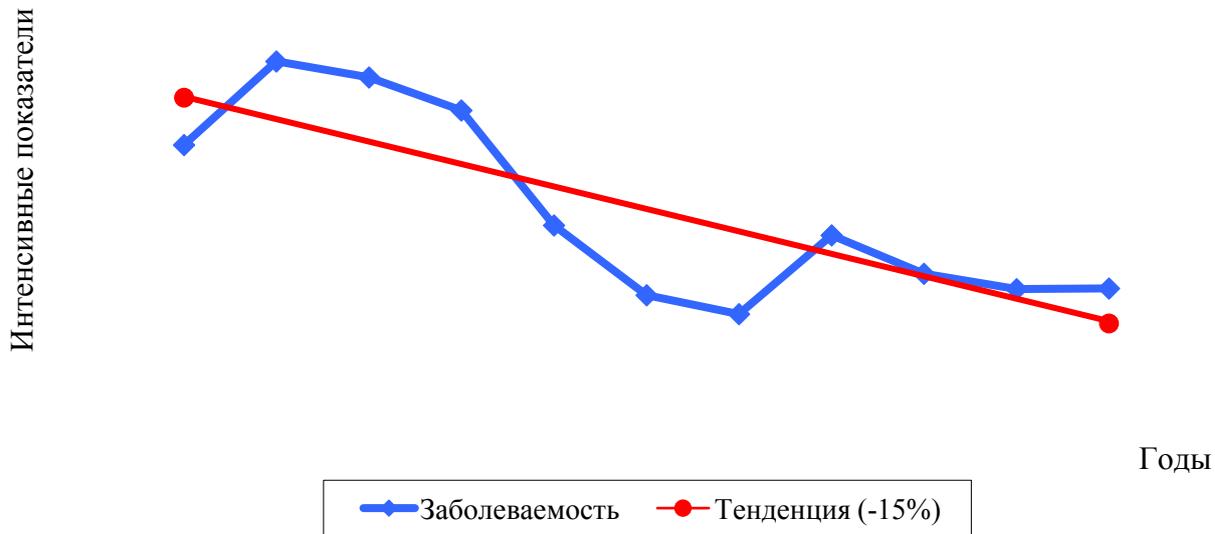


Рис. 3.14. Заболеваемость ВГА за 1993-2003 г. по Украине и тенденция.

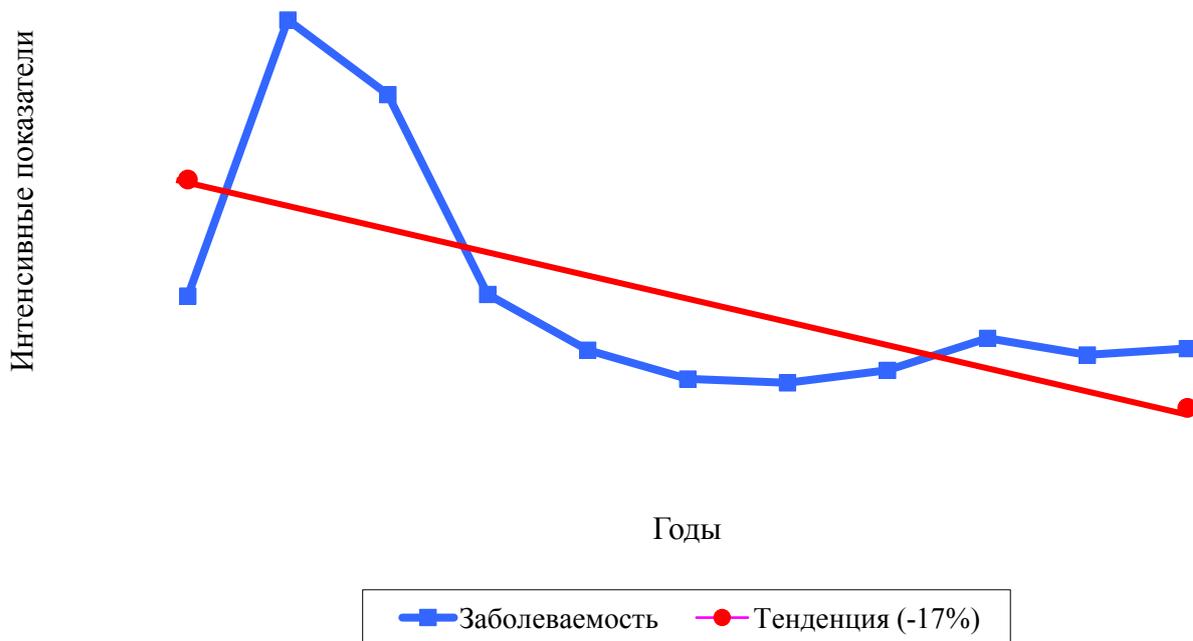


Рис. 3.15. Заболеваемость ВГА за 1993-2003 гг. по Одесской обл. и тенденция.

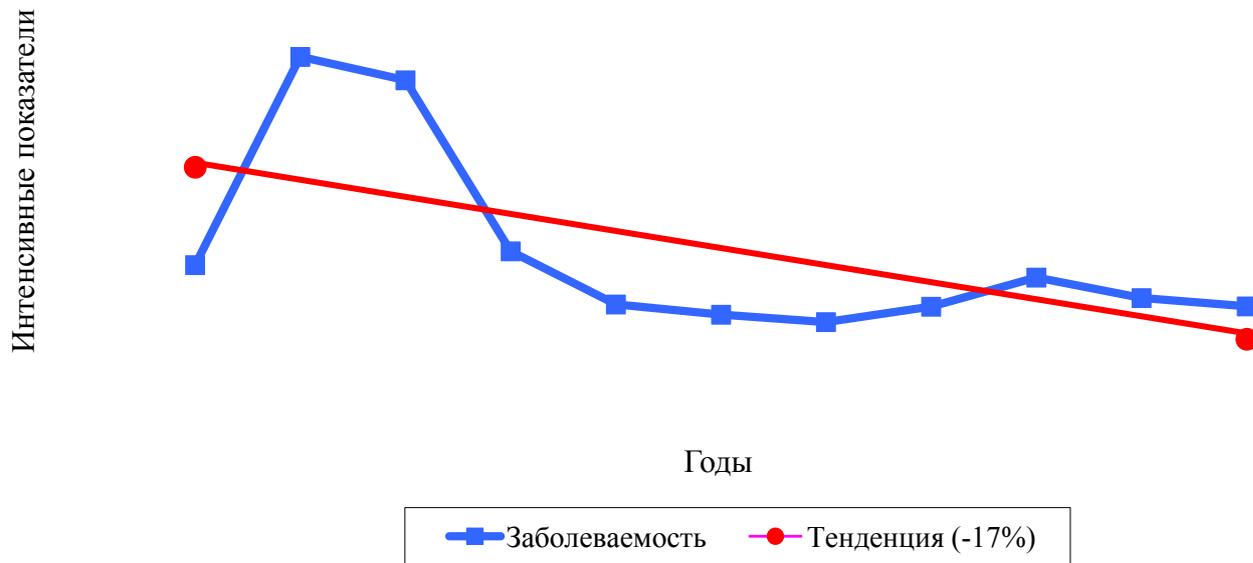


Рис. 3.16. Заболеваемость ВГА за 1993-2003 гг. по г. Одессе и тенденция.

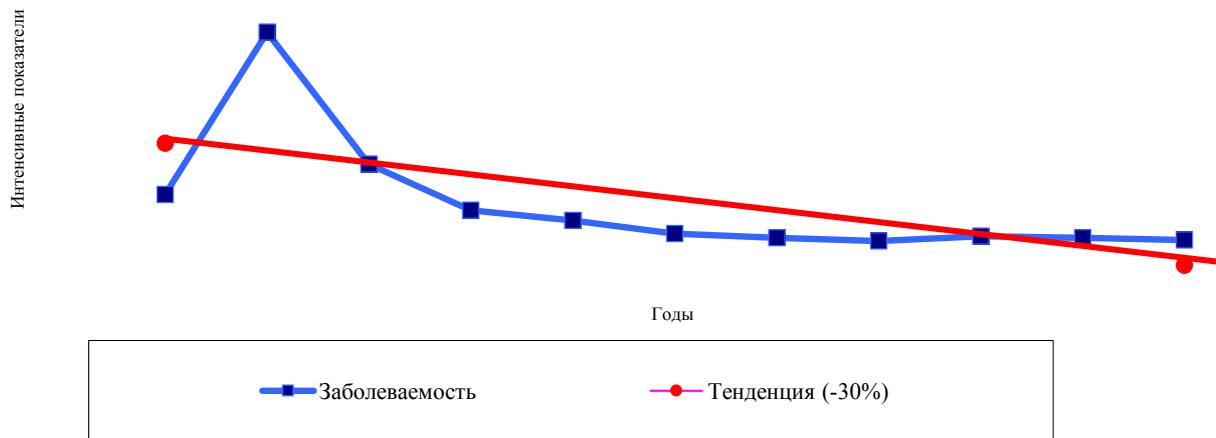


Рис. 3.17. Заболеваемость ВГА за 1993-2003 гг. по г. Ильичевску и тенденция.

по Украине -15% (рис. 3.14-3.17). Эти показатели указывают на то, что на территории г. Ильичевска снижение заболеваемости гепатитом А происходило в 2 раза интенсивнее, чем на других указанных территориях.

Особо следует отметить тесную корреляцию полученных данных с результатами вирусологических исследований: на протяжении последних пяти лет в водопроводной воде г. Ильичевска маркеры (антигены) вируса гепатита А не выявляли.

3.4. Протозооцидное, спороцидное и альгоцидное действие диоксида хлора

3.4.1. Протозооцидное действие диоксида хлора. Как известно, одним из главных требований, предъявляемых к качеству питьевой воды, является ее эпидемическая безопасность, которая до недавнего времени в России и Украине определялась степенью общего бактериального загрязнения и содержанием бактерий группы кишечной палочки [721].

В новых нормативных документах указанных стран этот перечень впервые расширен за счет паразито-логических показателей: согласно [192] это цисты лямблий, отсутствие которых регламентируется в 50 л, в [35] этот критерий более абстрактный число патогенных кишечных простейших, отсутствие которых предусмотрено в 25 л.

Как свидетельствуют данные литературы, все более актуальной является проблема контаминации поверхностных, сточных вод и, как следствие, питьевой воды ооцистами криптоспоридий, что обуславливает необходимость включения этих паразитов в число

показателей эпидемической безопасности питьевой воды. Это объясняется следующими причинами:

1. Широкое распространение криптоспоридиоза среди людей и животных, что обусловило принципиальное изменение самой концепции криптоспоридиоза. В настоящее время его интерпретируют не как редкую и бессимптомную инфекцию, но как инвазию, которая является важной причиной диарей более чем у 30 видов животных и людей. Это подтверждается повсеместной регистрацией криптоспоридийной инвазии у населения более чем 40 стран, включая Европу, Северную, Центральную и Южную Америку, Австралию и Новую Зеландию [379, 390, 470, 588, 590, 621, 633].

Cryptosporidium parvum (*C. parvum*) - простейшее класса *Sporozoa*, которое поражает прежде всего тонкий кишечник млекопитающих. Этот паразит является этиологическим агентом, вызывающим диарею новорожденных телят [438].

О первых зарегистрированных случаях человеческого криптоспоридиоза сообщили в 1976 году [538]. В США порядка 15 000 случаев криптоспоридиоза связывают с употреблением загрязненной криптоспоридиями питьевой воды [481]. Заболеваемость населения криптоспоридиозом в странах СНГ достаточно высока: в Республике Беларусь она составляет 4,2 %, в России - 1,5 %, при этом в Москве — 3,65 %, Санкт-Петербурге - 2,7 %, Нижегородской области - 3,2 % [177].

Оценка загрязненности воды водоисточников цистами и ооцистами кишечных патогенных простейших как результат апробации метода иммуномагнитной сепарации биологического материала (пробы воды - 25-50л - из источников водоснабжения г.Москвы и г.Череповца; пробы

фекалий от больных с диаррейным синдромом) с применением моноклональных антител к цистам и ооцистам патогенных кишечных простейших показала положительные результаты в 30 % проб воды [121].

Среди населения цивилизованных стран с развитой промышленностью около 0,4 % населения постоянно выделяют ооцисты. У 2-2,5 % пациентов, попавших с диареей на госпитализацию, обнаруживаются ооцисты. Однако, серологически выявляемая распространенность этого паразита гораздо выше. Так, у 30-35 % (в одном исследовании – 50 %) населения США обнаруживают антитела к *S. parvum*. В странах третьего мира серологическая распространенность еще выше и достигает 60-70 % (в некоторых исследованиях – 85 %). Среди пациентов, больных СПИДом, число индивидов, страдающих хроническим криптоспоридиозом, составляет примерно 10 % (население стран с развитой промышленностью) и около 40 % в странах третьего мира [65].

В настоящее время сложилось устойчивое мнение о СПИД-ассоциируемости криптоспоридиоза, что на фоне прогрессирующего ВИЧ-инфицирования населения и снижения общей иммунорезистентности обуславливает широкую распространение этой инвазии [97, 228]. Это позволяет рассматривать криптоспоридиоз как обычную причину острых диарей у иммунокомпетентных лиц во всем мире [395, 509]. Фекально-оральное распространение среди людей и животных и прием загрязненной воды и пищи являются, по-видимому, основными факторами передачи [543, 654].

2. Широкое распространение возбудителей крипто-споридиоза в окружающей среде. Ооцисты крипто-споридий обнаруживаются в неочищенных (до 10^3

экземпляров/л) и очищенных (до 10^2 экземпляров/л) сточных водах различных регионов США. Природные воды поверхностных водоемов содержат в среднем от 20 до 91, родники - до 4, подземные воды - до 0,3 ооцисты/100 л. Во время эпидемий отмечается увеличение их содержания в питьевой воде в 100 - 1000 раз (до 900 экземпляров ооцист/100 л [178]).

Об идентификации ооцист криптоспоридий и гьярдий в поверхностных водоисточниках констатировано в работе [466]. В этом плане представляется принципиально важной установленная ассоциация *Cryptosporidium parvum* oocysts со взвешенными частицами как причина их миграции в осадки водоемов, что должно быть учтено в прогнозной оценке характера общего миграционного фона этих патогенов в водных объектах [606].

Это подтверждается другими данными [370], согласно которым уровни контаминации воды ооцистами *C. parvum* тесно связаны с ее мутностью, при этом оптимальный размер взвешенных частиц колеблется от 5 до 40 мкм, а оптимальная их концентрация составляет 1,42 г/10 л исследуемой воды.

В этом плане представляют интерес результаты изучения эффективности удаления цист лямблий и ооцист криптоспоридий, которые коррелируют с удалением частиц аналогичных размеров независимо от способа водообработки [710]. Полномасштабные исследования проведены в натуральных условиях (на предприятии водоподготовки) и с использованием пилотной установки, на которых применяли различные режимы фильтрации. Показано, что преимущественное влияние на эффективность удаления цист и ооцист оказывает качество исходной воды (мутность, содержание водорослей), а не

применяемая технология водообработки. Найдена высокая степень корреляции между размерами удаляемых цист-ооцист и удалением частиц соответствующих размеров; слабая степень корреляции установлена между удалением цист-ооцист и снижением мутности воды. Не установлено корреляционных взаимосвязей между удалением цист-ооцист и снижением в воде гетеротрофных бактерий.

Аналогичные данные получены в работе [720].

Мониторинг паразитологических показателей качества сточных вод в течение 1 года [312] на четырех станциях очистки сточных вод (Италия) показал, что *Cryptosporidium* oocysts регистрировались сравнительно редко, тогда как цисты *Giardia* были обнаружены во всех образцах в течение всего года с пиками, наблюдаемыми осенью и весной. Полная эффективность удаления цист в процессе очистки составляла от 87,0 % до 98,4 %. Эффективность удаления цист была существенно выше, когда вторичная очистка включала активное окисление кислородом и отстаивание по сравнению с обработкой активным илом и отстаиванием (94,5 % и 72,1 % соответственно). В заключение этой работы под-черкивается потенциальный риск для человека, связанный с многократным использованием сточных вод, содержащих цисты как патогены.

По другим данным [383], 40 % образцов воды станций очистки сточных вод с различными схемами обработки и дезинфекции содержали ооцисты *Cryptosporidium parvum* (усредненная величина составила 7 ед/100 л).

Результаты исследований образцов питьевой воды (объем проб 18,4 - 227,1 л), отобранных еженедельно в течение года из системы водоснабжения после высококачественной очистки (северо-западные штаты США), показали, что уровни контаминации составляли от 0

до 3 ооцист/л (усредненная величина 0,00516 ооцист/л) [400].

Развитие бактериальных популяций в системах распределения воды порождает питательную цепь, которая поддерживает рост макроорганизмов, несовместимый с требованиями к качеству вод. Относительно мало исследований посвящено изучению связи таких сообществ с их трофическими взаимоотношениями. В исследовании [613] определяли количества бактерий и протозоа в двух системах водораспределения (воды, фильтруемой на гранулированном активизированном угле /ГАУ/, и воды, подвергнутой нанофильтрации) с целью получения прямого и косвенного доказательства существования трофической цепи, в которой бактерии являются питательным субстратом для протозоа. Установлено следующее: усредненные величины контаминации воды после нанофильтрации составили 5×10^7 КОЕ/л в воде и 7×10^6 КОЕ/см² в биопленке, при этом протозоа обнаружены не были. В противоположность этому, вода после ГАУ содержала не только бактерии (3×10^8 КОЕ/л в воде и 4×10^7 КОЕ/см² в биопленке), но и протозоа (10^5 ед/л в воде и 10^3 /см² в биопленке). Помимо этого, вода содержала, главным образом, Flagellates (93 %), а также небольшие количества Ciliates (1,8 %), Thesamoebae (16 %), неизолированные Amoebae (1,1 %). Биопленка содержала только Ciliates (52 %) и Thesamoebae (48 %). О поглощении протозоа бактериями косвенно свидетельствует тот факт, что добавление *Escherichia coli* к экспериментальным системам распределения сопровождается более быстрым исчезновением *E. coli* в воде после ГАУ, чем в воде после нанофильтрации, вероятно, из-за поглощения протозоа бактериями. Это означает, что вода после ГАУ содержала

функциональную экосистему с хорошо обоснованными и структурированными сообществами микробиоты, в то время как вода после нанофильтрации этим не отличалась. Полученные данные подтверждают необходимость контроля протозоа в системах питьевого водоснабжения, так как эти популяции обладают потенциальной способностью регулировать аутохтонную и аллохтонную бактериальную флору.

Выделяемые с фекалиями зараженного хозяина ооцисты криптоспоридий диаметром 4-6 мкм устойчивы к неблагоприятным условиям и способны длительно сохраняться в окружающей среде. Так, в экскрементах телят и зимой ($-1-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), и летом ($18-29\text{ }^{\circ}\text{C}$) ооцисты сохраняют жизнеспособность не менее 3 недель. *Oocysts Cryptosporidiim spp.* могут оставаться жизнеспособным в водной среде до 12 месяцев при температуре $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ [438]. Инфицированные животные выделяют массу ооцист [561], которые загрязняют грунтовые воды, используемые для питья [594]. Уровень контаминации поверхностных вод от расположенных по берегам пастбищ рогатого скота может составлять до 6×10^3 ооцист в литре [492].

В работе [58] констатировано обнаружение ооцист криптоспоридий в школах, интернатах, детских садах, инфекционных больницах, кабинетах ВИЧ-инфицированных ряда районов Одессы и Одесской области в 6,9 % исследованных смывов с умывальников, дверных ручек, панелей, столов, подоконников, кранов, унитазов, кушеток, табуреток и спинок кроватей. Интенсивность обсеменения достигала от 2-3 до 10-12 ооцист в отдельных полях зрения.

Результаты исследований проб воды поверхностных водоисточников 1 и 2 категории и сточной воды на наличие ооцист криптоспоридий [111] в г. Одессе и Одесской

области свидетельствуют об обнаружении этих биологических контаминантов в 1 %, 6 % и 14 % проб соответственно (рис. 3.26).

Согласно [176] вода из поверхностных водоемов в различных регионах России, Республики Беларусь, Казахстана в 60 % проб, а питьевая вода в 9,1-12,8 % проб содержит возбудители паразитарных болезней

3. Крупномасштабные вспышки криптоспоридиоза среди населения в мире.

Начиная с 1987 г. в мире отмечены крупномасштабные вспышки криптоспоридиоза среди населения, обусловленные водным фактором передачи возбудителя: США, штат Техас - 2000 больных, г. Кэрролтон, штат Джорджия - 13 000 больных; Англия, область Свиндон - 5000 больных. Но самая грандиозная вспышка крипто-споридиоза, связанная с загрязнением поверхностных вод и последующим проникновением простейших в фильтрующие и дезинфицирующие ступени очистки воды без видимого нарушения технических правил, отмечена в г. Милуоки (штат Висконсин, США), где из 1,5-миллионного населения заболеванием было охвачено более 400 000, из которых 4500 человек были госпитализированы, а в 100 случаях заболевание закончилось летальным исходом. Присутствие этого паразита в питьевой воде вызвало вспышку в Англии, когда заболело 104 человека [177]. Цисты лямблий и криптоспоридий [178] являются причиной более чем 600 млн. случаев инфицирования в мире, причем существенная доля приходится на водные пути передачи.

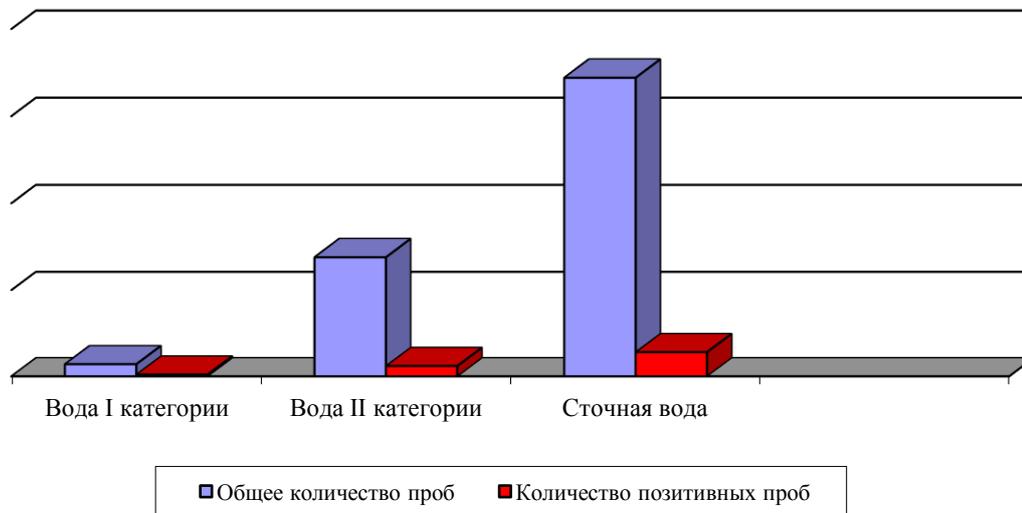


Рис. 3.18. Результаты исследований проб воды поверхностных водоисточников и сточной воды на наличие ооцист криптоспоридий в г. Одессе и Одесской области за 2000-2004 гг [111].

В США ежегодно регистрируется 260 000 заболеваний лямблиозом, из которых в 60 % передача этого возбудителя происходит через воду. Вплоть до самого последнего времени лямблиоз являлся наиболее часто регистрируемым заболеванием, вызываемым потреблением питьевой воды. Однако в настоящее время криптоспоридиоз потеснил лямблиоз (420 000 случаев в год), передаваемый водным путем [178].

Столь же тревожная статистика наблюдается в Российской Федерации. Так, в 1999 г. в стране зарегистрированы 32 водные вспышки кишечных инфекций, пострадало 1840 человек, возбудитель не был выявлен. За 9 мес 1999 г. в России зарегистрировано 90 592 случая острых кишечных инфекций с установленным возбудителем, 367 859 случаев - с неустановленным возбудителем (соотношение 1:4) [178]. По мнению авторов, и в первом и во втором случае к расшифровке этиологических агентов не привлекались паразитологи, не использовались паразитологические методы исследования, тогда как данные литературы [176, 177] показывают, что свыше 30 % диарей, регистрируемых в мире, а это более 1 млрд случаев, имеют паразитарное происхождение.

На основании проведенного анализа сделано заключение о напряженной эпидемиологической обстановке по паразитарным болезням в России: в стране ежегодно регистрируется около 20 млн больных паразитозами. Высокий риск заражения возбудителями паразитарных болезней (через воду и почвы, объекты внутренней окружающей среды в помещениях и руки персонала в детских дошкольных учреждениях, др.) может, помимо заболеваемости, вносить определенный вклад в ослабление общей резистентности организма, способствуя проявлению симптоматики преморбидных состояний при одновременном воздействии через те же среды химических

загрязнений, что необходимо учитывать при проведении соответствующих оздоровительных и профилактических мероприятий [713].

В Институте медицинской паразитологии и тропической медицины МЗ РФ разработаны концепция "Риска заражения" возбудителями паразитарных болезней и концепция критериальной оценки значимости фактического обсеменения возбудителями паразитарных болезней окружающей среды и заболеваемости населения; предложена методическая схема изучения взаимосвязи между обсемененностью возбудителями паразитарных болезней окружающей среды и распространением паразитов; обоснована и предложена новая стратегия и тактика профилактики и борьбы с паразитарными болезнями; обоснованы количественные критерии паразитологических показателей качества питьевой воды, сточных вод, сбрасываемых в водоемы или подаваемых на поля, почв, обеспечивающих их эпидемическую безопасность [714].

В работе [712] проанализированы данные относительно опасности для человека поступающих с водой ооцист криптоспоридий для определения дозы, соответствующей определенному уровню рисков.

Проведены краткий анализ нормативных требований к качеству питьевой воды в Германии, оценка качества воды в водоисточниках и питьевой воды, в том числе в отношении *Cryptosporidium* и *Giardia* [715].

4. Устойчивость к дезинфектантам и традиционным методам очистки воды является замыкающим звеном системы «окружающая среда – паразит – восприимчивый организм». Цисты лямблий и ооцисты криптоспоридий обладают более выраженной по сравнению с бактериями и вирусами резистентностью к действию дезинфектантов (хлор, озон), используемых на водопроводных станциях. В

связи с этим передача их в большинстве случаев осуществляется через питьевую воду, удовлетворяющую стандартам по колиформным бактериям.

Согласно данным литературы немногие дезинфицирующие средства (10 %-ный формалин или 5 %-ный аммиак) эффективны в отношении ооцист криптоспоридий [264, 314, 557]. В работе [678] апробированы девять жидких дезинфицирующих средств для проверки их способности инактивировать *Cryptosporidium parvum* oocysts в культуре клеток. Установлено, что инактивация ооцист наблюдалась только при воздействии 6 % перекиси водорода при экспозиции 4 минуты и 13-минутной экспозиции жидкостью для мойки ветрового стекла автомобилей, основным действующим веществом которой является гидроокись аммония. Другие дезинфицирующие средства (70 % этанол, 37 % метанол, 6 % гипохлорит натрия, 70 % изопропанол и три коммерческих дезинфектанта) не были эффективны при 33-минутной экспозиции.

Обычное хлорирование питьевой воды даже после 18 часов контакта неэффективно. Только фильтрация через песок может уменьшить концентрацию ооцист, но не устраняет их полностью [432].

Вследствие неудовлетворительной водоподготовки кишечные простейшие попадают в питьевую воду [179]. Доля проб питьевой воды, не отвечающей санитарно-гигиеническим требованиям по паразитологическим показателям, в России колеблется от 4 % до 13 %. По этой причине наряду с традиционными бактериальными возбудителями кишечные простейшие становятся причиной вспышек острых кишечных заболеваний водного характера. По данным автора, в 2000 г. в г. Перми паразитологическое обследование детей с клиническими проявлениями острой диареи выявило лямблии у 90 % больных. В Вологодской области при обследовании

больных из групп РКИ неустановленной этиологии в 70 % случаев был выявлен криптоспоририоз, в 10 % -лямблиоз и в 5 % - микстинфекция с бактериальными и паразитарными возбудителями.

В ряде стран (США, Великобритания, Украина и др.) ооцисты криптоспориридий включены как обязательные показатели качества питьевой воды в законодательные акты. Так, в «Водном уставе» Великобритании (1999) регламентируется содержание ооцист криптоспориридий в воде (не более 1 ооцисты в 10 л). В России и Украине этот регламент еще более жесткий - отсутствие в 25 л.

На биологии криптоспориридий, которая объясняет важность и сложность проблемы устранения этого паразита из питьевой воды, с нашей точки зрения, следует остановиться подробно.

Представители рода *Cryptosporidium* таксономически относятся к типу *Apicomplexa*, отряду *Eucoccidiorida*, подотряду *Eimeriorinam*, семейству *Cryptosporidiidae*. Паразиты внедряются в поверхностный слой эпителия, главным образом пищеварительного канала [367].

Cryptosporidium parvum Tyzzer, 1912 поражает тонкий кишечник млекопитающих, включая человека, в чрезвычайно широком спектре [647]. Человек является единственным хозяином, который может быть инфицирован в любой период жизни и только латентные носители приобретают либо полный, либо частичный иммунитет к вызываемой инфекции.

Согласно [65], жизненный цикл *Cryptosporidium parvum* начинается с поглощения спорулированных ооцист (спорозоитов), которые представляют собой устойчивую форму, обнаруживаемую в окружающей среде. Каждая ооциста содержит 4 инфекционные формы, называемые спорозоитами, которые выходят через шов, расположенный на одном из концов ооцисты. Предпочитаемое место

инфекции – эпителиальные клетки кишечника. Паразиты оседают на цитоплазме и внедряются в нее, что подтверждается результатами ультраструктурных исследований, и это позволяет рассматривать криптоспоридии как внутриклеточные биологические агенты.

Порядка 20 % ооцист, образовавшихся в пищеварительном тракте, способны образовывать стенку ооцисты и только последовательное окружение мембранами приводит к образованию спорозоитов. Ооцисты, лишенные стенки, называют «тонкостеночными» (неспорулированными) ооцистами. Предполагают, что спорозоиты, образованные «тонкостеночными» ооцистами, могут существовать только внутри пищеварительного канала и заражать новые клетки. Таким образом, *S. parvum* способен иметь два аутоинфекционных цикла: первый – продолжительное образование меронтов первого типа и второй – спорозоиты из неспорулированных ооцист.

Развитие криптоспоридий происходит гораздо быстрее, чем указано в литературе, и каждая генерация может развиваться и созревать в течение 12-14 часов. Из-за высокой скорости жизненного цикла, а также цикла аутоинфицирования, огромное число паразитов может заполнять кишечник за несколько дней. Вскоре возникает кишечная непроходимость и распространение возбудителя на двенадцатиперстную кишку и толстый кишечник. У лиц с явлениями наследственного или приобретенного иммунодефицита паразит может иногда обнаруживаться в желудке, желчных путях и протоках поджелудочной железы, а также в дыхательных путях. Криптоспоридиоз у людей протекает по типу острого энтерита и проявляется интенсивной диареей (частота стула достигает до 20 раз и более в сутки), спазмами в брюшной полости, потерей

жидкости до 10% массы тела. У людей с иммунодефицитом может наблюдаться дисбаланс электролитов.

Многие поверхностные протеины, гликопротеины и фосфолипиды являются строгими иммуногенами и многие молекулы на поверхности как спорозоитов, так и мерозоитов являются перекрестными антигенами [307]. Устойчивость паразита объясняется двумя факторами: быстрым размножением и возможностью существования в окружающей среде в форме ооцист [267]. Единственным эффективным способом терапии криптоспоридиаза является укрепление иммунной системы [307].

В настоящее время неизвестна инфекционная доза ооцист криптоспоридий для человека [542, 654]. По одним данным она равна 50 для человека, что составляет примерно 132 ооцисты, хотя один доброволец был инфицирован 30 ооцистами [557]; по другим – при использовании более агрессивного изолята девять ооцист могут иногда инициировать возникновение инфекции и стать причиной заболевания [267]. Люди, как и животные, показывают различную степень устойчивости к паразиту и эффективная доза может быть индивидуальна и различается среди изолятов [654]. Это согласуется с данными о непостоянстве числа ооцист криптоспоридий, обнаруженных для разных групп и выделенных из систем общественного водоснабжения [183].

Особое место в проблеме «водно - обусловленных паразитозов» занимает контаминация возбудителями кишечных паразитарных болезней протозойной этиологии рекреационных вод. По данным ВиБиАй (2000г.) в Англии за период с 1989 по 1999 гг. зарегистрировано 18 вспышек криптоспоридиаза, связанных с плавательными бассейнами. Семь из них наблюдались в течении 1999 г. [180]

Не менее опасными возбудителями являются акантамебы и нэглерии. Согласно [311], амёбы *Naegleria fowleri* при попадании в носоглотку купающихся могут вызвать быстротекущее, не поддающееся лечению заболевание центральной нервной системы (первичный амёбный менингоэнцефалит) (ПАМ). Разработка экспериментальной модели, характеризующей риск ПАМ после плавания или водных процедур как функцию концентрации *N. fowleri* в воде, позволила установить, что такой риск составляет 8.5×10^{-8} ед./л. Эта проблема на сегодняшний день недостаточно изучена и для ее разрешения необходимы специальные подходы.

Особое значение среди паразитозов имеет фасциолез или печеночный сосальщик. В настоящее время это наиболее распространенный гельминтоз домашних и диких животных. Они могут заражаться во время водопоя из открытых водных объектов личинками фасциол, находящихся в воде во взвешенном состоянии. Показано, что доля плавающих личинок печеночного сосальщика составляет в России 6 %, что подчеркивает эпидемическую опасность для населения, использующего для питья необеззараженную воду из открытых водных объектов.

С водой поверхностных водоемов связана опасность заражения населения церкариозами, называемыми шистоматидными дерматитами или «зудом пловцов и купальщиков». Заболевание вызывается активно проникающими в кожу во время купания личинками гельминтов водоплавающих птиц (уток, чаек). Гибель личинок в теле человека сопровождается выраженными аллергическими проявлениями, а множественные поражения кожи способствуют вторичному проникновению бактериальной флоры [180].

В работе [433] сообщается об идентификации в питьевой воде ооцист *Toxoplasma gondii*, которые в свое

время явились причиной наиболее крупной внезапной вспышки «водно-обусловленного» токсоплазмоза в муниципалитете Английской Колумбии (западной провинции Канады).

Церкариоз и токсокароз относятся к паразитозам, ухудшение регионального состояния по которым и превращение их из «редких» в «проблемные», идет очень быстрыми темпами и теснейшим образом связано с негативными процессами, происходящими в окружающей среде, в том числе водоемах мегаполисов [12].

Констатация факта загрязнения воды и почвы криптоспоридиями как недостаток эффективной обработки [371] подчеркивает необходимость поиска методов очистки питьевой воды от этого паразита. Поскольку озон и диоксид хлора являются альтернативными хлору дезинфектантами, изучено возможное влияние этих дезинфицирующих средств на жизнеспособность ооцист криптоспоридий в питьевой воде [560].

Контролировали число ооцист *Cryptosporidium parvum* в деминерализованной воде, обработанной диоксидом хлора или озоном. Дезинфицирующие средства нейтрализовали тиосульфатом натрия. Новорожденным мышам ооцисты вводили интрагастрально и наблюдали за числом ооцист в течение 7 дней. Предварительные исследования показали, что минимальная доза (для 100 %-го инфицирования) составляет 1 000 ооцист (на 0.1 мл). Этот уровень (1000 и выше) соответствует максимально зарегистрированному уровню контаминации поверхностных вод [379].

Обработка воды, содержащей 10^4 ооцист/мл дозой озона 1,11 мг/л в течение 6 минут полностью устранила инфекционную активность ооцист для новорожденных мышей. Доза озона 2,27 мг/л инактивировала 5×10^5 ооцист/мл в течение 8 мин. Доза диоксида хлора 0,4 мг/л значительно уменьшила инфекционную активность такого

же числа ооцист в течение 15 минут воздействия, хотя некоторое число ооцист оставалось жизнеспособным.

Применение для вторичной дезинфекции питьевой воды дозы диоксида хлора (0,25 мг/л в Бельгии; 0,20 мг/л в Германии; 1 мг/л в США) позволяет предположить инактивацию всех ооцист в незначительно загрязненной воде, что должно быть подтверждено дальнейшими исследованиями.

В работе [449] очищенные *Cryptosporidium parvum* oocysts были подвергнуты воздействию озона, диоксидом хлора, хлором и монохлорамин. Для оценки жизнеспособности ооцист использовали тот же методический прием, что и в предыдущей работе, то есть производили сравнительную оценку инфективности мышей. Озон и диоксид хлора более эффективно инактивировали ооцисты, чем хлор и монохлорамин. Более чем 90 %-ая инактивация была достигнута при воздействии озоном при концентрации 1 мг/л за 5 минут, диоксидом хлора при концентрации 1,3 мг/л за 60 мин., тогда как для такого уровня инактивации хлора и монохлорамин требовалось 80 мг/л за 90 минут. Данные указывают, что *C. parvum* oocysts являются в 30 раз более стойкими к озону и в 14 раз более стойкими к диоксиду хлора, чем цисты *Giardia*, подвергнутые воздействию этими дезинфицирующими средствами при тех же самых условиях.

Результаты исследований [321], основанных на ином, по сравнению с двумя предыдущими работами, методическом приеме - воздействии диоксида хлора на чистые культуры ооцист в воде (рН 8 и 21°C) - показали, что резистентность ооцист, выделенных из трех различных источников, варьирует в достаточно широком пределе: критерий СТ для 99% инактивации ооцист составлял 75, 550 и 1,000 мг · мин/л.

В данной работе также сравнивали взаимоотношение между чувствительностью к диоксиду хлора таких распространенных индикаторов, как споровые формы микроорганизмов (*Bacillus subtilis* /аэробный/ и *Clostridium sporogenes* /анаэробный/), и *C. parvum* oocysts. Показано, что бактериальные споры более чувствительны к диоксиду хлора, чем *C. parvum* oocysts. Таким образом, первые нельзя рассматривать в качестве прямых индикаторов инактивации *C. parvum* для этого дезинфицирующего средства. В заключение отмечено, что будущие исследования в этом направлении должны касаться проблем очистки образцов ооцист перед экспериментом и учета их генетического разнообразия, так как эти факторы могут воздействовать на чувствительность этих паразитов к дезинфекции.

Исследования влияния жидкого хлора и его соединений на ооцисты *Cryptosporidium parvum* показали большую эффективность диоксида хлора в концентрации 2-3,3 мг/л [478].

При изучении инактивации ооцист *Cryptosporidium parvum* (штамма Айова) диоксидом хлора констатировано влияние pH и температуры на скорость инактивации ооцист, что обуславливает вариации в устойчивости ооцист к инактивации [592].

В работе [528] приведены результаты исследования обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в дозе 0,8-1,4 г/м³. Обеспечено удаление *Cryptosporidium parvum* и *Giardia lamblia*.

В процессе изучения синергических эффектов многокомпонентных дезинфицирующих средств установлено, что использование диоксида хлора как вторичного дезинфектанта после обработки озоном было наиболее эффективно в отношении инактивации *Cryptosporidium parvum* [528], тогда как комбинации

«диоксид хлора - свободный хлор» и «диоксид хлора – монохлорамины» были малоэффективны.

Известно, что цисты амёб являются чрезвычайно стойкими к хлору [591]. В работе [626] установлено, что диоксид хлора является значительно более эффективным.

Как сообщается, использование диоксида хлора для инактивации четырех типов патогенных амёб позволяет обеспечить их устранение на 99,81 % - 99,99 % [342].

В работе [324] исследованы кинетика инактивации диоксидом хлора цист *Naegleria gruberi* (непатогенные цисты почвы и водоемов, которые родственны паразиту человека *Naegleria fowleri*) в возрасте от 3 до 12 дней и влияние на этот процесс рН от 5 до 9 и температуры от 5 до 30 °С.

В результате данного исследования сделаны следующие выводы:

- Диоксид хлора - эффективное дезинфицирующее средство в отношении цист *N. gruberi*. При 25° С и рН=7 среднее значение (С×Т) для 99 %-ой инактивации составляет 5.5 мг/мин/л.

- Цисты *N. gruberi* менее стойкие к инактивации диоксидом хлора при повышении рН. При 25 °С значение С×Т, требуемое для 99 %-ой инактивации, уменьшается от 6,4 при рН 5 до 2,9 при рН= 9.

- Среднее значение С×Т для 99 %-ой инактивации удваивается для каждых 10° С повышения температуры воды.

- Устойчивость цист *N.gruberi* к инактивации падает с увеличением возраста.

- Конгломераты цист более стойкие к дезинфекции, чем изолированные цисты.

Сравнительные данные эффективности диоксида хлора и других дезинфицирующих средств по отношению к *N.*

gruberi свидетельствуют, что диоксид хлора при рН=9 и 25°C приближается к озону по эффективности.

3.4.2. *Спороцидное действие диоксида хлора.* В работе [579] диоксид хлора был более эффективен, чем хлор, при инактивации спор *B. subtilis*, *B. mesentericus* и *B. Megatheriumi*: 1-8 мг/л остаточного диоксида хлора требовались для 99,9 % - ной инактивации.

Сообщается об эффективности диоксида хлора по отношению к спорообразующим микроорганизмам *B. cereus*, *B. stearothermilus* и *Clostridium perfringens* [416].

В цитируемой выше статье Н.Н. Трахтман [212] приводятся данные о споророцидном эффекте диоксида хлора в дозе 1 мг/л при продолжительности воздействия 30 минут. При сравнении действия двуокиси хлора и хлорной извести отмечался более быстрый эффект в случае применения двуокиси хлора. В опытах с *B. anthracoides* были получены следующие результаты: двуокись хлора в концентрации 50 мг/л при 15-минутном контакте оказывала бактерицидный эффект в отношении 4-суточной культуры *B. anthracoides* во всех опытах без исключения. В параллельных опытах с хлорной известью бактерицидный эффект был получен лишь при применении дозы активного хлора 250 мг/л в течение 30 минут. Сокращение времени контакта было возможно лишь при увеличении дозы активного хлора до 750 мг/л.

Работа [206] целиком посвящена изучению эффективности двуокиси хлора как дезинфектанта в отношении спорообразующих бактерий в воде. Опыты проводили на прудовой воде с высокой цветностью, содержащей споры *B. anthracoides* (штамм 98) в количестве 10^7 спор/л. Дозы двуокиси хлора составляли 6; 12,5; 25; 80, 100 мг/л. Установлено, что интенсивность уничтожения спор повышалась с увеличением доз двуокиси хлора и повышением температуры, при этом первое оказывало

более выраженное влияние на спороцидное действие, чем второе. Отмечено, что двуокись хлора примерно в 5 раз активнее хлора по действию на споровые формы микроорганизмов.

Изучено обезвреживание воды, содержащей токсины ботулизма типа А и С в концентрациях от $3,5 \times 10^4$ до $7,5 \times 10^6$ Dlm/л, двуокисью хлора [241]. Установлено, что надежная очистка воды двуокисью хлора от токсина С достигается при концентрации остаточного хлора 0,1- 0,2 мг/л. Эффективность очистки зависит от органолептических свойств воды (цветность, мутность и температура). Максимальное влияние на эти процессы оказывают цветность и мутность. Отмечено, что обработка воды даже небольшими дозами двуокиси хлора (по остаточному хлору 0,1-0,2 мг/л) сопровождается значительным улучшением органолептических свойств воды: снижением цветности, мутности, запаха, привкуса.

3.4.3. Альгоцидное действие диоксида хлора. Изучение сравнительной эффективности хлора и диоксида хлора в отношении морских водорослей (algae) и зоопланктона показало следующее: при прочих равных условиях инактивация algae *Chlamydomonas*, *Phorimidium*, *Ulothrix*, *Microphorumidium*, *Ankistrodesmus* и зоопланктона родов protozoa, включая *Vorticella*, *Opercularia*, *Parameciwn*, *Lionotus*, *Bursaria*, *Nematolycidae*, *Englena*, и metozoa, включая *Rolona*, а также червей nematods происходила быстрее и эффективнее при воздействии диоксидом хлора в концентрации 5 мг/л, чем хлором в концентрации 7 мг/л [425]

Диоксид хлора показал эффективность как средство предотвращения роста морских водорослей [580]. Констатирована его большая эффективность, чем сульфата меди, при сопоставимой стоимости обработки. Как полагают авторы, диоксид хлора разрушает пирольное

кольцо хлорофилла. Продукты реакции диоксида хлора с морскими водорослями не обладают вкусом и запахом.

Технология обработки предполагает введение диоксида хлора в воду бассейна ночью, чтобы предотвратить распад диоксида хлора солнечным светом. Оптимальная доза диоксида хлора составляет 1 мг/л.

3. 5. Диоксид хлора как средство устранения биопленок

Одной из причин неудовлетворительного санитарно-технического состояния водоразводящих сетей является образование биопленок на поверхности водопроводных труб. Их присутствие может привести к увеличению коррозии и гидравлического сопротивления. Биопленки являются также причиной ухудшения вкуса и запаха и могут влиять на другие, связанные с поверхностью процессы (например, ионный обмен, мембранный диализ и тепловой обмен) [672].

Результаты экспериментальных работ [464, 465] свидетельствуют, что прикрепление бактерий к поверхностям обеспечивало наибольшее увеличение резистентности к дезинфекции. Прикрепление неинкапсулированных *Klebsiella pneumoniae*, выращенных в среде с высокими уровнями питательных веществ, вызывало рост этих микроорганизмов, идентичный 150-кратному увеличению резистентности к дезинфекции. Другие механизмы, объясняющие этот процесс, включали возраст биопленки, бактериальное инкапсулирование и предшествующие условия роста (например, среда роста и температура роста). Эти факторы увеличили сопротивление хлору от 2 до 10 раз. В зависимости от химической природы дезинфицирующего средства констатирован разный тип механизма резистентности. Так, при дезинфекции

свободным хлором имели значение характер поверхности, возраст биопленки, инкапсулирование и среда роста, тогда как при дезинфекции монохлорамином единственным являлся фактор поверхности. Важность полученных результатов состоит в констатации мультипликативности механизмов резистентности (то есть, резистентность, вызванная одним может быть умножена на резистентность, обусловленную вторым механизмом).

Сравнительной оценке бактериальной флоры в 2-ух различных по протяженности и структуре сетях водоснабжения (г. Мец /1/ и южный сектор г.Парижа /2/) посвящена работа [344]. В 1-м случае изучали пространственные особенности распространения бактерий (3-кратный в течение суток отбор проб в 100 точках сети в течение 6 мес.). Во 2-м случае - оценивали временные вариации при размножении микроорганизмов (еже-недельный отбор проб в 6 точках сетей в течение 2 лет). Полученные результаты позволили предложить гипотезу о принципах распространения бактериальной флоры в сетях водоснабжения в пространстве и во времени.

В работах [271, 688, 704] отражены различные аспекты проблемы образования биопленок в водоразводящих сетях.

Изучение особенностей образования биопленок на различных поверхностях показало следующее.

Поверхности нержавеющей стали и стабилизированного ПВХ были подвергнуты воздействию потока муниципальной питьевой воды (10 см/с) в течение 167 дней. Отмечен экспоненциальный рост бактерий с удвоением их числа каждые 11 дней между первым и 122 днями с некоторым спадом между 123-м и 167-м днями. Автор предполагает, что после 122 дней в биопленке размножаются микроводоросли и простейшие, оказывающие ингибирующее влияние на рост бактерий [559].

В другой работе приведены результаты исследований по развитию биообрастаний на стенках полиэтиленовых и поливинилхлоридных труб при контакте с водопроводной водой. После 33 суток экспозиции при скорости потока 10 см/с количество биообрастаний в полиэтиленовой трубе превышало в 100 раз (10^6 КОЕ/см²), а в поливинилхлоридной - в 10 раз (10^5 КОЕ/см²) соответствующее количество биообрастаний в медной и стеклянной трубах [558].

Показано, что поверхность железной трубы, в отличие от поливинилхлорида, в присутствие хлора оказывает стимулирующее влияние на состав, рост и резистентность бактерий биопленки [540].

Как свидетельствует ряд исследований, состав контаминантов биопленок чрезвычайно разнообразен. Помимо нитрифицирующих, сульфатредуцирующих бактерий, сероредуцирующих *E. coli*, железобактерий [9, 216, 702] идентифицированы бактерии родов *Nitrospira*, *Planctomyces*, *Acidobacterium* и *Pseudomonas* [499], нетуберкулезные микобактерии [610], плесневые и дрожжевые грибы [347].

По мнению авторов публикации [705], контроль воды в системах водоснабжения должен включать определение микроорганизмов, которые обладают наибольшей сопротивляемостью к дезинфекции (*Ps. fluorescens*, *Clostridium perfringens*) и могут быть использованы в качестве индикаторов биообрастаний сетей.

В работе [575] представлены результаты идентификации девятнадцати видов доминирующих гетеротрофных бактерий в пресноводной биопленке путем установления последовательности гена 16S ДНК и его влияния на коагрегацию. Филогенетическая оценка показала, что как отдаленно связанный, так и близко связанные коагрегации характерны внутри генераций,

между генерациями и внутри видов. Например, *Blastomonas natatoria* 2,1 может коагрегировать с 18 другими микроорганизмами и функционировать как передаточное звено при развитии биопленки.

Изучена динамика развитие полной структурной морфологии и состава биопленок в возрасте от 1 дня до 3 лет, сформированных в модели системы водораспределения [499]. Визуализация и последующая количественная оценка показали, что биопленка развивалась от начального прикрепления клеток через образование независимых микроколоний толщиной порядка 30 мкм к заключительной, более свободной структуре со средней толщиной 14,1 мкм, покрывавшей 76 % поверхности. Анализ показал, что по мере старения биопленки постепенно нарастало популяционное разнообразия микроорганизмов.

Отделение микроорганизмов от биопленок, представляющее важное значение в распространении контаминации систем водоснабжения, является наименее изученным процессом образования биопленок. Использование цифровой микроскопии позволило отчетливо представить локализованный прирост и отделение клеток в сформировавшихся смешанных разновидностях биопленок. Отделение ранжируется от одиночных клеток до агрегатов диаметром приблизительно 500 мкм. Полученные результаты представляют определенное значение при определении инфекционной дозы контаминантов воды и оценки их риска для здоровья потребителей [635].

Использование комбинации экспериментальных и теоретических подходов в исследовании роли отсутствия питательных веществ как причины отделения биопленки на чистых культурах *Pseudomonas aeruginosa* позволило высказать гипотезу, что именно «голодание», а не

аккумуляция метаболитических продуктов является причиной этого процесса [429]. Это, с точки зрения авторов, представляет собой своего рода экологический толчок к освобождению микробов из биопленки.

Результаты исследования систем водоснабжения, опубликованные в журнале *Public Works* (США, 1988, № 12, Р. 44), показали, что ухудшение качества питьевой воды вызвано деятельностью микроорганизмов [216]. При этом констатированы следующие факторы (рис.3.19):

Образования на стенках труб. Рост бактерий, происходящий на стенках труб систем водораспределения, приводит к увеличению содержания в воде гидроксидов железа, что способствует образованию отложений оксидов алюминия, кремнезема, углекислого кальция и других неорганических веществ. В этих отложениях микроорганизмы могут развиваться, питаясь адсорбированными органическими веществами. Отложения препятствуют удалению продуктов окисления, изменяют гидравлический режим потока воды, влияют на процессы растворения кислорода и баланс ионов железа.

Нитрификация и снижение содержания растворенного кислорода. При наличии в сырой или очищенной воде ионов аммония, развиваются колонии нитрифицирующих бактерий, которые обуславливают дефицит кислорода и избыток углекислого газа в воде.

Кальцинирование. Выпадает и накапливается осадок CaCO_3 , образуя неоднородную кристаллическую отслаивающуюся структуру.

Нитрификация и снижение содержания растворенного кислорода. При наличии в сырой или очищенной воде ионов

аммония, развиваются колонии нитрифицирующих бактерий, которые обуславливают дефицит кислорода и избыток углекислого газа в воде.

Кальцинирование. Выпадает и накапливается осадок CaCO_3 , образуя неоднородную кристаллическую отслаивающуюся структуру.

Локальное снижение pH. Следствием этого является усиление коррозии.

Редистрибуция кислородного потенциала. Кислород концентрируется в свободных от отложений зонах, что приводит к появлению микроэлектрических токов, способствующих коррозии.

Сульфатредукция. В воде, насыщенной углекислым газом, размножаются сульфатредуцирующие микроорганизмы, в результате чего сульфаты восстанавливаются до сероводорода. Сульфат - преобразующие реакции, происходящие на поверхности трубы после отслоения отложений, удваивают количество ионов железа (на 1 мг/л сульфатов – 2 мг/л ионов железа), что приводит к образованию новых железистых отложений и, как следствие, усилению коррозии.

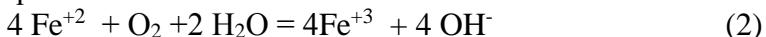
Изменения вкуса и запаха воды. Могут являться результатом накопления в системах водораспределения таких металлов, как железо, медь и свинец, а также объясняться наличием в воде конечных продуктов жизнедеятельности бактерий.

Химизм этих процессов, с нашей точки зрения, сводится к протеканию следующих химических реакций:

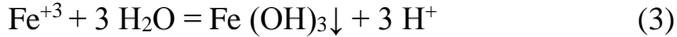
Коррозия железной трубы под действие гипохлорит – иона или кислорода, растворенного в воде



Окисление катиона двухвалентного железа до катиона трехвалентного железа



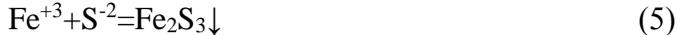
Гидролиз катиона трехвалентного железа и образование бурого осадка гидроксида железа



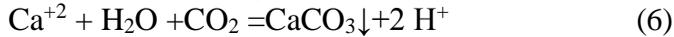
Восстановление сульфат-аниона до сульфид-аниона под действием сульфатредуцирующих бактерий



Образование черного осадка сульфида железа



Образование осадка карбоната кальция в результате насыщения воды углекислым газом - продуктом окисления органических веществ бактериями



К аналогичным выводам приходят авторы работы, посвященной повреждению систем водоснабжения биообрастаниями [9]. По мнению авторов, микроорганизмы, образующие обрастания внутренних поверхностей водоводов в системах транспортирования питьевой воды, не только отрицательно влияют на ее качество, но и принимают активное участие в разрушительных коррозионных процессах. Разрушение металлических труб с участием бактерий идет во много раз быстрее, чем при электрохимическом процессе коррозии. В некоторых случаях в результате биоэлектрохимической коррозии прободение труб происходит уже через 10-14 мес. с начала их эксплуатации. Особенно часто такие явления наблюдаются в системах водоснабжения с подземными водоисточниками.

Обследование таких систем показало, что под слоем наростов, образованных чаще всего железобактериями, в зонах анаэробного разложения развивались сульфатредуцирующие бактерии, широко распространенные в природных водах, обогащенных сульфатами. Образующийся в результате их жизнедеятельности сульфид железа в виде черного, маслянистого на ощупь соединения

можно наблюдать при вскрытии пораженных коррозией водопроводных труб в зонах каверн.

Кроме сульфидобразующих сульфатредукторов в водопроводной воде могут присутствовать факультативно-анаэробные сульфидобразователи, способные восстанавливать до сульфидов более восстановленные, чем SO_4^{-2} , соединения серы – SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, S^0 и биофильную серу. Например, *E. coli* способна к сероредукции с образованием сероводорода до 200 мг/л [9].

Таксономия этих микроорганизмов чрезвычайно обширна: широкий спектр биологических свойств 540 образующих сероводород штаммов относится к 25 видам и двум биогруппам семейства *Enterobacteriaceae* [724]. Выделен и описан активный сульфатредуцирующий микроорганизм, относящийся к роду *Pseudomonas*, при этом, как показано, культивирование *Pseudomonas* sp. в строго анаэробных условиях сопровождается более интенсивной сульфатредукцией, чем в аэробных условиях [725].

В ряде случаев в процессах образования сульфидов участвуют нитратредуцирующие микроорганизмы. Эти бактерии, являясь факультативными анаэробами, способны к восстановлению SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, S^0 с образованием иона S^{-2} . В анаэробной зоне происходят образование непрочных соединений сульфидов железа и других металлов и разрушение контактного с анаэробной зоной участка трубы с образованием каверн на ее поверхности [702].

По данным [726], биопленка на защитных материалах образуется за 14 суток и состоит из аммонифицирующих, денитрифицирующих, углеводородокисляющих и сульфатредуцирующих бактерий, отнесенных к родам *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus* и *Desulfovibrio*. Бактерии, составляющие биопленку на покрытиях, обладают высокой метаболической (денитрифицирующей и

сульфатредуцирующей) активностью и способны повреждать изученные материалы.

Изучение коррозионной активности водопроводной воды при контакте с участками металла, покрытыми слоем оксидов показало [452], что в результате протекания электрохимических процессов происходит восстановление оксидов железа и переход железа в форму растворимого двухвалентного иона. Отмечено стабилизирующее влияние диоксида хлора на этот процесс.

На основании экспериментальных исследований установлен механизм образования марганцевых отложений в водопроводных сооружениях [159].

В работе [214] проанализированы некоторые причины и последствия неудовлетворительного санитарно-технического состояния водопроводных сетей (коррозия, биообрастания как источник повышения эпидемиологической опасности питьевой воды и ухудшения ее химического состава). К числу мер по предотвращению таких явлений авторы относят, в частности, применение новых реагентов для обработки воды и замену хлорирования.

Аккумуляция и гибель модельных микробных «патогенов» были исследованы в естественно выращенных биопленках, сформированных в новых пилотных системах водораспределения хлорированной и УФО-обработанной воды [460]. В течение 38-дневного мониторинга контролировали рост и инактивацию гидрофильных и гидрофобных микросфер (диаметром 1 мкм), бактериофагов *Salmonella* 28В и бактерий *Legionella pneumophila*. Показано, что оба дезинфекционных режима (хлорирование и УФО-обработка) не оказывают существенного влияния на аккумуляцию и гибель изученных микробных моделей.

Согласно данным литературы, диоксид хлора является высокоэффективным средством разрушения, удаления и предотвращения образования биопленок, что обеспечивает оптимальный контроль микробиологических параметров в коммунальных и промышленных системах водоснабжения и охлаждения, особенно там, где имеется большое содержание органических веществ и аммиака.

Сообщается [444], что обработка диоксидом хлора теплообменников является эффективной, а стоки не обладают токсичностью по отношению к гидробионтам.

Диоксид хлора используется для устранения слизи в промывной воде консервных заводов [679]. Эта обработка устраняет все запахи, вызванные хлорированием, и отличается экономией воды в связи с оборотными циклами.

В работе [616] обсуждены результаты применения диоксида хлора для борьбы с биопленками на предприятии; описаны применяемые методы контроля. Представлены данные о замедлении бактериального роста в системах, обработанных диоксидом, а также информация о других случаях положительного эффекта от применения этого универсального окислителя.

Оценка сравнительной эффективности применения хлора (Cl_2) и диоксида хлора (ClO_2) для борьбы с биообрастаниями в теплообменниках представлена в [495]. Изучалось 8 режимов эксплуатации: I - непрерывная обработка Cl_2 (доза Cl_2 0,15 мг/л); II—периодическая подача Cl_2 в течение 1 ч/сут (доза Cl_2 I мг/л); III—периодическая подача Cl_2 4 раза в сутки в течение 15 мин (доза Cl_2 1 мг/л); IV—периодическая обработка Cl_2 по режиму II в комбинации с диспергирующим агентом Naisperse (доза 2-4 мг/л), ввод которого осуществлялся в течение 15 мин. через 15-20 мин после хлорирования; V— обработка ClO_2 по режиму I; VI—подача ClO_2 по режиму II; VII—подача ClO_2 по режиму III; VIII— контрольный - без обработки.

Установлено, что образцы металла, обработанные биоцидами, обрастали значительно меньше, чем контрольный. Снижение эффективности использования Cl_2 отмечалось при переходе от режима I → II → III. Применение ClO_2 в комплексе с диспергирующим агентом не дало каких-либо значительных изменений в количественном составе биообрастаний, хотя и наблюдались некоторые качественные отличия. При работе установки в режимах V— VII получены сравнимые результаты. Результаты свидетельствуют, что ClO_2 является более эффективным биоцидом для борьбы с биообрастаниями, нежели Cl_2 .

В работе [380] установлено, что диоксид хлора является эффективным бактерицидным реагентом в борьбе против биоотложений в водоводах при производстве бумаги. Отмечено, что эффективное практическое применение диоксида хлора требует предварительного определения ряда параметров: природы микроорганизмов, допустимого порога загрязненности воды, типа и расхода воды, степени ее рециркуляции, средства с применяемыми технологическими добавками, требуемой степени обработки, количества и месторасположения точек введения диоксида хлора в систему. Указанные параметры определяются экспериментально в каждом конкретном случае, что позволяет выработать режим применения диоксида хлора. Эксплуатационный опыт показывает, что расход диоксида хлора может составлять 70 - 100 г на 1 т бумаги, при этом эксплуатационные затраты в сравнении с другими реагентами снижаются в 5-8 раз. Затраты на внедрение диоксида хлора в обработку окупаются за 1-2 года.

Наблюдение за качеством воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г.Новополоцка (Республика Беларусь) показали, что после внедрения

диоксида хлора для обеззараживания воды ее мутность в течение первого месяца была выше, чем при обеззараживании хлором, что подтверждает протекание процессов разрушения биопленок и очистки водопроводных труб.

Свойство диоксида хлора устранять биопленки и предупреждать их образование объясняется, с нашей точки зрения, его бактерицидным действием по отношению к сульфатредуцирующим бактериям и бактериостатическим действием хлорит-аниона, препятствующим образованию биопленок.

Таким образом, анализ данных литературы позволяет рассматривать диоксид хлора как высокоэффективное средство устранения и предупреждения образования биопленок, что обеспечивает оптимальный контроль микробиологических параметров в коммунальных и промышленных системах водоснабжения и охлаждения, особенно там, где имеется большое содержание органических веществ и аммиака.

3.6. Гигиеническая оценка обеззараживающего эффекта диоксида хлора на различных стадиях технологического процесса водоподготовки

Исследованы эффективность обеззараживания воды диоксидом хлора на различных стадиях технологического процесса подготовки питьевой воды из поверхностных и подземных источников (табл. 3.8) [134, 135]. Изучены зависимости “доза-время-эффект” процессов обеззараживания. Установлено, что продолжительность и эффективность пролонгированного действия диоксида хлора зависят от уровня микробного загрязнения и введенной дозы диоксида хлора. Остаточные концентрации

хлоритов обуславливают бактериостатическое и пролонгированное действия диоксида хлора.

Проведены санитарно-гигиенические исследования процесса преокисления и постобеззараживания диоксидом хлора природных вод: оз.Ялпуг, Изобильненское водохранилище, р.Ингулец, Кременчугское водохранилище.

Установлено, что дозы диоксида хлора $\leq 0,5$ мг/дм³ на стадии преокисления с последующими стадиями очистки (коагуляция, отстаивание, фильтрация через песчаные фильтры) и постобеззараживания фильтрата обеспечивают эпидемическую безопасность питьевой воды по бактериологическим (ОМЧ, БГКП, сальмонеллы, энтерококки, стафилококки); вирусологическим (ротавирусы, реовирусы, вирусы гепатита А) показателям и отсутствию плесневых грибов и дрожжей.

Показано, что вторичное обеззараживание (введение перед подачей в водораспределительную сеть) водопроводной воды гг.Ильичевск и Южный (Одесская обл.) диоксидом хлора в концентрациях 0,2-0,3 мг/дм³ обеспечивает микробиологическое качество воды по бактериологическим и вирусологическим показателям, благоприятные органолептические свойства. В то же время, в питьевой воде г.Одессы, которая подвергается вторичному обеззараживанию хлором в концентрации до 2

Таблица 3.8

Результаты исследований по гигиенической оценке обеззараживающего эффекта диоксида хлора на различных стадиях технологического процесса водоподготовки

Населенный пункт	Стадия технологического процесса	Микробное загрязнение воды	Рекомендуемые дозы ДХ, мг/дм ³
1	2	3	4
г.Ильичевск, Одесская обл.	Вторичное обеззараживание	Вероятность вирусной и вторичной микробной контаминации	0,1-0,4
г.Южный, Одесская обл.	Вторичное обеззараживание	Вероятность вирусной и вторичной микробной контаминации	0,1-0,4
г.Болград, Одесская обл.	Постобеззараживание воды из оз.Ялпуг	ОМЧ 10^4 - 10^5 КОЕ/см ³	0,3-0,5
г.Алушта, АР Крым	Предокисление воды Изобильненского водохранилища	индекс БГКП 180-3000 КОЕ/дм ³ , ротавирусы	0,3-0,6
г.Новополоцк, Республика Беларусь	Обеззараживание воды из артезианских скважин	индекс БГКП ≤ 1100 КОЕ/дм ³	0,3-0,5

1	2	3	4
г.Желтые Воды, Днепропетровская обл.	Предокисление и постобеззараживание воды из р.Ингулец	индекс БГКП ≥ 10000 ; $t > 15^\circ \text{C}$; индекс БГКП < 500 ; $t < 5^\circ \text{C}$; индекс БГКП $500-10000$; $t = 5-10^\circ \text{C}$	<u>0,5/0,5</u> ; <u>0/0,4-0,5</u> ; <u>0-0,3/0,5</u>
г.Кременчуг, Полтавская обл.	Предокисление и постобеззараживание из Кременчугского водохранилища	<u>КИ > 10000</u> ; $t > 15^\circ \text{C}$; <u>вирусная контаминация</u> ; <u>конц. $\text{Mn}^{2+} > 0,1 \text{ мг/дм}^3$</u> ; индекс БГКП < 500 ; $t < 5^\circ \text{C}$; индекс БГКП $500-10000$; $t = 5-10^\circ \text{C}$	0,6-1,0/0,5; 0,5/0,4-0,5; 0,5-0,6/0,5
г. Севастополь	Предокисление воды р.Черная; Вторичное обеззараживание	<u>КИ=240, ФК, бактерии рода Сальмонелла</u>	0,3-0,5 0,3-0,5
г.Запорожье, ЗАО «Запорожжкокс»	Обеззараживание оборотной воды	индекс БГКП 2×10^6	2/2

мг/дм³, вирусное загрязнение выявляется в 10-30% проб воды [152].

Исследования по гигиенической оценке внедрения диоксида хлора в технологическую схему водоочистки г. Севастополь (АР Крым) показало, что суммарной дозой диоксида хлора, необходимой для предокисления воды р.Черная и вторичного обеззараживания перед подачей воды в водоразводящую сеть, является 0,8 мг/дм³ [157].

Гигиенически обосновано обеззараживание диоксидом хлора подземных вод перед подачей в водораспределительную сеть в г. Новополюцке (Витебская обл. Республика Беларусь). При уровнях микробного загрязнения воды по индексу БГКП ≤ 1100 КОЕ/дм³ вводимая концентрация диоксида хлора, достаточная для обеззараживания воды до гигиенических нормативов, не превышает 0,3 мг/дм³ [136].

В процессе внедрения технологии обеззараживания оборотной воды на ЗАО «Запорожкокс» диоксидом хлора констатирована его высокая эффективность при значительных уровнях бактериального загрязнения (индекс БГКП 2×10^6 КОЕ/дм³), которые позволяют отнести эту воду к категории сточных. Дробное обеззараживание оборотной воды дозами 2 мг/дм³ с интервалом в 8 часов позволило снизить индекс БГКП до уровня ≤ 3 КОЕ/дм³, то есть, по сути, до категории питьевой технической по данному критерию [141, 147].

3.7. Сравнительная характеристика эффективности диоксида хлора и других окислителей

В основе оценки относительной эффективности диоксида хлора находятся исследования эффективности некоторых дезинфектантов для 99%-ной инактивации двух различных популяций микроорганизмов: *E. coli* и

Poliovirus 1 [420]. Установлено, что эффективная инактивация диоксидом хлора Poliovirus 1 при рН 7 более - менее эквивалентна таковой хлором при рН 6 в форме гипохлористой кислоты (HClO); в то же время хлор является более эффективным, чем диоксид хлора, при инактивации *E. coli*. В форме гипохлорит иона (ClO^-) и хлораминов (NHCl_2 , NH_2Cl) хлор является менее эффективным в обоих случаях.

Биоцидная эффективность хлора быстро уменьшается начиная от рН 7, при котором доминирующей формой является HClO , к рН 9, где доминирующая форма - гипохлорит ион (ClO^-). В этом же интервале рН биоцидная эффективность диоксида хлора увеличивается, что иллюстрируется отношением между его концентрацией и временем контакта, необходимым для инактивации Poliovirus 1.

В работе [419] констатировано, что из всех текущих потенциальных альтернатив свободному остаточному хлору, применяемых для дезинфекции питьевой воды (озон, диоксид хлора и хлорамины), озон - самый мощный биоцид. Диоксид хлора по своей эффективности близок к гипохлористой кислоте, но в отличие от свободного остаточного хлора, увеличение его эффективности существенно при увеличении рН воды в диапазоне, при котором обычно дезинфекция применяется. 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.

Сравнительной эффективности альтернативных дезинфектантов воды посвящены обзоры [256, 417], в которых анализируются 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): > диоксид хлора > свободный хлор > озон (табл. 3.9).

Таблица 3.9
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 увеличении рН
Хлор	3	3	2	Эффективность значительно уменьшается при увеличении рН
Хлорамины	4	1	1	Незначительное

Подобное ранжирование представлено также в других работах [4, 262, 351, 535, 674].

Оценка эффективности дезинфектантов [418] 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. 3.10).

Таблица 3.10.

Значение “С×Т” при дезинфекции воды окислителями
[418]

Микро-организмы	Хлор (рН=6-7)	Хлорамин (рН=8-9)	ДХ (рН=6-7)	Озон (рН=6-7)
E. coli	0,034-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
Polio 1	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
Rotavirus	0,01-0,05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
Enterovirus	20**	220**	7**	0,5**
Cysts of G. Lamblia	47-150	2200**	26**	0,5-0,6
Cysts of G. Muris	30-630	1400	7,2-18,5	1,8-2,0
Cripto- sporidium parvum	7200 *	7200	78	5-10*

ВЫВОДЫ:

1. Состояние проблемы микробного загрязнения питьевой воды следует рассматривать прежде всего с точки зрения нерешенности приоритетной задачи ее деконтаминации, как главного условия обеспечения эпидемиологической безопасности.

2. Анализ 60-летнего опыта изучения бактерицидного действия диоксида хлора свидетельствует о его высокой эффективности как обеззараживающего средства питьевой воды по отношению к различным микроорганизмам в широком диапазоне рН. Существенным фактором является то, что в этих рамках находится рН питьевой воды (6-9).

3. Различные точки зрения относительно механизма микробной инактивации до настоящего времени являются гипотетическими, что, частично, объясняется весьма ограниченным числом исследований в этом направлении. Во всяком случае, мы склонны разделить мнение авторов работы [426], в которой акцентируется внимание на мембрано – повреждающем действии молекулы диоксида хлора с последующим нарушением мембранной проводимости и разрушением структур бактериальной клетки. Молекулярные механизмы этого процесса нуждаются в дальнейшем изучении.

4. Предшествующие условия роста оказывают принципиально важное влияние на фенотипические особенности штаммов микроорганизмов различных нативных водных сред, что необходимо учитывать в процессе лабораторных экспериментов по оценке бактерицидного эффекта различных дезинфектантов, в том числе диоксида хлора.

5. Результаты лабораторных исследований бактерицидного и бактериостатического действия диоксида хлора по отношению к мезофильным микроорганизмам свидетельствуют, что этот дезинфектант в дозах $0,1 - 0,45 \text{ мг/дм}^3$ оказывает эффективное обеззараживающее пролонгированное (≥ 48 час) действие при исследованных уровнях микробного загрязнения.

6. Диоксид хлора в дозах $\leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$ является эффективным средством обеззараживания воды на различных стадиях технологического процесса обработки воды поверхностных и подземных водоисточников; в дозе $2,0 \text{ мг/дм}^3$ (по схеме двукратного обеззараживания) позволяет снизить

уровень бактериального загрязнения оборотной воды (аналога сточной) до уровня питьевой (по показателю индекса БГКП).

7. Контаминация вирусами водопроводной воды, как следствие несовершенства существующей технологии обеззараживания (хлорирование), является существенным фактором риска заболеваемости населения острыми кишечными инфекциями. Данные литературы и результаты наших санитарно-вирусологических исследований свидетельствуют о целесообразности применения диоксида хлора как достаточно адекватного вирулицидного, средства.

8. Результаты эпидемиологических исследований взаимосвязи заболеваемости населения вирусным гепатитом А и обеззараживанием питьевой воды диоксидом хлора позволяют прийти к выводу, что применение данной технологии для вторичного обеззараживания водопроводной воды обуславливает тенденцию к снижению заболеваемости данной инфекцией, которая превосходит в 1,8 - 2 раза аналогичный показатель для популяций населенных пунктов, где вода обеззараживается хлором. Следует отметить, что наличие корреляции снижения заболеваемости населения гепатитом А с отсутствием маркеров вируса гепатита в водопроводной воде за последние пять лет является косвенным подтверждением эффективного вирулицидного действия диоксида хлора.

9. Актуальность проблемы загрязнения водоисточников и питьевой воды возбудителями кишечных паразитозов, а также ограниченность (протозооцидное, спороцидное, альгоцидное) и

отсутствие (микоцидное) данных о специфическом биоцидном действии диоксида хлора подчеркивает необходимость проведения соответствующих исследований с учетом зарубежного опыта.

10. Образование биопленок, микробных и водорослевых обрастаний водоразводящих сетей и резервуаров различного назначения представляет собой серьезную гигиеническую и технологическую проблему. Диоксид хлора, как показывает опыт его применения, может рассматриваться как адекватное средство выбора в данной ситуации.

11. Принципиальное преимущество (по сравнению с озоном и хлором) диоксида хлора как средства обеззараживания воды, с нашей точки зрения, состоит в оптимальном соотношении биоцидной эффективности, стабильности и последствий как основополагающих критериев оценки химических дезинфектантов.

РАЗДЕЛ 4. ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОРГАНИЗМ

Все дезинфектанты, в частности окислители, в той или иной мере могут неблагоприятно влиять на здоровье человека путем изменения химической природы органических веществ в воде или в живом организме. Поэтому общая оценка влияния обеззараживания воды на здоровье человека должна учитывать не только микробиологическое качество обработанной воды, но и токсичность обеззараживающих веществ и продуктов их реакций.

По мнению многих авторов, ведущим фактором в механизме действия окислителей является инициация свободнорадикальных процессов. Теория свободных радикалов касается не только оксидантов, содержащих кислород, но и галогенов и физических методов, которые оказывают содействие образованию свободных радикалов. Свободные радикалы взаимодействуют с большинством биохимических компонентов клетки и вызывают изменение и деградацию жизненно важных молекул [102, 131, 229, 402, 491].

Так в одной из последних работ [229] показано, что гипохлорит, образующийся *in vivo* в местах активации фагоцитов, может взаимодействовать не только с третичными, как это было показано авторами ранее, но и с вторичными гидропероксидами жирно-кислотных цепей с образованием свободных О-центрированных радикалов. Именно эти радикалы являются инициаторами свободнорадикальных реакций и могут играть важную роль в развитии ряда патологических состояний.

Со свободными радикалами тесно связан феномен фенотоза – запрограммированной смерти организма (В.П.

Скулачев). Согласно этой гипотезе, инфаркт, инсульт и рак – процессы, тесно связанные с продукцией свободных радикалов, которые по мнению автора, являются биохимическими механизмами реализации фенотипа [19].

К данной проблеме, вероятно, имеет отношение и феномен универсальной системной лабильности мембран различных внутриклеточных структур, что позволяет рассматривать данный эффект как один из наиболее ранних биохимических показателей мембраноповреждающего действия факторов окружающей среды [104].

Открывая этот раздел, мы считаем необходимым процитировать мнение известного специалиста в области токсикологии дезинфектантов R.J. Bull (1998) [310]: "... фундаментальная задача - форма замены дезинфектанта, который должен рассматриваться с учетом доступных данных относительно токсичности «родительского» дезинфицирующего средства, с учетом того, что его побочные продукты не токсичны по крайней мере на том же уровне, что и при хлорировании. Делать иначе - значит получить очень реальный шанс увеличения риска для здоровья от химических компонентов питьевой воды. Мы нуждаемся в серьезном рассмотрении прецедентов, которые мы регулируем для решения вопроса о безопасной практике обработки питьевой воды. Мы должны иметь твердые свидетельства, что изменение водообработки сделано только после того, как ясно, что имеет место действительное усовершенствование качества воды и защита здоровья человека».

Задолго до этого (1982) [308] R.J. Bull в процессе токсикологической оценки веществ, обеззараживающих питьевую воду, и их побочных продуктов обобщил материалы имеющихся исследований по токсикологии хлора и его заменителей (диоксида хлора, хлораминов, иода и др.) при обеззараживании питьевой воды. Результаты

токсикологических опытов на животных, полученных в лаборатории г. Цинциннати (США), при хлорировании большими дозами воды из поверхностных водоисточников, а также обеззараживание ее заменителями хлора, свидетельствуют об очевидности токсикологического воздействия хлорпроизводных на животных и возможность влияния на здоровье человека при хлорировании питьевой воды. Однако, как утверждается в цитируемой работе, степень этого воздействия и связанного с ним риска в настоящее время не поддается оценке. Также, нет оснований пока считать, что заменители хлора менее опасны в санитарно-гигиеническом отношении. Указано, что наследственные генетические изменения (мутагенез) от воздействия обеззараживающих веществ существенно зависят от рН воды.

В другой работе этого же автора [309] (1982), посвященной анализу токсикологических проблем, связанные с обеззараживанием воды, сообщается следующее:

1. Диоксид хлора или некоторые производные его реакции, продуцируемые *in vivo*, обладают антитиреоидной активностью. Этот эффект констатирован у обезьян при концентрации диоксида хлора 100 мг/л и может представлять существенную проблему по отношению к развивающемуся животному при более низких концентрациях.

2. Существенно, что побочный продукт диоксида хлора хлорит инициирует гемолитическую анемию. Хотя, вероятно, для здоровых людей уровни хлорита до 5 мг/л в питьевой воде не являются критическими, некоторый риск правомерен для тех категорий населения, которые включают лиц с исключительной чувствительностью к гемолитическим агентам. Это же касается лиц, которые находятся на лечении или подвергнуты воздействию других

химических соединений, которые оказывают гемолитическое воздействие.

Если принять во внимание, что дезинфекция питьевой воды - желательная цель, следует акцентировать внимание на ответственности относительно минимизации опасности для здоровья, связанной с использованием дезинфицирующих средств. В этом отношении первый шаг должен состоять в оценке того, каковы потенциальные опасности, связанные с каждой альтернативой. Второй шаг рассматривается как попытка к количественной оценке этих опасностей. Наконец, третий шаг в перспективе должен представлять собой решения, находящиеся в сложной плоскости общественного восприятия относительной серьезности конкурирующих опасностей и экономических критериев. Следует констатировать, что мы, еще не сделав до конца первый из этих шагов, только в отдельных случаях делаем успехи на втором. Очевидно, преждевременно рассматривать полное решение данной проблемы, которое будет реализовано на третьем уровне - принятия регулирующего решения.

Токсиколого-гигиеническая оценка воздействия остаточных количеств дезинфектантов питьевой воды (хлора и диоксида хлора) и побочных продуктов обеззараживания на организм теплокровных подопытных животных показала следующее [335]. Помимо тригалогенметанов, обнаружено большое число побочных продуктов хлорирования, токсикологическая значимость которых не установлена. Многие из идентифицированных побочных продуктов обеззараживания воды хлором обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. Хлорорганические соединения обнаружены в пищевом тракте подопытных животных. Однако считать хлор преимущественным источником образования канцерогенов в питьевой воде не представляется достаточно обоснованным.

При обеззараживании воды диоксидом хлора дозой 15 мг/л при дефиците кальция отмечены отрицательное воздействия на сердечно-сосудистую систему, а также нарушение обмена веществ в щитовидной железе с образованием иодоорганических соединений в тканях.

Исследования токсичности диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов), если их сравнивать с аналогичными для хлора и озона, относительно немногочисленны. Их можно условно разделить на три группы:

1. Исследование токсикологических порогов воздействия на организм лабораторных животных как обоснование возможной экстраполяции на человека, потребляющего питьевую воду, обработанную диоксидом хлора.

2. Проведение субхронических и хронических экспериментов на лабораторных животных как базиса для разработки нормативов диоксида хлора, хлоритов, хлоратов в питьевой воде.

3. Изучение токсичности на добровольцах и эпидемиологические исследования популяций лиц, потребляющих обработанную диоксидом хлора воду, как попытка максимально приближенной оценки влияния данных веществ на организм человека.

В семидесятых и восьмидесятых годах проведено значительное число исследований токсичности диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, результаты которых в определенной степени сформировали точку зрения на потенциальную опасность этих химических соединений. Несмотря на то, что эти исследования действительно показали токсические последствия этих химических соединений, многие из них не были проведены согласно требований Good Laboratory Practice (GLP). Это

значительно ограничивает их использование для оценки риска и разработки праворегулирующих документов.

Акцентирование на действии диоксида хлора, хлорита и хлората связано с окисляющим воздействием на эритроциты у лабораторных животных: при высоких дозах возможна инициация гемолитической анемии и метгемоглобинемии, что объясняет снижение способности эритроцитов к переносу кислорода. Известно также о других последствиях, например воздействии диоксида хлора на щитовидную железу, а диоксида хлора и хлорита на генеративную функцию.

Начиная с 1990г. проведена серия токсикологических исследований с целью получения данных для праворегулирующих учреждений (ВОЗ, Агенства охраны окружающей среды США /EPA USA/) относительно влияния диоксида хлора, хлорита и хлората на организм человека [655, 686. 687].

Диоксид хлора.

Акцентирование на действии диоксида хлора связано с незначительными гематологическими последствиями. Однако, большое количество других исследований не представили никаких значительных доводов о гематологических последствиях у крыс, мышей и обезьян [284, 343, 523].

В первой из известных нам работ [397] (1949) по изучению токсикологической значимости диоксида хлора сообщается о результатах хронического эксперимента на крысах: потребление 100 мг/л диоксида хлора в питьевой воде (эквивалент 12.5 и 13.4 мг/кг/день для мужчин и женщин соответственно) уменьшило среднюю продолжительность жизни крыс от 85 до 58 недель. Следует отметить констатированное автором отсутствие в органах экспериментальных животных какие-либо отчетливых гистопатологических изменений.

Согласно [401] (1955) в результате хронического эксперимента на животных, получавших в течение 2 лет воду, содержащую 10 мг/л диоксида хлора, не удалось отметить каких-либо изменений в их состоянии по сравнению с контролем, за исключением несколько большей смертности первых, причина которой не установлена.

Токсикологические исследования, проведенные сотрудниками Института гигиены в Праге [529] (1963) показали следующее. В острых опытах на крысах установлены верхние параметры токсичности диоксида хлора (DI_{50} 140 мг/кг). В специальных опытах с применением летальных и сублетальных доз хлорита натрия ($NaOCl_2$), растворы которого вводили животным внутрибрюшинно, зарегистрировано значительное содержание в крови метгемоглобина (при дозе 300 мг/кг — 53%). В подостром эксперименте, продолжавшемся 40 дней, животным давали воду, содержащую фенол в различных концентрациях и обработанную диоксидом хлора (в дозах от 1,75 до 5 мг/л) и хлором (в дозах от 1,75 до 10-15 мг/л). Остаточные концентрации хлора и диоксида хлора не превышали при этом 0,2 мг/л. Ни в одном из этих тестов не удалось обнаружить различий между опытными и контрольными животными. Однако, основываясь на данных острого опыта, авторами был сделан вывод, что диоксид хлора не может быть рекомендован в обычных условиях для обеззараживания воды и использовать его можно лишь как аварийное средство в тех случаях, когда нельзя обеспечить достаточной очистки воды от фенола. На основе расчетных данных авторами были рекомендованы остаточные концентрации диоксида хлора в питьевой воде на уровне 0,01-0,03 мг/л.

Условность использованного авторами приема вызывает вполне обоснованные сомнения в столь низком

уровне предложенного норматива и, как показывает анализ результатов более поздних исследований, эти сомнения небеспочвенны.

Хрестоматийной отечественной работой по изучению токсичности диоксида хлора является исследование Фридлянда С. А. и Кагана Г. З. (1971) [221].

Авторы начали свои исследования с установления пороговых концентраций диоксида хлора по влиянию на органолептические свойства воды. В серии «закрытых» опытов, где каждый испытатель должен был обнаружить опытную пробу среди четырех контрольных, устанавливали пороговые концентрации диоксида хлора по их влиянию на запах и привкус воды. В качестве пороговой была принята концентрация диоксида хлора, придающая воде запах интенсивностью 1-2 балла и обнаруживаемая в 50 % случаев.

Установлено, что пороговая концентрация диоксида хлора по влиянию на запах воды находится на уровне 0,45-0,40 мг/л. Привкус интенсивностью 1-2 балла обнаруживался при более высоких концентрациях этого соединения в воде.

В специальных опытах исследовали местное действие диоксида хлора. По аналогии с изучением действия хлора устанавливали степень поглощения диоксида хлора в ротовой полости и желудочном содержимом, кроме того, выясняли возможность его раздражающего действия на слизистые оболочки пищеварительного тракта. Поглощение диоксида хлора в ротовой полости определяли путем ополаскивания полости рта испытуемых водой, содержащей диоксид хлора, в заданных концентрациях и последующего определения в смывах остаточных концентраций этого соединения йодометрическим методом. Было установлено, что в среднем в ротовой полости связывается не более 30 % первоначальной

концентрации диоксида хлора в воде. Таким образом, выявлена возможность поступления в желудок диоксида хлора с питьевой водой.

Для определения степени поглощения диоксида хлора в желудочном содержимом использовали имеющиеся в продаже натуральный желудочный сок и профильтрованный, полученный от больных, находящихся на излечении в лечебном учреждении. Оказалось, что процесс инактивации диоксида хлора в желудочном соке был весьма значительный. Практически за первые 5 мин. связывалось до 93 % введенной дозы. В последующие интервалы времени интенсивность процесса поглощения диоксида хлора снижалась, однако после 30 минут при всех испытанных концентрациях оставались следы этого соединения, находящиеся на грани аналитического нуля.

Высокая потенциальная способность связывания диоксида хлора в пищеварительном тракте косвенным образом свидетельствует об отсутствии возможности резорбтивного действия этого соединения на организм.

При изучении местного действия диоксида хлора на слизистую оболочку полости рта в результате проведенных 50 опытов было показано, что существенное повышение содержания лейкоцитов в смывах из полости рта по сравнению с фоновыми данными имело место при применении в опытах воды, содержащей диоксид хлора в концентрациях 10 мг/л; при концентрации 1 мг/л отмечалась та же тенденция. При дальнейшем снижении концентрации диоксида хлора до 0,5 мг/л количество лейкоцитов в смывах из полости рта колебалось в пределах физиологического фона.

Действие диоксида хлора на функциональное состояние слизистой оболочки желудка устанавливали при помощи одного из методов, применяемых в клинической практике,

а именно по определению переваривающей способности желудка к свертыванию молока.

В норме ферментативная активность пепсина сохраняется при разведении в 160 раз. В используемом авторами желудочном соке свертывание молока наблюдалось при разведении в 80 раз.

При обработке желудочного сока диоксидом хлора ферментативная активность пепсина снижалась в соответствии с использованной дозой. Как свидетельствуют полученные данные, только при дозах 0,1 и 0,05 мг на 10 мл желудочного сока свертывание молока определялось при тех же разведениях, что и в контрольных пробах. Авторы отмечают, что результаты опытов *in vitro* нельзя безоговорочно переносить на условия обычного питьевого режима человека с использованием воды, содержащей небольшие концентрации диоксида хлора, при которых трудно ожидать сколько-нибудь выраженного его влияния на переваривающую функцию желудка. В то же время результаты этих опытов определили необходимость в проведении прямого опыта для выяснения возможности резорбтивного действия диоксида хлора на организм.

В связи с этим был проведен хронический токсикологический эксперимент на 30 лабораторных крысах. Животные были распределены на 3 группы: одну контрольную и 2 опытные. Животные опытных групп получали в течение 6 месяцев диоксид хлора в дозах 0,5 и 5 мг на 1 кг веса, влияние которого на организм животных устанавливали по динамическому наблюдению за приростом веса тела, картине периферической крови, активности оксидазных ферментов (каталазы и церуллоплазмина), фагоцитарной активности лейкоцитов. Посмертно были определены весовые коэффициенты внутренних органов и содержание в них витамина С. Анализ результатов исследования не позволил обнаружить

изменений ни по одному из тестов, которые можно было объяснить воздействием диоксида хлора. Колебания в составе форменных элементов периферической крови, понижение или повышение фагоцитарной активности лейкоцитов в отдельные месяцы наблюдений имели место как в опытных, так и контрольных группах животных. Можно было лишь отметить стойкую тенденцию в уменьшении прироста веса в группе животных, получавших наибольшую из испытанных доз диоксида хлора - 5 мг на 1 кг веса.

При патогистологическом исследовании тканей внутренних органов у отдельных животных как опытных, так и контрольной групп обнаружено умеренное расширение сосудов слизистой и подслизистой оболочки пищевода и желудка. Общая структура печени была сохранена, гепатоциты обычного вида, в отдельных случаях отмечалось умеренное полнокровие центральных и междолевых вен.

Таким образом, и патогистологические исследования не дали оснований для суждения о воздействии диоксида хлора на организм подопытных животных.

Обобщая результаты хронического опыта, авторы заключают, что диоксид хлора, даже в больших концентрациях - 0,5 и 5 мг/кг (или 10 и 100 мг/л) не обладает выраженным токсическим резорбтивным действием на организм.

Результаты проведенного исследования позволили сделать следующие научно-практические выводы:

1. Для предупреждения ухудшения органолептических свойств воды при обеззараживании диоксидом хлора остаточные концентрации реагента не должны превышать 0,4-0,5 мг/л.

2. Концентрация диоксида хлора в питьевой воде, допустимая по органолептическому показателю, меньше в

10 и более раз безвредных концентраций, установленных в токсикологических исследованиях.

3. Существующие в литературе указания о необходимости ограничения использования диоксида хлора для обработки питьевой воды в силу опасности для здоровья населения не имеют оснований.

В субхронических экспериментах по изучению токсичности крысы обоего пола получали различные дозы (25, 50, 100, 200, 250 мг/л) хлора, монохлорамина и диоксида хлора в потребляемой питьевой воде в течение 90 последовательных дней [343]. Ни одно из дезинфицирующих средств не являлось причиной преждевременной смерти при любой из используемых концентраций. Самая высокая доза хлора (250 мг/л), как установлено, не обладала никаким заметным неблагоприятным уровнем эффекта. При 200 мг/л монохлорамина (самый низкий зарегистрированный неблагоприятный уровень эффекта) установлено уменьшение веса тела и органов у крыс обоих полов, незначительное уменьшение числа эритроцитов и кальция сыворотки у самцов. Диоксид хлора инициировал связанное с дозировкой уменьшение веса тела и органов при концентрациях 25 мг/л, но его самым существенным токсичным эффектом была индукция, при всех концентрациях, воспаления слизистой носовой полости.

Три самых высоких дозы диоксида хлора (100, 200, 250 мг/л), используемых в этом 90-дневном эксперименте, вызывали дозозависимые уменьшения потребления воды (для обоих полов) и пищи в самой высокой дозе для самцов. Уменьшенное потребление воды, по мнению авторов, наиболее вероятно вызвано повышенной вкусовой толерантностью. Однако, уменьшенное потребление пищи может быть показательно из-за вызванной дезинфицирующим средством системной токсичности. При

этом, констатировано уменьшение веса у самцов и самок (10 % и 26 % соответственно) при потреблении воды, содержащей диоксид хлора в концентрации 200 мг/л. Показано связанное с дозировкой сокращение абсолютных и относительных веса печени обоих полов и веса селезенки у самок. Хотя гематологические и клинические параметры не показали никаких связанных с дозировкой эффектов, изменения некоторых ферментов (АСТ, ЛДГ) у самцов позволяют предположить токсическое действие на печень.

Гистопатологические исследования позволили идентифицировать изменения назальной слизистой у животных обоих полов. Констатирована гиперплазия клеток при дозах 100 и 200 мг/л у самок и при всех дозах диоксида хлора у самцов. Подострое воспаление слизистой носа было значительно выражено у самцов при 25 мг/л и у обоих полов при более высоких концентрациях диоксида хлора.

Взаимосвязь этих гистопатологических результатов с пероральным путем поступления диоксида хлора не установлена. По мнению авторов, носовые повреждения происходили, по-видимому, из-за ингаляции паров диоксида хлора или от отравления парами после питья. Маловероятность такого предположения очевидна, так как из питьевой воды в воздух не выделяется такое количество диоксида хлора [477]. За отсутствием минимального количественного уровня воздействия ингаляции диоксида хлора, связанного с питьевой водой, интерпретация этого изучения позволила установить пероральный LOAEL 25 мг/L (1,9 мг/кг/день) [343].

Из этой работы авторы делают три, несомненно важных, научно-практических вывода:

1. Фактическая концентрация дезинфицирующего средства, необходимого для обеззараживания потребляемой воды, зависит от его эффективности как

биоцида. Таким образом, диоксид хлора как более сильный дезинфектант можно использовать при более низкой концентрации, чем некоторые менее эффективные агенты (хлор, хлорамин).

2. Исследование токсичности дезинфицирующего средства должно обязательно учитывать токсичность побочных продуктов, образующихся в результате реакции с экзогенными природными соединениями (например, гуминовыми кислотами).

3. Относительная токсичность - не единственный фактор, который может влиять на выбор дезинфицирующего средства питьевой воды.

Первыми установленными токсикологическими эффектами диоксида хлора были изменения системы гемопоеза [244, 339]. Установлено формирование гемолитической анемии как результат окислительного повреждения мембраны эритроцитов [413]. Способность диоксида хлора окислять гемоглобин до метгемоглобина с индукцией гемолитической анемии изучена в ряде работ [244, 245, 339, 340]. В этих исследованиях мышей и крыс поили питьевой водой, содержащей 1-1 000 мг/л диоксида хлора в течение длительного времени (до одного года). Эти эксперименты закончились дозами приблизительно 0,1-10 мг/кг/день для крыс и 0,18-18 мг/кг/день для мышей (1-100 мг/л), что сопоставимо с дозами, используемыми в цитируемой выше работе [343].

Самый стойкий токсикологический эффект, установленный в этих экспериментах, был связан с увеличением активности каталазы эритроцитов крови у крыс, потреблявших воду с концентрацией диоксида хлора 100 мг /л, и у мышей - 10 и 100 мг/л. Точно также увеличенные показатели изменений эритроцитов наблюдали у крыс после четырех месяцев воздействия, но тенденция к изменению осмотической резистентности

эритроцитов, ведущей к гемолизу, развивалась у крыс после воздействия диоксида хлора в концентрации 1-10 мг/л в течение девяти месяцев.

Напротив, в работе [521] констатировано, что у мышей, получавших питьевую воду с диоксидом хлора в дозе 18 мг/кг/день в течение 30 дней, отсутствовали какие-либо сдвиги в гематологических параметрах, включая активность глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы, число эритроцитов, ретикулоцитов, величины гематокрита, гемоглобина и осмотической резистентности эритроцитов. Помимо этого, диоксид хлора не производил существенные изменения в приеме воды и пищи.

Исследования влияния диоксида хлора на функцию щитовидной железы обезьян (зеленых африканских мартышек), проведенные в секторе токсикологии и микробиологии исследовательской лаборатории оценки здоровья ЕРА США (г. Цинцинатти) [284], показали следующее (табл. 4.1). В этих экспериментах доза диоксида хлора была увеличена пошаговым способом, что позволило рассматривать каждое животное как собственный контроль и в начале эксперимента перед воздействием и в конце 8-недельного периода восстановления после окончания эксперимента. Установлено, что 4-недельное воздействие диоксида хлора в дозе 30 мг/л (эквивалент 3,5 мг/кг/день) не оказывало существенного влияния на уровень тироксина сыворотки крови. Однако, в течение 1 недели после увеличения дозы до 100 мг/л (эквивалент 9,5 мг/кг/день), уровни тироксина сыворотки упали. После 4 недель такого воздействия

Таблица 4.1

Влияние диоксида хлора и его производных и монохлорамина на уровень тироксина у приматов [284]

Дезинфектант или производное	Концентрация в питьевой воде мг/л (недели обработки)					
	0	30 (4)	100 (1)	100 (4)	400 (6)	0 (8) ‡
ClO ₂	4,7†	4,9	4,4	3,5		5,3
ClO ₂ -	5,0				4,4	5,3
ClO ₃ -	5,3				5,7	
NH ₂ Cl	5,3			5,8		

†-уровень тироксина сыворотки (T₄) в мкг/мл

‡8-я неделя восстановления

уровни тироксина снижались, составляя менее 75 % начальных величин. Спустя 9 недель после окончания эксперимента уровни тироксина сыворотки восстановились до первоначальных значений. Доза диоксида хлора 400 мг/л (эквивалент 25,6 мг/кг/день) в течение 6 недель воздействия уменьшила уровни тироксина сыворотки только на 12 %, а эквивалентные уровни воздействия хлорита фактически незначительно увеличили уровни тироксина сыворотки.

Действие диоксида хлора на щитовидную железу изучалось также в некоторых других исследованиях. Констатировано значительное снижение уровня гормонов щитовидной железы у крыс и обезьян, потреблявших питьевую воду, которая содержала диоксид хлора в различных концентрациях [410, 551]. Исходя из снижения содержания тироксина в организме лабораторных животных, установлены минимальный уровень наблюдаемого отрицательного воздействия (LOAEL) на уровне 10 мг/кг/день и отсутствие наблюдаемого

отрицательного воздействия (NOAEL) на уровне 3 мг/кг/день.

Однако, существуют определенные трудности в интерпретации таких данных. Например, в исследовании на крысах [551], несмотря на незначительное снижение содержания тироксина, отмечен рост содержания трийодтиронина. Это указывает на то, что констатированное снижение уровня тироксина не имеет существенного физиологического и токсикологического значения. Учитывая, что в аналогичных исследованиях [284, 410] не определяли уровни трийодтиронина, это затрудняет истинную оценку снижения содержания тироксина [477].

Сообщается [335], что диоксид хлора, возможно, изменяет метаболизм иода, что вызывает формирование йодированной органики в организме. Токсикологическое значение этого явления нуждается в изучении, результаты которого могут объяснить отмеченный выше анти tireоидный эффект диоксида хлора.

Исследования, оценивающие последствия для развития и рождаемости, свидетельствуют о снижении числа зачатий и живых плодов у самок крыс под воздействием диоксида хлора в количестве 10 мг/кг/день в питьевой воде перед овуляцией и во время беременности [637]. Показана задержка в развитии нервной системы и активности движения у молодых крыс, матери которых были подвергнуты в поздних стадиях беременности воздействию воды, обеззараженной диоксидом хлора [551, 640, 650]. Основываясь на исследованиях у крыс [551], US EPA интерпретировало оценку риска для диоксида хлора следующим образом: LOAEL как 14 мг/кг/день и NOAEL как 3 мг/кг/день. Однако, очевидными являются трудности оценки качества этих исследований. Во-первых, активность движения молодых крыс несоизмеримо индивидуальна, как

того требует нынешняя процедура исследований; во-вторых, результаты фиксировались только в определённые дни, что снижало их значение; в-третьих, не были проведены исследования других параметров внутриутробного развития, которые обычно исследуются при идентификации нейротоксичности.

Сообщается о сперматоцидном эффекте диоксида хлора у мышей, подвергнутых воздействию в дозе 16 мг/кг/день [508].

Отдельные экспериментальные работы показывают, что потребление белыми голубями - самцами питьевой воды, содержащей диоксид хлора в концентрации 15 мг/л в сочетании с диетой, высоко насыщенной липидами и кальцием, сопровождалось расширением аортальных клапанов, повышением уровня холестерина и увеличением размера тромбоцитов. Это, по мнению авторов, может повышать риск сердечно-сосудистых заболеваний [572]. Здесь следует отметить, что риск ошибочной экстраполяции таких данных на человека достаточно высок.

Результаты экспериментальных исследований биохимических превращений диоксида хлора и его метаболитов [636] в контексте изучения их влияния на образование хлороформа и его влияние на организм крыс показывают следующее. Разные группы крыс поили водой, содержащей диоксид хлора в концентрациях 0; 10; 100 мг/л; хлорит и хлорат в концентрациях 1 и 10 мг/л. Результаты определений содержания хлороформа в крови крыс, проведенные через 2, 10 и 12 месяцев показали, что уровень этого соединения снизился во всех группах подопытных животных. Вместе с тем, значимого снижения содержания хлороформа в печени, почках, селезенке обнаружено не было.

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) [260].

Авторы работы [269] сравнивали токсичность воды с начальным содержанием общего органического углерода 21 мг/дм^3 после обработки озоном, хлором и диоксидом хлора. Воду окисляли высокими дозами хлора и диоксида хлора (21 мг/дм^3) так, чтобы получить остаточную концентрацию $0,2 \text{ мг/дм}^3$ после 60 часов контакта. Озон применяли в дозе 10 мг/дм^3 . Полученные методом адсорбции на смоле экстракты показали, что хлорированная вода высокотоксична. В то же время, не выявлено никакой токсичности в воде, которая обработана диоксидом хлора или озоном. Наблюдалась незначительная мутагенность при совместном использовании хлора с диоксидом хлора в концентрациях $10,5 \text{ мг/дм}^3$. Эквивалентно равные показатели мутагенности, которые получили при хлорировании воды, обнаружили при обработке одновременно озоном и хлором в концентрациях соответственно 10 и 21 мг/дм^3 . В этом случае мутагенность снижалась только при повышении концентрации озона до $33,2 \text{ мг/дм}^3$.

В работе [107] отмечены снижения СМА воды, которая обработана озоном, но другие дезинфектанты (хлорамин, диоксид хлора, перекись водорода) не обнаружили существенного влияния на СМА воды. После хлорирования СМА воды возрастает пропорционально дозе хлора.

Мутагенный потенциал диоксида хлора, хлорита и хлората был оценен в экспериментах на мышах [508] в течение пяти последовательных дней. Констатировано отсутствие мутагенной активности всех соединений.

Изучение мутагенной активности, обусловленной побочными продуктами, при обеззараживании воды хлором, диоксидом хлора, озоном и УФ-облучением [698]

показало следующее. Речная вода рр. Рейн и Маас подавалась в реакционный бак (РБ), в который вводились озон, хлор или диоксид хлора. Перед подачей указанных реагентов осуществлялось регулирование значения рН воды дозированием в нее HCl или NaOH. Время пребывания воды в РБ составляло ориентировочно 15 минут. Показано, что увеличение мутагенного действия после обработки воды диоксидом хлора подобно тому, если воду обработать хлором.

С нашей точки зрения, данные исследования проведены некорректно по следующим причинам: 1) хлор, диоксид хлора, озон и УФ-облучение являются разнородными дезагентами, поэтому проводить их исследование на одной экспериментальной установке неправомерно; 2) рН оказывает принципиально важное влияние на реакционную способность дезинфектантов – окислителей, однако его регулирование в экспериментальных условиях должно быть соотнесено с реальными особенностями эксплуатации соответствующего оборудования; 3) экспозиция обработки (ориентировочно 15 минут) также далека от реальности, так как в обычных условиях эксплуатации водопроводных сооружений потребитель через 15 минут после обработки воду для питья не употребляет; 4) сходство увеличения мутагенной активности воды после обработки диоксидом хлора и хлором представляется спорным.

Столь же спорные результаты исследований мутагенности питьевой воды после обеззараживания диоксидом хлора представлены в работе [556].

Исследования мутагенности показали отрицательный результат для диоксида хлора, а исследования длительного питья такой воды не констатировали канцерогенности у лабораторных животных [686]. US EPA отнесло диоксид хлора к категории веществ, которые «не классифицируется с точки зрения канцерогенности у человека».

Хлорит

Как установлено, хлорит является более сильным соединением, по сравнению с диоксидом хлора и хлоратом, по степени воздействия на организм некоторых видов теплокровных животных [340].

Главным токсикологическим эффектом хлорита, наступающим после кратковременной экспозиции, является гемолиз эритроцитов. Отмечено это у нескольких видов животных, в том числе у крыс, кошек, обезьян *in vivo*, а также у человека *in vitro* [244, 246, 409, 413, 414, 523]. Такой эффект, как показывает анализ многочисленных исследований, в значительно большей степени присущ хлориту, чем хлорату [377].

Это подтверждается результатами двух 90-дневных субхронических экспериментов на крысах [409, 413].

В первом из них [413] крысам давали питьевую воду, содержащую хлорит в концентрациях 0, 10, 50, 100, 250 и 500 мг/л (что равноценно 0, 1, 5, 10, 25 и 50 мг/кг веса тела). У крыс, подвергнутых воздействию дозой 100 мг/л хлорита, констатировано снижение количества эритроцитов, гемоглобина и гематокрита через 30 и 60 дней. Однако, через 90 дней эти параметры возвращались до уровня, близкого к норме. Это, по-видимому, означает, что имела место «окислительная адаптация» к воздействию хлорита. Поскольку и доза 50 мг/л приводила к стабильному снижению содержания глутатиона в эритроцитах, это определило NOAEL на уровне 10 мг/л (или 1 мг/кг веса тела) [517]. Результаты этих исследований ВОЗ использовала как основание для рекомендации содержания хлорита в питьевой воде (1993 г.).

Результаты последующих 90-дневных экспериментов на крысах подтвердили данные предыдущих исследований о превалировании изменений системы гемопоеза [409]. Изучены дозы 0, 10, 25 и 80 мг хлорита натрия/кг веса

тела/день, что эквивалентно 7,4; 18,6 и 59,7 иона хлорита/кг/день. Исследовали общий и химический состав крови и мочи, уровень глутатиона в эритроцитах не определяли. При дозе 80 мг/кг/день констатировали несколько случаев падежа животных с преморбидными морфологическими изменениями в эритроцитах. Среднее количество эритроцитов снизилось у крыс обоего пола, а у нескольких животных отмечено нарушение гемопоэза в селезёнке. У самцов снизился уровень гематокрита и гемоглобина; повысился уровень метгемоглобина. По результатам этих исследований определён LOAEL на уровне 25 мг/кг/день (эквивалентно 18,6мг хлорита/кг/день) и NOAEL на уровне 10 мг/кг/день (эквивалентно 7,4 мг хлорита/кг/день). Следует отметить, что величина NOAEL в данном исследовании в 7,4 раза выше, чем полученная в предыдущем [413], что, вероятно, объясняется взаимосвязью данного показателя со снижением содержания глутатиона в эритроцитах.

Следует констатировать отсутствие ясности относительно большей восприимчивости организма человека к воздействию хлорита на эритроциты, чем аналогичное влияние на экспериментальных животных. Полученные результаты следует отнести к противоречивым: хотя кровь крыс была более чувствительна, чем человеческая, при меньшем уровне хлорита, при его высоком содержании человеческая кровь оказывалась более чувствительна к окисляющему повреждению.

Иным токсикологическим аспектом является определение влияния хлорита на развитие плода. US EPA [655] опиралось в своей оценке риска для хлорита в питьевой воде на отдалённые последствия [517]. В этом исследовании показаны последствия для развития нервной системы на основе снижения двигательной активности у

молодых крыс при дозе хлорита 3 и 6 мг/кг/день. Однако, существует упущение в организации исследования, состоящее в том, что животные не были оценены индивидуально и не измерялись многие параметры, типично контролируемые в исследованиях развития нейротоксичности. С этой точки зрения, единичность случая, связанного с изменением активности движения, так же как при отсутствии иных отрицательных последствий, не позволяет трактовать этот результат как только токсическое воздействие.

В ответ на опасение US EPA относительно нейротоксичности хлорита у молодых животных, проведено двухэтапное исследование развития нейротоксичности и влияния на репродуктивную функцию [354]. Это исследование оценивало одновременно последствия для рождаемости и параметры развития нервной системы. Хлорит натрия вводили непрерывно двум поколениям крыс в дозах 0, 35, 70 и 300 мг/л в питьевой воде. Оценка включала стандартные параметры репродукции и показатели рождаемости, исследования спермы, эстрогенный цикл, параметры развития нейротоксичности (функциональные наблюдения, активность движения, плавание по лабиринту), гематологические параметры, анализ гормонов щитовидной железы в сыворотке крови, гистологию репродуктивных органов и нервных тканей. Установлено, что введение хлорита натрия обусловило уменьшение потребления воды и пищи во всех группах, снижение веса тела в группах для доз 70 и 300 мг/л. Не найдено доказательств репродуктивной токсичности. Не наступили значительные изменения в эмбриональном развитии. В группах для доз 300 мг/л отмечена незначительная анемия, уровень гормона щитовидной железы не изменился. Очень ограниченные и единичные изменения в нервной системе имели

сомнительное нейротоксическое действие. При обработке результатов этих исследований доза 300 мг/л принята за уровень отсутствия наблюдаемого воздействия (NOEL), если речь идёт о последствиях для рождаемости и гормона щитовидной железы. За уровень отсутствия наблюдаемого вредного воздействия (NOAEL) по гематологическим показателям и параметрам нейротоксичности признано соответственно 70 и 300 мг/л. Результаты свидетельствуют о незначительном влиянии на рождаемость или параметры рождаемости и нейротоксичности.

Исследование влияние хлорита на рост - весовые параметры самок мышей, которые были отняты от матерей, то есть не питались материнским молоком, показало уменьшение скорости роста, снижение роста и веса животных [522].

В другом исследовании [338], когда самки крыс на протяжении 8-15 дней беременности потребляли воду с экстремальными концентрациями хлорита (5 000-10 000 мг/л), установлено увеличение частоты мертворождения и эмбриональной резорбции. Этот эффект авторы объясняют кислородным голоданием, вызванным гемолитическими эффектами хлорита, а не прямым воздействием на пренатальное развитие плода.

Сообщается о сперматоцидном эффекте хлорита, когда крыс-самцов поили питьевой воде, содержащей 100 или 500 мг/л этого соединения [317]. В другом исследовании обнаружено отклонение в качестве и количестве спермы мышей, подвергнутых воздействию хлорита в дозе 40 мг/кг/день [508].

В уже цитируемой работе [523] установлено наличие гематологических эффектов (уменьшение числа эритроцитов, гемоглобина), связанных с наличием хлорита. Показатель NOAEL, установленный в этом эксперименте, составляет 100 мг/л.

В сообщении о современных результатах изучения токсикологии хлоритов [407] представлены токсикологические профили 3 исследований различных соотношений диоксид хлора/хлорит. Первый - изучение токсичности в подострых опытах на крысах, получавших в течение 90 дней хлорит натрия. Результаты показали, что первым был установлен токсикологический эффект на показатели крови. Во втором исследовании на кроликах изучали тератологический эффект для определения влияния на развивающийся плод (кролики получали хлорит натрия с питьевой водой в период беременности). Полученные данные не выявили пороков развития или дефектов у новорожденных, которые могли бы быть следствием действия испытанного реагента, даже при введении его в концентрациях, близких к токсичным для матери. В третьей серии исследовали влияние на репродуктивную функцию и развитие нервной системы у 2-х поколений, результаты которого вызывают беспокойство относительно констатированной нейро-токсичности у молодых животных. Животные-родители в этой серии исследований получали препарат в течение 6-8 недель. Оценки влияния на развитие нервной системы проведены на F1 поколении, которое подвергалось действию испытуемого реагента в утробе матери, через молоко (лактацию) и затем в течение всей жизни. Полученная новая информация относительно развития и влияния на нервную систему у второго поколения, как и предварительные результаты, должны быть тщательно проанализированы.

Обобщение результатов изучения влияния хлорита натрия на организм теплокровных животных в хроническом санитарно-токсикологическом эксперименте [158] позволило авторам установить основные гигиенические параметры хлорита натрия (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Основные гигиенические параметры хлорита натрия

Признак вредности	Характер проявления	Концентрация, мг/л
Органолептический	Порог восприятия	Не влияет
Общесанитарный	Порог	0,01
Санитарно-токсикологический	Максимально недействующая	0,2

Эти исследования легли в основу соответствующих нормативных документов, регламентирующих ПДК для хлорита натрия (0,2 мг/л) [163, 189]. Данный норматив совпадает с рекомендованным ВОЗ для хлорита [182], что отражено в известном справочном издании [219, 220].

Гигиеническое изучение [240] токсичности продуктов трансформации ядохимикатов в процессе хлорирования воды диоксидом хлора, газообразным хлором и хлорамином дозами по остаточному хлору 0,3 - 1,2 мг/л в острых опытах и подостром эксперименте показало образование более токсичных, чем исходные вещества, продуктов. Например, трансформация хлорорганических соединений (ХОС) после обработки их газообразным хлором и диоксидом хлора сопровождалась повышением их токсичности. В этом случае LD_{50} для продуктов трансформации гептахлора снизилась со 130-160 до 115-135 мг/кг. Характерно, что препараты, отличающиеся низкой окислительной способностью (хлорамин), не вызывали деструкцию ХОС и образование токсичных продуктов.

Исследования канцерогенности хлорита в дозе 100 мг/кг путем аппликации (дважды еженедельно) к бритым задним частям мышей линии Sencar в течение 51 недели показало отсутствие канцерогенного эффекта хлорита в отличие от диметилбензантрацена (DMBA), который при дозе 20

ммоль за тот же период времени инициировал развитие опухоли кожи [453].

Результаты исследований развития кроликов позволили сделать заключение об отсутствии тератогенного эффекта хлорита натрия [408]. Исследования мутагенности [454, 693] продемонстрировали, что хлорит натрия является веществом, не обладающим генотоксичностью. Длительное потребление питьевой воды, содержащей различные концентрации хлорита натрия, показало отсутствие канцерогенности у лабораторных животных. Полученные данные представлены в оценке ВОЗ от 1996 года [687]. В 1991 г. Международное Агентство Исследований Рака (IARC) пришло к выводу о «недостаточных доводах канцерогенности хлорита натрия у лабораторных животных». US EPA определило хлорит как «не классифицирующийся с точки зрения канцерогенности у человека».

Хлорат.

При гигиенической оценке хлората натрия установлено, что он влияет на органолептические свойства воды, сообщая ей горько-соленый привкус. Концентрация хлората натрия 20 мг/дм³ придает воде привкус в 1 балл. Хлорат натрия - умеренно-токсичное некумулятивное соединение: ЛД₅₀ для мышей –3600 мг/кг, для крыс - 6500 мг/кг. Продолжительное введение хлората натрия на протяжении 6 месяцев в дозах 1 и 10 мг/кг не вызывало изменений в организме подопытных животных. ПДК хлората натрия установлена на уровне 20 мг/дм³ по органолептическому признаку вредности, что позволяет отнести это соединение к 3-му классу опасности [163, 189, 729]. Согласно мнению экспертов ВОЗ [182] современные данные по влиянию хлоратов на человека и животных недостаточны для установления норматива этого соединения в питьевой воде. Данные по случайным

отравлением людей показывают, что смертельной для человека дозой является 230 мг/кг.

Из-за широкого использования хлората как гербицида существует множество сообщений об отравлениях людей. Эффекты пероральных доз до 3400 мг/кг включают цианоз, метгемоглобинемию, почечную недостаточность, гипотермию, конвульсии и кому. Самые низкие смертельные дозы составляют приблизительно 220 мг/кг для взрослых [414] и 250 мг/кг для новорожденных [657]. Эти эффекты и дозы сопоставимы с теми, которые наблюдались в экспериментах на лабораторных животных.

Преыдушие оценки ВОЗ и US EPA позволили судить, что имеющиеся данные недостаточны для введения норм содержания хлората в питьевой воде. Однако, впоследствии появились данные о токсичности этого вещества, в том числе, в 90-дневном исследовании питьевой воды на крысах. Главный токсический эффект хлората состоит в его воздействие на эритроциты крови.

В лабораторных исследованиях животных на зелёных африканских макаках [523] установлено, что хлорат не является острым токсикантом при введении вовнутрь и обладает меньшей способностью вызывать окислительное воздействие на эритроциты, чем хлорит. Эти изменения не отмечены даже при дозе хлората 60 мг/кг веса тела/день. Соответствующий уровень NOAEL для хлорита составил 8 мг/кг/день. В 90-дневном исследовании питьевой воды на крысах [409] установлена величина NOAEL для хлората порядка 30 мг/кг/день для самцов и 42 мг/кг/день для самок. Величина NOAEL основывается на вакуолизации гипофиза и коллоидном обеднении паренхимы щитовидной железы, которые наблюдались у крыс обоего пола при средних либо высоких дозах. Однако, необходимо обратить внимание на то, что в определении последствий опирались на

субъективные оценки, так как токсическое воздействие на эритроциты, снижение массы соответствующих органов и потеря веса тела наступили только при наивысшей дозе. Следует отметить, что в 90-дневных исследованиях интенсивного воздействия на крыс не наблюдалось органических изменений гипофиза и щитовидной железы при наиболее высоких величинах NOAEL [298, 299].

В уже цитируемом исследовании [508] констатировано спермицидное действие у мышей, подвергнутых воздействию хлората в дозе 40 мг/кг/день.

Обобщение полученных данных позволило прийти к выводу, что хлорат не является мутагеном, однако в настоящее время отсутствуют достаточно длительные исследования в этом направлении [687]. В работе [455] сообщается о результатах исследований, в которых возможные канцерогенные эффекты хлората натрия и калия оценивали в 25-недельном эксперименте с двумя группами крыс, потреблявших питьевую воду, отдельно содержащую хлорат натрия и калия как 1% раствор. При этом, оба соединения не демонстрировали канцерогенный эффект.

US EPA не классифицировала хлорат с точки зрения канцерогенности, а результаты исследований развития плода не позволили судить о том, что хлорат натрия – тератоген [637].

Клиническая оценка.

В основе доступных данных относительно токсичности для человека лежит трёхфазовая клинически контролируемая оценка, в которой добровольцам мужского пола предлагали принять перорально с питьевой водой хлорит натрия, хлорат натрия либо диоксид хлора [485 - 488]. В число волонтеров включили также очень небольшую группу лиц (3) с явлениями дефицита ключевого фермента пентозо - фосфатного шунта глюкозо-6-фосфат дегидрогеназы (G-6-PD). Этот дефект генетически

детерминирован и проявляется, в частности, высокой чувствительностью к воздействию химических окислителей, которая идентифицируется по изменению гематологических параметров. Ареалом распространения данного заболевания является Африка и страны восточного средиземноморья. Что касается индоевропейцев, то есть подавляющего числа населения Евразии, то у них эта патология регистрируется менее чем у 1% жителей.

В серии 1 здоровые взрослые мужчины потребляли воду с последовательно увеличивающимися дозами диоксида хлора, хлорита, хлората, хлорамина и хлора. Контролем служила необработанная вода. Исследовали следующие диапазоны концентраций (мг/дм³): диоксид хлора - 0,1-24,0; хлорит- 0,01-12,0; хлорат- 0,01-12,0; хлорамин- 0,01-24,0; хлор- 0,01-24,0.

В серии 2 60 добровольцев были разделены на шесть групп по 10 человек, отдельно потреблявших воду, содержащую диоксид хлора, его метаболиты (хлорит и хлорат), хлорамин, хлор в идентичной концентрации 5 мг/дм³. Контролем служила группа испытуемых, которые потребляли дистиллированную воду. 20-недельное изучение предполагало 12-недельный период ежедневного перорального приема 500 мл воды, содержащей указанные соединения, и 8-недельный период наблюдения. В пробах мочи и крови, отобранных еженедельно определяли стандартные клинические показатели, а также анализировали метгемоглобин, глютаминил-цистеинил-глицин, глюкозо-6-фосфат дегидрогеназу (G-6-PD) и функцию щитовидной железы.

В серии 3 трое испытуемых из второй серии, у которых констатирован дефицит G-6-PD, потребляли ежедневно 500 мл воды с концентрацией хлорита 5 мг/л.

В течение всего исследования оценивали субъективные ощущения испытуемых и тестировали состояние здоровья

каждого участника. Последнее включало оценку толерантности к физической нагрузке, температуру тела, артериальное давление, частоту сердечных сокращений, частоту дыхания, ЭКГ, гемоглобин, некоторые параметры крови и мочи (47 показателей).

В этих исследованиях даже применение наиболее высоких доз (0,036 мг/кг веса тела для хлората и хлорита; 0,34 мг/кг веса тела для диоксида хлора) не показало отрицательных последствий, что позволило идентифицировать это как NOAEL - недействующий наблюдаемый неблагоприятный уровень эффекта.

Однако, оценка риска на основании этих исследований несколько затруднена, так как воздействие веществ было кратковременным (12 еженедельных исследований для повторяющихся доз), а количество испытуемых относительно небольшим (десять здоровых мужчин в группе). В исследуемых группах не было женщин, детей или новорожденных. Последняя группа является потенциально наиболее чувствительной к множеству различных воздействий с точки зрения низкой способности сопротивления негативным факторам. Помимо этого, граница безопасности между уровнем отсутствия наблюдаемого отрицательного влияния (NOAEL) и уровнем воздействия осталась неизученной. Использование этих исследований как основание оценки риска с определённым фактором неуверенности может дать чрезмерно консервативную оценку [477].

Сводные данные результатов изучения влияния диоксида хлора (ClO_2), хлорита натрия (NaClO_2) и хлората натрия (NaClO_3) на организм животных и человека представлены в таблице 4.3.

Эпидемиологические исследования

Тщательно спланированные эпидемиологические исследования являются обычно более информативными,

чем метод сопоставления полезной информации, когда специалисты нацелены на исследование конкретной химической связи или группы связей. В настоящее время известно крайне ограниченное количество эпидемиологических исследований, в которых прослеживали медицинские последствия использования воды, обработанной диоксидом хлора.

Среди доступных эпидемиологических исследований наиболее информативной является работа [512], в которой произведена оценка состояния здоровья 197 человек (жителей небольшого города штата Огайо, США).

В течение 12-недельного изучения средние диапазоны концентраций диоксида хлора, хлорита и хлората составляли 0,3-1,1 мг/л, 3,2-7,0 мг/л и 0,3-1,1 мг/л соответственно.

Вывод данного исследования, основанного на результатах многочисленных гематологических и серологических тестов, состоит в отсутствии взаимосвязи между потреблением воды, обеззараженной диоксидом хлора, и неблагоприятным влиянием на здоровье испытуемых.

Таблица 4.3
 Результаты изучения влияния диоксида хлора (ClO_2), хлорита натрия (NaClO_2) и хлората натрия (NaClO_3) на организм животных и человека

Изучение	Химическое вещество	Объект	Экспозиция воздействия	Токсикологический эффект	Концентрация в питьевой воде мг/л или доза	
					NOAEL	LOAEL
1	2	3	4	5	6	7
Heffernan et al [413]	NaClO_2	Крысы	Острые 70 дней	Метгемоглобинемия Увеличение числа эритроцитов Уменьшение гематокрита и гемоглобина	10	20 100 500
		Крысы	До 90 дней	Уменьшение глутатиона в эритроцитах Уменьшение эритроцитов и гемоглобина	10	50 100
Moore and Calabrese [521]	ClO_2 NaClO_2	Мыши Мыши	30 дней 30 дней	Гематологические изменения Уменьшение гемоглобина, увеличение эритроцитов, изменение осмотической резистентности эритроцитов	100 10	100

1	2	3	4	5	6	7
Couri and Abdel-Rahman [339]	ClO ₂	Крысы	12 месяцев	Увеличение активности пероксидазы глутатиона	10	100
		Мыши	12 месяцев	Увеличение активности каталазы	1	10
	NaClO ₂	Крысы	12 месяцев	Уменьшение глутатиона в эритроцитах	10	100
	NaClO ₃	Крысы	12 месяцев	Противоречивые гематологические изменения		
Bercz et al [523]	ClO ₂	Обезьяны	42 дня	Уменьшение уровня Т	30	100
	NaClO ₂	Обезьяны	42 дня	Уменьшение эритроцитов	100	100
	NaClO ₃	Обезьяны	42 дня	Уменьшение эритроцитов и гемоглобина	50	25
Moore and Calabrese [522]	NaClO ₂	Мыши (новорожденные)	5-20 день через молоко матери	Уменьшение скорости роста, снижение веса тела и внутренних органов		100
Couri et al. [338]	NaClO ₂	Крысы	8-15 дни беременности	Меньший размер плода, увеличение числа мертворождений	5 000	20 000

1	2	3	4	5	6	7
Meier et al. [508]	ClO ₂	Мыши	5 дней	Спермицидность, мутагенность	16 мг/кг/ день	
	NaClO ₂	Мыши	5 дней	Спермицидность, мутагенность	40 мг/кг/ день	
	NaClO ₃	Мыши	5 дней	Спермицидность, мутагенность	40 мг/кг/ день	
Orme et al. [551]	ClO ₂	Крысы	См. прим.*	Уменьшение уровня Т, замедленное развитие	20	100
	ClO ₂	Крысы	См. прим**	Уменьшение уровня Т, замедленное развитие		14 mg/kg/d
Revis et al [572]	ClO ₂	Голубь	90 дней	Уменьшение уровня Т, увеличение холестерина плазмы, размера тромбоцитов	2	15
	NaClO ₂	Голубь	90 дней	Уменьшение уровня Т, увеличение холестерина плазмы, размера тромбоцитов	15	

1	2	3	4	5	6	7
Lubbers et al [485-488]	ClO ₂	Человек	1 день	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	24	
		Человек	84 дня	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	5	
	NaClO ₂	Человек	1 день	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	2,4	
		Человек	84 дня	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	5	
	NaClO ₃	Человек	1 день	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	2,4	
		Человек	84 дня	Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи	5	
				Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи		
				Гематологические изменения, параметры сыворотки, анализы мочи		

Примечания:

NOAEL – недействующий наблюдаемый неблагоприятный уровень эффекта; LOAEL - наиболее низкий наблюдаемый неблагоприятный уровень эффекта; Т – тироксин сыворотки крови; *-две недели до питания молоком; **-5-20 день питания молоком

Несколько серологических параметров у лиц определенного возраста и пола были статистически достоверны, но столь малы по своим абсолютным величинам, что не могли сигнализировать о наличии патологии.

Недостатком данного исследования, который отмечен самими авторами, являлось отсутствие в исследуемых группах лиц высокой степени риска (новорожденных и лиц с дефицитом G-6-PD). Только у одного из добровольцев констатирован дефицит G-6-PD, при этом следует отметить, что у него показатели числа эритроцитов, концентрации гемоглобина и гематокрита уменьшались в период воздействия фактора, но восстанавливались через 3 месяца после прекращения воздействия. Вместе с тем, не удалось установить какой-либо причинно-следственной связи между этими изменениями и воздействием воды, обработанной диоксидом хлора [477].

В исследовании [653] констатирована большая потеря веса новорожденных, наряду с увеличением показателя преждевременных родов у женщин, потреблявших для питья воду, обеззараженную диоксидом хлора. Однако, здесь не учтены такие факторы, как продолжительность проживания матери в этой популяции, приём алкоголя, курение или питание матери, несмотря на то, что эти факторы могли иметь непосредственное воздействие на вес новорожденных. По мнению большинства матерей, разница в весе новорожденных исчезла, хотя остался эффект большой потери веса после рождения, но это не было согласовано со всеми условиями больниц и группами по режиму питания новорожденных. Помимо этого, младенцы были оценены как недоношенные по мнению медицинского персонала, но так как в оценке брало участие большое количество врачей, представляется маловероятным, что эти мнения были согласованы [477].

Исследования [440] показали высокую частоту низкой длины тела и маленького обвода черепа у младенцев, рождённых у матерей, которые пили воду, обеззараженную диоксидом хлора по сравнению с матерями, пившими воду необработанную. Вероятность появления желтухи новорожденных была действительно в два раза выше у младенцев, матери которых пили воду, обеззараженную диоксидом хлора. Вместе с тем, здесь не приняты во внимание различные, совместно действующие факторы (например возраст матери, курение, употребления алкоголя), что создает ряд трудностей, связанных с программой исследований и организацией информационного поиска по теме данной работы. Например, не учтено ни количество выпитой воды, ни питание в течении беременности. Следует отметить, что результаты были статистически достоверны только для матерей в возрасте 30 лет. Эти переменные (длина тела, обвод головы и черепа) могли подвергаться изменениям в зависимости от больницы (только одна больница в каждой группе) и не учитывать равноценные последствия и их результаты [477].

*Анализ оценки риска для здоровья населения
Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ)*

С точки зрения экспертов ВОЗ [182, 686, 687], рекомендуемые величины для содержания диоксида хлора, хлорита и хлората следующие:

Диоксид хлора.

Рекомендуемая величина не устанавливается в связи с его быстрым распадом и поскольку временная рекомендуемая величина для хлорита (см. ниже) обеспечивает достаточную защиту от потенциальной токсичности диоксида хлора. Порог вкуса и запаха для этого соединения составляет 0,4 мг/л.

Хлорит.

Порог суммарного потребления (ПСП) для хлорита 10 мкг/кг массы тела выведен на основании значения уровня НОАЭЛЬ 1 мг/кг массы тела в сутки (для пониженного уровня глутатиона в 90-дневных исследованиях на крысах) [413] с использованием коэффициента неопределенности 100 (для учета внутри- и межвидовых различий). Этот уровень согласуется со значением уровня НОАЭЛЬ (36 мкг/кг массы тела в сутки), установленным в 12-недельном клиническом исследовании на небольшой группе добровольцев. Принимая во внимание, что взрослый человек весом 60 кг выпивает 2 л воды ежедневно при 80 % доле питьевой воды в суммарном ПСП с учетом воздействия других факторов, временная рекомендуемая величина составила 200 мкг/л (0,2 мг/л) (округленная цифра). Эта величина рассматривается как временная, поскольку применение диоксида хлора в качестве обеззараживающего средства может приводить к превышению ориентировочной величины для хлорита, но трудности, связанные с соблюдением рекомендуемой величины, никогда не должны ставить под угрозу необходимое обеззараживание.

Реализация альтернативного подхода представлена результатами 90-дневных исследований [409], в результате чего уточнен NOAEL на уровне 7.4 мг/л хлорита/ кг веса тела/ день при анализе гематологических параметров. Учет коэффициента неуверенности 100 предполагает допустимую дневную дозу (ПСП) порядка 0,07 мг/кг веса тела. Принимая вес взрослого за 60 кг, ежедневное питье как 2 литра воды и 80% влияния питьевой воды можно получить рекомендованную величину на уровне 1,7 мг/л. Это в 8,5 раза выше предварительно рекомендованной величины для питьевой воды ВОЗ, а также значительно выше MCLG, предложенной в настоящее время US EPA.

Хлорат.

Имеющиеся данные о действии хлората на человека и экспериментальных животных считаются недостаточными для установления рекомендуемой величины. Данные о случайных отравлениях показывают, что смертельная доза для человека составляет около 230 мг/кг массы тела в сутки. Это величина того же порядка, что и уровни НОАЭЛЬ, установленные в исследованиях на крысах и собаках. Результаты 84-дневного клинического исследования на большой группе добровольцев, получавших дозу 36 мкг/кг массы тела в сутки, не позволили определить уровень вредного действия, в связи с чем рекомендуемая величина не была определена. Предусмотрено, что до получения достаточных данных предпочтительно минимизировать количество хлората, но не за счет соответствующей дезинфекции.

*Агентство Охраны Окружающей Среды США
(US EPA).*

Эта неправительственная организация США всегда уделяла и постоянно продолжает уделять пристальное внимание побочным продуктам дезинфекции, в частности, касающихся диоксида хлора. Представляет интерес проследить эволюцию взглядов экспертов US EPA в этом аспекте.

Рекомендации EPA относительно суммарной предельно допустимой остаточной концентрации диоксида хлора, хлорита и хлората составляли 0,5 мг/л [534] и позже 1,0 мг/л [651].

В 1993 году, согласно [651], US EPA предложило максимальный целевой уровень остаточного дезинфектанта (MRDLG) в количестве 0,3 мг/л для диоксида хлора и максимальный уровень загрязнения питьевой воды (MCLG) в количестве 0,08 мг/л для хлорита. MRDLG для диоксида хлора обосновывался нейротоксичностью при развитии по результатам трех исследований.

Последние исследования репродукции двух поколений и нейротоксичности у крыс позволили определить NOAEL для диоксида хлора на уровне 3 мг/кг/день и снизить коэффициент неуверенности от 300 до 100 (ПСП = 0,06 мг/кг/день), а также 30 (ПСП = 0,2 мг/кг/день). Принимая во внимание, что взрослый человек весом 60 кг выпивает в день 2 л воды и учитывая 80 % воздействия питьевой воде, введено MCLG для диоксида хлора в количестве 0,8 мг/л.

US EPA по-новому проанализировала исследования [413], на котором ВОЗ построила свои рекомендации относительно количества хлорита в питьевой воде. При этом выяснилось, что колебания уровня глутатиона в крови является нормальным, обратимым явлением, отражающим действие таких окислителей, как хлорит.

В апреле 1994 года US EPA предложило максимально допустимый уровень загрязнения воды (MCL) и максимальный уровень остаточного дезинфектанта (MRDL) для хлорита и диоксида хлора, которые составили соответственно 1 мг/л и 0,8 мг/л. В согласовании этих нормативов участвовали представители US EPA, местных служб здравоохранения, групп потребителей и союзов охраны окружающей среды, производителей питьевой воды, общественности, руководства муниципалитетов.

В настоящее время в US EPA продолжается постоянная оценка новейших данных относительной токсичности, особенно для хлорита [354]. В феврале 1999 года принято новое уточненное рекомендованное количество для хлорита: MCLG 0,8 мг/л и MCL 1 мг/л. В настоящий момент US EPA констатирует, что данные о токсичности хлората не достаточны для определения величины MCLG.

В настоящее время согласно [63] содержание диоксида хлора и хлорита в питьевой воде США регламентируется следующими нормативами (табл.4.4):

Таблица 4.4

MCLGs и MCLs по статье 1

Побочные продукты дезинфекции	MCLG (мг/л)	MCL (мг/л)
Хлорит	0,8	1,0

Примечание: статья 1 правил по дезинфицирующим веществам и побочным продуктам (1979г.) устанавливает ... максимальный уровень загрязнения питьевой воды (MCLG) и максимально допустимый уровень загрязнения воды (MCL) (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Нормативы IBWA для бутылированной воды (2002 г.)

Показатель	Норматив IBWA	Норматив FDA	Норматив EPA
	Максимальное содержание, мг/л (ppm)		
Хлор диоксид	0,8	0,8	0,8
Хлорит	1,0	1,0	1,0

Примечания: IBWA - Международная ассоциация бутылированной воды; FDA - Администрация по пищевым продуктам и лекарствам; EPA - Агенство по охране окружающей среды.

Европейские страны.

В странах Западной Европы, помимо Великобритании, Германии, Бельгии, Голландии и Швейцарии, отсутствуют нормативы содержания диоксида хлора в воде.

В английских предписаниях относительно качества питьевой воды [359] эти величины составляют 0,5 мг/л для диоксида хлора, хлорита и хлората в воде, обеззараженной диоксидом хлора, 0,7 мг/л - для хлората в воде после электролитической обработки. Более высокое количество опирается на результаты эпидемиологического исследования, в котором среднедневной уровень хлорита

5,21 мг/л в воде, обработанной диоксидом хлора, не показал значительного побочного влияния на лиц, потреблявших в течении трёх месяцев воду, обработанную диоксидом хлора, по сравнению с подобной группой, не имевшей воздействия [512]. Для определения NOAEL использован коэффициент безопасности на уровне 10 с целью учёта колебаний чувствительности разных лиц, что определило норматив 0,5 мг/л. Представляется вероятным, что величина 0,7 мг/л должна быть экстраполирована на оценку содержания диоксида хлора при электролизе на месте в генераторе, в котором очищенная вода освобождается от хлорита, хлората, но не от диоксида хлора.

Германия, Бельгия, Швейцария установили нормативы для диоксида хлора и его побочных продуктов, чтобы избежать возможных негативных последствий для здоровья потребителей, хотя обоснование подобных показателей не представляется правомочным. Например, в Германии применяемая доза диоксида хлора не должна превышать 0,4 мг/л при остаточных концентрациях < 0,2 мг/л для диоксида хлора и < 0,2 мг/л для хлорита [652]. В Бельгии содержание хлорита в питьевой воде ограничено уровнем < 0,25 мг/л [496], в Швейцарии - < 0,15 мг/л [73, 75].

Сводные данные по нормированию содержания диоксида хлора, хлорита и хлората в различных странах представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Гигиенические нормативы содержания диоксида хлора, хлорита и хлората

	Диоксид хлора, ClO_2 , мг/дм ³	Хлорит ClO_2^- , мг/дм ³	Хлорат ClO_3^- , мг/дм ³

ВОЗ, 1996 [687]	-	0.2	-
Директива ЕС, 1994 [37]	-	-	-
US EPA США, 1979 [534]	0,5*		-
US EPA США, 1983 [651]	1,0*		
US EPA США, 1993 [353]	-	0,03	0,01
US EPA США, 1994 [701]	0,8	1,0	-
Германия 1990 [652]	<0.2	<0,2	-
Швейцария, 1989 [605]	0,05		-
Голландия 1993 [346]	-	1,0	-
Бельгия [496]	-	<0,25	-
Италия, 1988 [331]	-	-	-
Российская Федерация, 1996 [163, 191, 729]	-	0.2	20
Украина, 1997 [163, 191, 729]	-	0,2	20

*- для суммы ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^-

Анализ токсикологической значимости влияния диоксида хлора, хлоритов и хлоратов на организм позволил прийти к следующим заключениям [477].

Результаты исследований на людях ограничены и недостаточны для качественной оценки риска. Это обусловлено различными причинами: недостатком уровня воздействия в клинических исследованиях, недостатком контроля совместно действующих факторов, минимальным включением групп высокого риска, недостатком информации о воздействии в доступных эпидемиологических исследованиях. С этой точки зрения единственная альтернатива для оценки риска – экстраполяция данных, полученных при исследованиях на лабораторных животных.

Резюме анализа оценки риска для здоровья населения диоксида хлора, хлоритов и хлоратов состоит в следующем.

Диоксид хлора.

Для диоксида хлора ВОЗ не согласовала рекомендованное количество по причине его быстрого распада (неправдоподобно, чтобы он присутствовал длительное время в воде «у крана»), а также вследствие того, что временная рекомендуемая величина для хлорита на уровне 0,2 мг/л принята как достаточная гарантия защиты от потенциальной токсичности диоксида хлора.

В настоящее время US EPA основывает свою оценку угрозы со стороны диоксида хлора на токсичности по показателям нейроутробного развития. Максимальный уровень загрязнения питьевой воды (MCLG) составляет 0,8 мг/л.

Хлорит.

Полностью иной подход приняли ВОЗ и US EPA в оценке угрозы для здоровья хлорита. В 1993 г. ВОЗ представила временное рекомендованное количество содержания хлорита 0,2 мг/л в результате обработки результатов показателей красной крови у исследуемых животных. В 90-дневном исследовании на крысах, потреблявших питьевую воду с различными концентрациями хлорита, показано снижение уровня глутатиона в эритроцитах, идентифицированное как конечное токсическое последствие. В подходе US EPA оценка риска основывалась на исследовании, в котором наблюдалась нейроутробная токсичность у крыс. Такое конечное токсическое последствие считается очень важным, так как колебания уровня глутатиона в крови является нормальным явлением, хотя нельзя отрицать воздействие хлорита как окислителя. Использование нейроутробной токсичности как конечного токсического результата позволило в результате оценить максимальный уровень загрязнения питьевой воды (MCLG) в количестве 0.8 мг/л. Следует отметить, что NOAEL, определённый в

90-дневном исследовании на крысах, в 7 раз выше использованного WHO для введения рекомендованного количества в 1993 г. В исследованиях онтогенетического развития на кроликах результаты были негативными. Средние результаты двухступенчатого исследования не показали вредных последствий для плодовитости, репродуктивных параметров у животных F₀, отсутствие признаков вредного воздействия на какие-либо параметры оценки нейроробного развития у животных F₁. Подтвердилось, тем не менее, что гематологические последствия являются важнейшим конечным токсичным последствием. Новые двухступенчатые исследования, представленные US EPA, свидетельствуют, что нормативы, использованные до сих пор, могут быть сверхконсервативными, что требует переоценки риска. Результаты двухступенчатого исследования на крысах подтверждают мнение, что оценка риска для хлорита должна опираться на потенциальные последствия как для крови, так и на последствия нейроробной токсичности.

На этом основании альтернативным подходом явились результаты 90-дневных исследований [409], в котором уточнен NOAEL на уровне 7.4 мг/л хлорита/ кг веса тела/ день при обработке гематологических параметров. Учет коэффициента неуверенности 100 даёт допустимую дневную дозу (TDI) порядка 0,07 мг/кг веса тела. Принимая вес взрослого за 60 кг, ежедневное питье как 2 литра воды и 80 % влияния питьевой воды можно получить рекомендованную величину на уровне 1,7мг/л. Это в 8,5 раза выше предварительно рекомендованной величины для питьевой воды ВОЗ, а также значительно выше MCLG, предложенной в настоящее время US EPA.

Хлорат

Для хлората существует меньше лабораторных данных, на которых можно основываться в оценке риска. Показано,

что хлорат негативно влияет на эритроциты, хотя с этой точки зрения он менее токсичен, чем хлорит. Учитывая нехватку достаточных данных о токсичности хлората ВОЗ не выработал рекомендаций относительно этого соединения. Сделан вывод, что необходимо предусмотреть минимизацию его количества, пока не будет получена более исчерпывающая информация. Помимо этого, US EPA показало также, что данные по токсичности хлората недостаточны для оценки риска. Главная информационно-исследовательская брешь для хлората состоит в недостатке данных о канцерогенности этого вещества. С учетом недостатка таких данных можно ориентироваться на результаты 90-дневного исследования на крысах [504], как обоснование оценки риска. Однако, необходимо обратить внимание на то, что это исследование представило самую низкую величину NOAEL в обработке субъективных последствий для гипофиза и щитовидной железы. В двух других 90-дневных исследованиях на крысах и собаках [298, 299] не наблюдалось таких последствий и предложен более высокий NOAEL (100 мг/кг веса тела/ день для крыс; 360 мг/кг веса тела/день для собак). Используя коэффициент неуверенности 1000 для NOAEL в количестве 30 мг/кг/день (для согласования между- и внутривидовой разницу, получили дозу 0,03 мг/кг веса тела. Принимая во внимание вес взрослого как 60 кг, ежедневное питье как 2 литра воды и 80 % влияния питьевой воды можно получить рекомендованную величину на уровне 0,7 мг/л. Учитывая, что хлорит и хлорат с большим правдоподобием выступают вместе как продукт распада диоксида хлора, рекомендуется, чтобы сумма отношений каждого показателя к его рекомендованной величине не превышала 1, то есть: $\text{Хлорит}/GV + \text{Хлорат}/GV \leq 1$, где GV=рекомендованная величина.

4.1. Изучение токсичности воды, обработанной диоксидом хлора, на бактериальных тест - культурах

Нами изучена токсичность и мутагенная активность образцов воды до и после обработки диоксидом хлора в процессе внедрения данной технологии в конкретные технологические схемы водоподготовки [144]. В качестве методической основы для изучения использована модификация стандартного теста Эймса, основанного на применении репарационно-дефектных штаммов *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium* TA 100 и *S. typhimurium* TA 98), содержащих одну из четырех мутаций в гистидиновом опероне. Использование теста Эймса и его различных модификаций позволяет выявить присутствие мутагенов в природных и сточных водах [17, 18, 47].

Используемые для биотестирования мутантные штаммы *S. typhimurium* TA 100 и *S. typhimurium* TA 98 дефектны по системе синтеза гистидина и биотина, и, вследствие этого, неспособны к самостоятельному размножению вне лабораторных условий. Мутация *gal bio ugV* В 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 *rKM 101* обеспечивает устойчивость к ампициллину и повышает частоту спонтанного и индуцированного мутагенеза.

Использование для биотестирования мутантных штаммов сальмонеллы обеспечивает возможность одновременной регистрации токсического действия и мутагенной активности. *S. typhimurium* TA 98 позволяет регистрировать индуцированные мутации типа сдвига рамки считывания, что обеспечивает мутация *his G 46*; *S. typhimurium* TA 100 позволяет выявлять мутации,

возникающие по типу замены пар оснований, обусловленные мутацией his D 3052. *S. thyphimurium* TA 100 является более чувствительной моделью и реагирует на сложные полициклические ароматические вещества; *S. thyphimurium* TA 98 обладает повышенной чувствительностью к более простым соединениям.

В основу методического приема биотестирования на токсичность и мутагенность положено использование тест-объекта в стандартном физиологически активном состоянии (фаза логарифмического роста); предварительное культивирование тест-объекта в жидких питательных средах с введением испытуемых агентов (опыт) и без них (контроль); последующий высев тест-объекта на плотные питательные среды. При этом на МПА колонии формируют все жизнеспособные клетки сальмонеллы (оценка токсичности); на селективной среде САС – his-ревертанты.

Показатель токсического действия оценивался как статистически достоверное уменьшение количества жизнеспособных клеток *S. thyphimurium* в опыте, по сравнению с контролем. Показатель мутагенного действия - количество мутантных клеток сальмонеллы в опыте, по сравнению с контролем. Критерием мутагенного действия служило статистически достоверное отклонение проверяемого показателя.

Цель настоящих исследований состояла в экспресс-токсикологической оценке воды до и после обеззараживания диоксидом хлора.

Образцы воды гг. Южный (Одеская обл.), Желтые Воды (Днепропетровская обл.), Кременчуг (Полтавская обл.) и Новополюцк (Витебская обл., Республика Беларусь) обеззараживали диоксидом хлора и оценивали токсичность и мутагенность образцов воды до и после обработки (табл.4.7).

Результаты оценки токсичности и мутагенности исследуемых образцов воды показали, что они обладали различным действием на тест-культуру. Так, проба № 1 (вода р.Ингулец) обладала токсическим действием только в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* ТА 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 обладала высоким мутагенным потенциалом, превышающим спонтанный уровень практически в 50 раз. После преокисления речной воды диоксидом хлора (проба № 2) проверяемый показатель соответствовал контролю, то есть обработка способствовала как детоксикации, так и снижению мутагенного действия. Численность жизнеспособных клеток в этой воде снижалась незначительно (не более, чем на 20 %). Полученные результаты свидетельствуют о детоксикации речной воды, наступившей в результате преокисления диоксидом хлора.

При биотестировании этих же образцов воды (пробы №№ 1, 2) в бактериальной тест-системе *Salmonella thyphimurium* ТА 98 токсическое действие не обнаружено. Напротив, отмечено увеличение числа жизнеспособных клеток в опыте, по сравнению с контролем.

Таблица 4.7

Результаты токсико-генетической оценки образцов воды до и после обработки
диоксидом хлора

Исследуемые образцы воды	Токсико-генетическая характеристика образцов воды			
	Токсичность (кол-во жизнеспособных клеток), отн.ед.		Мутагенная активность (кол-во His ⁺ -ревертантов), отн.ед	
Контроль	1,0	1,0	1,0	1,0
1	2	3	4	5
Водопроводная вода г. Южный (до обеззараживания диоксидом хлора)	3,03		2,80	
Водопроводная вода г. Южный (после обеззараживания диоксидом хлора 0, 15-0,30 мг/дм ³)	5,06		0,11	
Вода из р.Ингулец (водоисточника г.Желтые воды)	0,01	1,2	49,04	1,0
Вода из р.Ингулец после преокисления диоксидом хлора (0.5 мг/дм ³)	0,8	1,1	1,0	1,0

1	2	3	4	5
Вода из Кременчугского водохранилища (водоисточника г.Кременчуг)	0,85	1,0	1,01	1,0
Вода из Кременчугского водохранилища после преокисления диоксидом хлора (0,5 мг/дм ³)	0,50	0,8	1,60	1,0
Водопроводная вода г. Кременчуга	0,7	0,5	1,0	2,9
Водопроводная вода г. Кременчуга после обработки диоксидом хлора (0,5 мг/дм ³)	0,02	0,7	4,0	7,05
Артезианская вода после фильтров г.Новополоцка	0,50	0,80	3,10	1,4
Артезианская вода после фильтров г.Новополоцка после обеззараживания диоксидом хлора (0,3мг/дм ³)	0,50	1,0	1,3	1,0
Артезианская вода после фильтров г.Новополоцка после обеззараживания диоксидом хлора (0,5мг/дм ³)	0,80	1,0	1,0	1,0

Вода из Кременчугского водохранилища (проба № 3) характеризовалась слабым токсическим действием в бактериальной тест-системе *S. thyphimurium* ТА 100 (численность жизнеспособных клеток снижена всего на 15 %). Для *S. thyphimurium* ТА 98 эта вода не токсична и не обнаруживала мутагенного действия в обеих бактериальных тест-системах. Преодоисление диоксидом хлора речной воды из Кременчугского водохранилища (проба № 4) приводит к незначительному снижению численности жизнеспособных клеток при использовании обеих тест-систем и увеличению мутагенности в тест-системе *S. thyphimurium* ТА 100. Это, на наш взгляд, связано с остаточной концентрацией хлорит-аниона, который обладает слабым бактерицидным действием на бактериальные тест-системы.

Биотестирование водопроводной воды г.Кременчуга (проба № 5), которая уже не содержит остаточный хлор, показало ее повышенную токсичность в обеих тест-системах по сравнению с природной водой и увеличение мутагенной активности в тест-системе *S. thyphimurium* ТА 98 в 2,9 раза. Обработка этой воды диоксидом хлора (проба воды № 6) приводит к увеличению токсичности и мутагенной активности воды. Однако, данные, которые получены при экспресс-токсикологических исследованиях водопроводной воды г. Южного (Одесская обл.) до и после вторичного обеззараживания диоксидом хлора, свидетельствуют о снижении уровня мутагенного эффекта воды, которая обеззаражена диоксидом хлора [88].

Артезианская вода после фильтров (г.Новополоцк) (проба № 7) обладала токсическим действием в бактериальных тест-системах: *S. thyphimurium* ТА 100 - численность жизнеспособных клеток в этом опыте снижалась на 50%; *S. thyphimurium* ТА 98 - численность жизнеспособных клеток в этом опыте снижалась на 20%.

После обработки фильтрата диоксидом хлора – 0,3 мг/дм³ (проба № 8) токсичность в бактериальных тест-системах составляла: *S. typhimurium* ТА 100 – не изменилась; *S. typhimurium* ТА 98 – токсическое действие не обнаружено. После обработки фильтрата диоксидом хлора – 0,5 мг/дм³ (проба № 9) токсичность в бактериальных тест-системах составляла: *S. typhimurium* ТА 100 – токсическое действие снижено на 30% в сравнении с фильтратом; *S. typhimurium* ТА 98 – токсическое действие не обнаружено.

При оценке мутагенной активности испытуемых вод получены следующие результаты: в бактериальной тест-системе *S. typhimurium* ТА 100 вода после фильтров обладала мутагенной активностью, превышающей спонтанный уровень (контроль) в 3,1 раз. После обработки диоксидом хлора (0,3 мг/дм³) мутагенная активность снизилась и превышала контроль в 1,3 раза. После обработки диоксидом хлора (0,5 мг/дм³) проверяемый показатель соответствовал контролю. Мутагенная активность снизилась в 3,1 раза в сравнении с фильтратом; в бактериальной тест-системе *S. typhimurium* ТА 98 вода после фильтров обладала мутагенной активностью, превышающей спонтанный уровень (контроль) в 1,4 раза. После обработки диоксидом хлора (0,3; 0,5 мг/дм³) проверяемый показатель соответствовал контролю. Это позволяет заключить, что обработка фильтрата артезианской воды диоксидом хлора способствует как детоксикации, так и снижению ее мутагенного действия.

Таким образом, результаты наших исследований подчеркивают необходимость проведения экспресс-токсикологической оценки питьевой воды, обеззараженной диоксидом хлора.

ВЫВОДЫ:

1. Результаты хронических экспериментов на лабораторных животных [221] показали, что диоксид хлора, даже в больших концентрациях - 0,5 и 5 мг/кг (или 10 и 100 мг/л) не обладает выраженным токсическим резорбтивным действием на организм. Более поздние данные о влиянии диоксида хлора на систему гемопоеза противоречивы и существенно отличаются у разных авторов. Так, по данным Daniel F.V. et al. (1990) [343], LOAEL (минимальный уровень наблюдаемого отрицательного воздействия) составляет 25 мг/л (1.9 мг/кг/день), J. P. Bercz et al. (1982) [284] утверждают, что NOAEL (отсутствие наблюдаемого отрицательного воздействия) как более жесткий норматив находится на уровне 30 мг/л (3.5 мг/кг/день), а G.S. Moore, E.J. Calabrese (1980) [521] констатируют, что у мышей, получавших питьевую воду с диоксидом хлора в дозе 11,7 мг/кг/день (то есть порядка 100 мг/л) в течение 30 дней, вообще отсутствовали какие-либо сдвиги в гематологических параметрах.

2. Установлено (R.M. Harrington, H.G. Schertzer, J.P.Bercz, 1986) [410], что диоксид хлора в потребляемой воде инициирует снижение содержания тироксина в организме лабораторных животных (LOAEL 10 мг/кг/день и NOAEL 3 мг/кг/день). Однако, существуют определенные трудности в интерпретации таких данных. Например, в исследовании на крысах (J. Orme et al., 1985) [551], несмотря на незначительное снижение содержания тироксина, отмечен рост содержания трийодтиронина. Это указывает на то, что констатированное снижение уровня тироксина, вероятно, не имеет существенного физиологического и токсикологического значения. Учитывая, что в аналогичных исследованиях [284, 410] не определяли

уровни трийодтиронина, это затрудняет истинную оценку снижения содержания тироксина.

3. Проведенный нами анализ данных литературы по оценке токсикологической значимости хлоритов [110] позволяет констатировать следующее. Существующие данные острых, подострых и хронических экспериментов на лабораторных животных (мыши, крысы, обезьяны, др.) свидетельствуют об определенных сдвигах в состоянии здоровья животных (гемолиз, метгемоглобинемия) при потреблении питьевой воды, содержащей хлориты в концентрациях, которые реально в практике водоподготовки не встречаются (10, 50, 100 и даже 5000 мг/л). При этом, НОАЭЛЬ хлорита натрия по данным разных авторов колеблется от 10 мг/л (W.P. Heffernan et al., 1979) [413] до 300 мг/л (N. Drouot, 1999) [354]. Существенная разница в нормативах хлорита для разных стран (от 0,2 мг/л в России, Украине, Германии до 1 мг/л в США) свидетельствует об отсутствии унифицированного методологического подхода в оценке риска этого соединения. Учитывая это, мнение D. Lipiak, N. Drouot (2000) [477] о том, что содержание хлорита на уровне 1,5-1,7 мг/л в питьевой воде является достаточно безопасным для здоровья человека, представляется заслуживающим внимания.

4. Следует констатировать отсутствие самостоятельных исследований влияния диоксида хлора и хлорита на биохимические константы сыворотки крови и уровни активности ферментов, в частности, содержащих сульфгидрильные группы. С нашей точки зрения, эти показатели являются в большей степени информативными, нежели традиционные (число эритроцитов, уровень гемоглобина) как тест-реакции на возможную окислительную деструкцию под влиянием диоксида хлора и хлорита.

5. Для хлората, как наименее активного побочного продукта диоксида хлора, до настоящего времени существовало следующее мнение экспертов ВОЗ: «Имеющиеся данные о действии хлората на человека и экспериментальных животных считаются недостаточными для установления рекомендуемой величины». Для наших стран остается прежним норматив СССР 20 мг/л. Вместе с тем, согласно другим исследованиям рекомендуется величина на уровне 0,7 мг/л (Biodynamics Inc., 1987) [298, 299].

6. По мнению уже цитированных D. Lipiak, N. Drouot (2000) [477] рекомендуется, чтобы сумма отношений каждого показателя к его рекомендованной величине (GV) не превышала 1, то есть: $\text{Хлорит}/\text{GV} + \text{Хлорат}/\text{GV} \leq 1$, где GV - рекомендованная величина. Если вернуться к мнению данных авторов о гипотетически безопасном нормативе хлорита (1,5-1,7 мг/л), а также учесть, что при обеззараживании воды диоксидом хлора в диапазоне pH 6-9 хлораты составляют не более 1 % от введенного диоксида хлора (Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M., 1984) [254], то обобщенная рекомендованная величина, по нашим данным, составит: $0,2/1,5 + 0,005/0,7 = 0,137$ мг/л.

7. Исследования мутагенности позволили установить, что диоксид хлора и хлорит не обладают генотоксичностью; обобщенно полученные данные показывают, что хлорат не является мутагеном, однако в настоящее время отсутствуют достаточно длительные исследования в этом направлении (Руководство ВОЗ, 1994) [182]. Вместе с тем, данные литературы (B.W. Lykins et al., 1986 [402]; J.R. Meier et al., 1985 [508]; Н.Ф. Петренко с соавт., 2003 [144]) свидетельствуют о необходимости проведения таких исследований как при внедрении диоксида хлора в конкретные технологические схемы водоподготовки, так и с точки зрения сравнительного

мониторинга генотоксичности воды, обеззараженной диоксидом хлора, хлором, озоном.

8. Клиническая оценка диоксида хлора, хлорита и хлората на волонтерах ограничена четырьмя исследованиями (J. R. Lubbers et al, 1982, 1984, [485-488]). Результаты свидетельствуют об отсутствии отклонений в состоянии здоровья испытуемых, в том числе лиц с явлениями генетически детерминированного дефицита специфического фермента глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы, который проявляется, в частности, высокой чувствительностью к воздействию нагрузок окислителями, которое идентифицируется по изменению гематологических параметров. Авторы высказывают необходимость проведения более длительных исследований, в том числе на лицах с повышенной чувствительностью к воздействию оксидантов (женщины, дети, новорожденные).

9. Эпидемиологические (с точки зрения оценки соматических параметров) исследования представлены тремя работами и только одна из них (G.E. Michael и др., 1981) [512] может рассматриваться как содержащая репрезентативные данные. Вывод данного исследования, основанного на результатах многочисленных гематологических и серологических тестов, состоит в отсутствии взаимосвязи между потреблением воды, обеззараженной диоксидом хлора, и неблагоприятным влиянием на здоровье населения.

РАЗДЕЛ 5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА

Диоксид хлора (ClO_2) для практического применения получают двумя методами: восстановлением хлората натрия (NaClO_3) или окислением хлорита натрия (NaClO_2).

Как уже было сказано в Разделе 1, диоксид хлора впервые был получен в 1811 году Дэви [цит. по 251], а применили его впервые в промышленном масштабе на водопроводной станции Ниагарского водопада (США) в 1946 г. [265].

Мы считаем целесообразным привести путь развития методов получения диоксида хлора, начиная от его открытия до современных промышленных полностью автоматизированных генераторов.

Обзорные работы [218, 233], опубликованные в 1956 году, уделили должное внимание известным в то время методам получения диоксида хлора.

Двуокись хлора впервые получена в 1811 г. Дэви при действии серной кислоты на хлорат; позднее ее стали получать действием щавелевой кислоты на хлорат при 60°C . Подробное описание такого метода дано, например, Шмитдом и Грауманом. Однако, тогда было удобнее получать диоксид хлора при более низкой температуре путем легкого нагревания смеси хлората, щавелевой кислоты и раствора серной кислоты.

Этот метод позволял получать смесь двуокиси хлора с углекислым газом, что повышало безопасность.

Из технических методов получения двуокиси хлора в литературе описаны следующие:

1. Восстановление хлоратов соляной кислотой. По этому способу хлорируют, например, нагретую суспензию извести, получая хлорат и хлорид кальция. При охлаждении избыток хлорида кристаллизуется и отделяется от раствора.

Этот раствор при пропускании воздуха подкисляют серной кислотой, причем образуется смесь двуокиси хлора и хлора. Для отделения хлора газ пропускают через суспензию извести, предназначенную для хлорирования, причем хлор реагирует с нею.

2. Пропускание сернистого газа, разбавленного воздухом, через подкисленный нагретый раствор хлората. Иногда вместо сернистого газа применяют двуокись азота с последующей регенерацией ее из раствора.

3. Обработка серной кислотой растворов хлоратов, замешанных с гипсом, для превращения их в твердые куски. При этом во избежание взрыва необходимо пропускание воздуха через реакционную смесь.

Кроме этих методов описаны способы получения двуокиси хлора путем восстановления хлоратов серой, органическими восстановителями (щавелевая и муравьиная кислоты), сахар, древесина, крахмал, целлюлоза и т. д., ионами различных металлов в их низшей валентности и перекисными соединениями. Авторы отмечали, что дешевые органические восстановители дают обычно низкий выход двуокиси хлора, применение перекисей ограничено их дороговизной, а восстановление хлоратов ионами металлов в их низшей валентности требует температуры выше 60 °С, что увеличивает опасность взрыва.

Важную роль играет получение двуокиси хлора из технического хлорита путем окисления его хлором, подкисления его растворов или путем их электролиза. Анализ различным методам получения двуокиси хлора, кроме указанных выше, посвящена обширная литература.

В работе [89] (1961 г.) отмечено, что двуокись хлора (ClO_2) получают непосредственно на водопроводах действием хлора на раствор хлорита натрия. Полученный

раствор после пятиминутного контакта вводят в обрабатываемую воду.

Хлорит натрия получают восстановлением хлората калия с последующей обработкой ClO_2 щелочью или перекисью натрия.

Процесс получения ClO_2 рекомендуют проводить в атмосфере инертного газа для снижения парциального давления и предотвращения взрыва.

Молярное отношение хлора и хлорита должно равняться 1:2. При меньшем соотношении в растворе появляется остаточный хлорит, при соотношении большем, чем 1:2, в растворе остается хлор.

Согласно [88] (1962 г.), промышленное производство двуокиси хлора базируется на реакциях восстановления хлоратов различными восстановителями (SO_2 , CH_2OH , HCl и др.). В реактор помещают подкисленный раствор хлората натрия и прибавляют к нему раствор соответствующего восстановителя. После некоторого индукционного периода в растворе с заметной скоростью образуется двуокись хлора, которая выдувается из последнего током воздуха и улавливается затем в орошаемой водой колонне. Вытекающий из колонны раствор содержит около 20 г/л двуокиси хлора. Свободный хлор дополнительно улавливаются в «хвостовой» колонне с целью получения гипохлорита.

Реализация приведенной технологической схемы воплощена в различных промышленных способах получения двуокиси хлора. Краткая характеристика этих способов описывается ниже.

По способу Холста двуокись хлора получают путем восстановления хлората натрия сернистым ангидридом в сильно кислой среде при температуре 30-35 °С. Способ периодический, отличается длительностью технологичес-

кого цикла и малыми выходами двуокиси хлора (порядка 85 %).

Базирующийся на той же окислительно-восстановительной реакции непрерывный способ Метисона является усовершенствованным и производительным, позволяющим получать выходы двуокиси хлора не менее 90 %.

Как и в предыдущих способах, по способу Репсона-Веймана восстановление хлората натрия до двуокиси хлора производят с помощью сернистого ангидрида. Кроме того, сернистый газ в этом способе используют также для получения необходимого для подкисления раствора серной кислоты. В качестве окислителя в этой реакции служит хлорат натрия. Из-за малых выходов двуокиси хлора метод не нашел широкого применения.

Способ Персона предусматривает восстановление хлората натрия до двуокиси хлора с помощью солей трехвалентного хрома. Способ отличается громоздкостью технологической схемы и широкого распространения не получил.

Перспективным способом промышленного получения двуокиси хлора является способ Сольвея, отличающийся высокими выходами двуокиси хлора. Восстановление хлората натрия до двуокиси хлора производится метанолом.

Получение двуокиси хлора по методу Кестинга производится на компактной установке, сочетающей в себе образование электролитическим путем хлората натрия и восстановление его до двуокиси хлора с помощью соляной кислоты. При известных условиях способ является экономичным и производительным.

В СССР были разработаны два способа получения двуокиси хлора: способ Ленинградского технологического института и способ А.Н. Качалова, И.Г. Быковой, В.И. Чащина.

По первому, периодическому, способу хлорат кальция получают химическим методом, а затем его восстанавливают соляной кислотой до двуокиси хлора. Следует отметить, что технологический режим этого метода слишком сложен, а аппаратное оформление громоздко.

Второй способ является достаточно совершенным, а его техническое оформление компактным и сравнительно простым. Способ универсален, так как позволяет получать двуокись хлора из хлората натрия посредством применения сернистого ангидрида, а также метанола или древесной тырсы. Способ отличается высокими выходами основного продукта (двуокиси хлора).

В настоящее время при обработке воды на водопроводах двуокись хлора может быть получена либо методом Качалова А. Н., Быковой И. Г., Чащина В.И., либо обработкой хлорита натрия активным хлором.

На основании проведенных исследований предложены следующие принципиальные технологические схемы применения двуокиси хлора на водопроводах.

По первой схеме предусмотрена обработка воды двуокисью хлора, получаемой восстановлением хлората натрия сернистым ангидридом, метанолом или древесными опилками.

Раствор, содержащий около 5 % двуокиси хлора, через дозатор поступает в водоструйный насос, где соответственно разбавляется водой и направляется затем к месту смешения со всей массой обрабатываемой воды, то есть в смесители или резервуар чистой воды.

По второй схеме обработку воды проводится двуокисью хлора, получаемой в процессе взаимодействия активного хлора с растворенным в воде хлоритом натрия. Технология этого процесса заключается в следующем.

Безводный хлорит натрия растворяют в затворном баке. Полученный раствор с содержанием NaClO_2 около 3-5% подается затем в расходный бак, из которого попадает через дозатор в смеситель, куда одновременно поступает хлорная вода, образуемая в хлораторе. В смесителе почти мгновенно в результате взаимодействия активного хлора и хлорита натрия образуется двуокись хлора, раствор которой подается затем для смешения со всей массой обрабатываемой воды в смесители или резервуар чистой воды.

Принципиальная схема применения двуокиси хлора для обеззараживания воды на малом водопроводе предусматривает автоматическое дозирование раствора двуокиси хлора в зависимости от подачи на обработку исходной воды.

Из поверхностного водоисточника насосом первого подъема вода подается в водоструйный насос, куда подсасывается также раствор двуокиси хлора из расходного бака. После интенсивного смешения из водоструйного насоса вода поступает далее в резервуар чистой воды, а затем в сеть.

Дозирование раствора двуокиси хлора осуществляется с помощью мерника, воздушного и дозирующего кранов. Заполнение бака раствором двуокиси хлора регулируется уровнем этого раствора. При заполнении бака указатель уровня замыкает электрическую цепь, которая передает сигнал соответствующему насосу для прекращения подачи раствора. Наоборот, при полном расходе раствора аналогичным сигналом уровня жидкости бак снова наполняется раствором.

Таким же путем происходит автоматическая подача исходной воды из первого подъема на водоструйный насос. В данном случае включение и выключение насоса первого

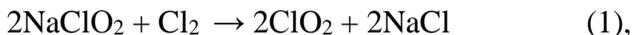
подъема происходит с помощью сигнала уровня жидкости, который имеет резервуар чистой воды.

Приведенные схемы были проверены на укрупненных лабораторных установках и дали положительные результаты.

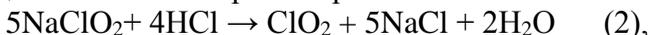
В работе [230] (1962 г.) упоминается способ получения двуокиси хлора из смеси сухих веществ: бертолетовой соли (KClO_3), шавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и гипса (CaSO_4), предложенный в 1937 г. в Советском Союзе И. Г. Фридом. Нелишним будет напомнить, что в то время двуокись хлора являлась действующим началом препарата, предложенного для обеззараживания индивидуальных запасов воды - неопантоцида. При использовании этого препарата двуокись хлора получали при взаимодействии хлористохлорного кальция и пироксернохлорного натрия, входящих в состав неопантоцида, в присутствии хлорного железа как катализатора.

В обзоре, посвященном водоснабжению в США [217] (1963г.), констатируется, что диоксид хлора получают непосредственно на водопроводах действием хлорной воды на раствор хлорита натрия. Весовое соотношение хлорита натрия и хлор-газа составляет 3:1. Концентрация раствора хлорита – 2-20%, хлорной воды – 0,5-1 г/л. Время контакта растворов до введения в воду обычно 5 мин., доза диоксида хлора колеблется от 0,5 до 1 мг/л.

В монографии, посвященной очистке природных вод [74] (1971) отмечено, что двуокись хлора готовится на месте использования путем барботирования хлора через подкисленный раствор хлорита натрия NaClO_2 или кальция $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$:



либо воздействием на хлорит натрия соляной кислоты:



либо введением при нагревании в подкисленный серной кислотой раствор хлората натрия или бертолетовой соли восстановителей (метанола, угольной пыли).

При барботировании хлором в высоких деревянных баках подкисленного до $\text{pH}=2,0-3,5$ раствора хлорита натрия или кальция получается раствор двуокиси хлора с содержанием ClO_2 в пересчете на Cl_2 , равным $250-500 \text{ г/м}^3$. Из 1 кг хлорита натрия и 400 г газообразного хлора образуется около 750 г двуокиси хлора в виде нестойкого водного раствора. Стабилизация этого раствора, делающая возможным длительное его хранение, достигается введением в раствор карбоната перекиси натрия. При насыщении раствора карбоната перекисью натрия получают раствор 5 %-ной концентрации по ClO_2 .

В [86] упоминается, что диоксид хлора получают непосредственно на водопроводных станциях в результате взаимодействия хлорита натрия с хлором, разбавленной соляной кислотой или с озоном.

В известной монографии [90] (1991 г.) дана следующая характеристика способов получения диоксида хлора:

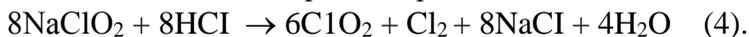
1. При взаимодействии хлорита натрия с хлором:



По реакции массовое соотношение NaClO_2 и Cl_2 должно составлять 1:3. При соблюдении этого отношения выход ClO_2 достигает 60-70 %. Для повышения выхода ClO_2 необходимо увеличить количество хлора в смеси так, чтобы массовое отношение хлора к хлориту составляло 1:1. При таком избытке хлора выход ClO_2 возрастает до 95 %. Избыток хлора необходим для достижения опти-мального pH , при котором происходит наиболее полное разложение хлорита. Неразложившейся хлорит придает воде неблагоприятные органолептические свойства.

2. При взаимодействии хлорита натрия с соляной кислотой. Характер реакции зависит от концентрации

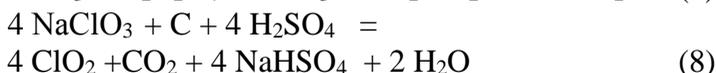
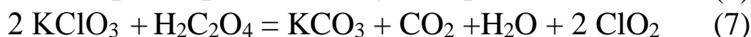
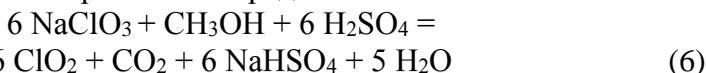
кислоты. Применение концентрированной кислоты позволяет получить в качестве продукта реакции свободную хлоритную кислоту, которая тотчас же разлагается на диоксид хлора и хлор:



В случае применения разбавленной соляной кислоты разложение происходит по уравнению



3. Восстановлением хлоратов натрия или калия метанолом, щавелевой кислотой либо древесными опилками в сернокислой среде:



4. При взаимодействии хлорита натрия с озоном:



Из всех перечисленных методов синтеза диоксида хлора хлорирование водного раствора хлорита натрия – наиболее удобный в технологическом отношении. Однако этот метод пригоден лишь при наличии дешевого хлорита натрия.

Некоторый интерес представляет образование диоксида хлора при восстановлении соляной кислотой хлорита натрия, получаемого электролизом поваренной соли при температуре 60 °С.

Согласно работе российских авторов [80], поскольку валентность хлора в ClO_2 равна четырем, его можно получать окислением соединений хлора с меньшей валентностью (хлора, гипохлоритов, хлоритов) или восстановлением соединений хлора с большей валентностью (хлоратов и перхлоратов). На практике нашли применение оба способа. Предпринимались попытки разработать электрохимический способ получения ClO_2 .

Технический ClO_2 , содержащий примеси хлора и диоксида серы, производят непосредственно на предприятиях и используют на месте при отбеливании целлюлозы в виде водного раствора концентрацией 5 г/л. Его производство основано на восстановлении хлората натрия в кислой среде (солянокислой или сернокислой) хлоридами или диоксидом серы.

По мнению авторов, указанные способы получения диоксида хлора отличаются относительной сложностью аппаратурного оформления технологической схемы и систем блокировок, требуют значительных производственных площадей и квалифицированной эксплуатации, что делает нерациональным их реализацию на водопроводных станциях или станциях водоочистки и водораспределения.

Авторы считают, что для условий Российской Федерации задача развития производства хлорита натрия в виде раствора или в безводной форме технически легко осуществима, поскольку на крупных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности хорошо освоена технология получения технического диоксида хлора.

Хлорит натрия, являющийся безопасным "концентратом" диоксида хлора, получают из технического диоксида хлора путем химической очистки газа от сопутствующих технологических примесей или минуя ее в зависимости от целей дальнейшего применения и последующего химического концентрирования в безопасный водный щелочной препарат с использованием гидроксида щелочного металла, например, натрия, и восстановителя, например, перекиси водорода.

Для дальнейшего превращения на станциях водоочистки и водоподготовки водного раствора хлорита натрия или обезвоженного продукта в газ или водный раствор газа (диоксида хлора) необходимы специальные установки.

В установках реализуется один из двух возможных освоенных на практике способов окисления хлорита натрия: хлором (хлоритно - хлорный способ) или соляной кислотой (хлоритно - хлоридный способ).

Разработанная авторами технологическая схема получения диоксида хлора на основе препаратов "Хлорокс-ПВ" и "Хлорокс-СВ" позволяет производить эффективную очистку питьевой воды и промышленных вод. Технология может быть реализована с использованием резерва мощности и площадей действующих производств технического диоксида хлора.

В обзоре литературы [79] о способах получения диоксида хлора в оборудовании различных фирм (из хлорита натрия, из хлората натрия и др.), перспективах применения отечественных модификаций хлорита натрия (Хлорокс-ПВ, Хлорокс-СВ) автор заключает: хлоритный метод получения чистого газа диоксида хлора хорошо изучен в производственных условиях многих водоочистных станций мира, что дает предпосылки для его использования в России. Качество питьевой воды, подготовленной с применением чистого диоксида хлора, соответствует высокому мировому уровню.

В другой работе [93] предложена разработка технологии получения диоксида хлора из хлората натрия, выпускаемого отечественной промышленностью. Процесс основывается на окислительно - восстановительном взаи-модействии хлората и хлорида натрия в кислой среде. Установлены оптимальные условия процесса (концен-трация, соотношение реагентов, температура, скорости подачи реагентов). Разработана модульная установка для испытаний непосредственно на водоочистной станции производительностью до 20 г диоксида хлора/час, работающая в автоматическом режиме, с применением

систем блокировок, предотвращающих возможность возникновения аварийных ситуаций.

Испытания диоксида хлора для постдезинфекции воды в г.Виартон (Онтарио, Канада) [583] продемонстрировало высокую технологичность, эффективность и надежность генераторов диоксида хлора ERCO R101, которые обеспечивают получение диоксида хлора высокого качества для дезинфекции воды.

Согласно разработкам известного специалиста в сфере проектирования генераторов диоксида хлора Masschelein W.J. (Бельгия), который делится опытом производства диоксида хлора в Брюсселе [498], улучшенные проекты реакторов увеличили выход диоксида хлора от 65-80 % до 95 % теоретического выхода.

В работе [571] рассмотрены приборы системы BelloZon для обеззараживания воды диоксидом хлора. Реагент получают в виде 2 %-ного раствора непосредственно перед дозировкой в обрабатываемую воду путем смешивания растворов соляной кислоты и хлорита натрия. Подача растворов осуществляется мембранными насосами. Выпускаются приборы марок CD и CDO производительностью по диоксиду хлора 300 – 1500 и до 4000 г/ч соответственно.

Более подробное описание конструкции и принципа действия установки “Bellozon” для получения диоксида хлора содержится в статье другого автора [461]. Установка состоит из двух накопительных емкостей для хранения 9 %-ного водного раствора HCl, 7,5 %-ного водного раствора NaClO₂, дозировочных насосов, реактора, блока электронного управления, анализатора концентрации ClO₂ и системы коммуникаций с магнитными регулирующими вентилями. Из накопительных емкостей растворы HCl и NaClO₂ подаются в реактор, где происходит выделение свободного ClO₂ при стехиометрическом соотношении

~0,8 М ClO₂ на 1 М NaClO₂. Установки выпускаются производительностью от 33 до 500 г ClO₂ в час. Показаны преимущества применения установки для обработки питьевых и сточных вод.

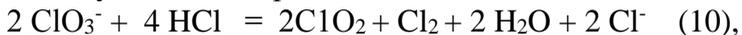
В другой работе [696] описано, что для обработки воды диоксидом хлора используют как концентрированные (24,5 % раствор NaClO₂ и 32 % раствор HCl), так и разбавленные (7,5% раствор NaClO и 9% раствор HCl).

Фирма «Degussa» сообщает о получении диоксида хлора путем электролиза раствора NaCl [327].

Различные конструктивные особенности оборудования по генерированию и дозированию диоксида хлора представлены в некоторых других публикациях [248, 328, 539, 603].

Анализ существующих современных технологий производства диоксида хлора, изложенных, в том числе, в уже цитируемой работе [331], позволяет заключить следующее. Почти все типы генераторов вырабатывают 2 %-ный раствор диоксида хлора, который подается непосредственно в подготовленную для обеззараживания воду. К наиболее распространенным методам промышленного получения диоксида хлора относятся окисление хлоритов или восстановления хлоратов.

Основные реакции процесса получения диоксида хлора, который получают из хлоратов



что ведет к формированию ClO₂ и Cl₂ в молярном отношении 2:1, и



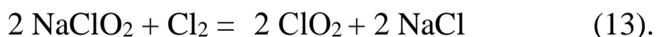
что сопровождается следующей побочной реакцией с формированием хлора



Синтез диоксида хлора из хлоратов применяется для производства большого количества этого вещества (≥ 1

т/сутки). Этот способ требует достаточно сложного оборудования, возможны проблемы с качеством водного раствора, который может содержать примеси хлоратов, хлоритов и свободного хлора.

Процесс производства диоксида хлора из хлоритов - приоритетный в области водообработки. Диоксид хлора может быть получен при взаимодействии хлоритов с хлором или с сильной кислотой. При синтезе диоксида хлора из хлорита натрия и хлора применяют два процесса: хлор используется как водный раствор хлорноватистой кислоты или в молекулярной газовой форме. Первые системы для производства диоксида хлора состояли из дозирования раствора хлорита натрия в водный раствор хлора



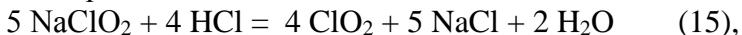
Этой реакцией получали раствор ClO_2 с соответствующим выходом, однако с 200-300% избытком хлора, относительно стехиометрии предыдущей реакции. Как следствие, полученный раствор диоксида содержал повышенные количества хлора. Появление HClO при растворении хлора в воде оказывает содействие протеканию побочной реакции с образованием хлоратов



При взаимодействии концентрированных растворов хлорита натрия с газообразным хлором под вакуумом раствор диоксида хлора содержит остаточный хлор <5 % от полученного диоксида хлора, но контроль за реакцией очень затруднен. Процесс хлорит/хлор, с одной стороны, дает высокие выходы диоксида хлора и низкие концентрации остаточного хлора, с другой - представляет серьезные осложнения по использованию газообразного хлора, значительно повышает риск опасности эксплуатации сложной системы.

Синтез диоксида хлора из хлорита натрия и соляной

кислоты по реакции



уже упоминавшейся выше, наиболее часто используется в области водообработки в связи с надежностью и доступностью необходимого оборудования. Этот метод отвечает требованиям к качеству полученного раствора, подлежит автоматизации, контролю, безопасен в эксплуатации. Для получения высоких выходов диоксида хлора применяют 300% избыток соляной кислоты по сравнению со стехиометрическими количествами; pH реакционной среды должна иметь значение $< 0,5$.

Растворы диоксида хлора, которые используются в водоподготовке, могут содержать хлор, хлораты и хлориды. При соответствующих эксплуатационных режимах возможно приготовить растворы диоксида хлора без хлора, с незначительными количествами ($< 5\%$) хлоратов. Принципиальная технологическая схема генерирования и дозирования диоксида хлора представлена на рис. 5.1.

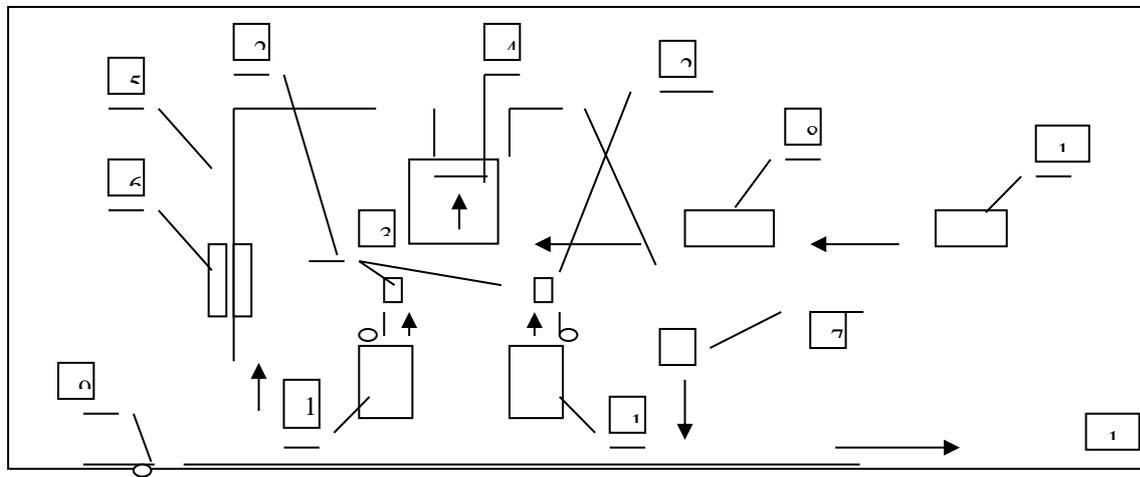


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема генерирования и дозирования диоксида хлора (ДХ): 1 – емкости с реагентами; 2-датчики емкостей; 3 – дозирующие насосы; 4 – генератор ДХ; 5 – байпасная линия; 6 – ротаметр; 7 – устройство для ввода раствора ДХ в поток воды; 8 – микропроцессор управления; 9- расходомер; 10 – датчик концентрации ДХ в воде; 12 - труба, по которой вода с ДХ подается в водовод.

6. ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ

6.1. Общая характеристика применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки

В настоящее время накоплен определенный опыт по обработке воды диоксидом хлора на различных стадиях технологического процесса. Диоксид хлора используют в технологии подготовки питьевой воды как на стадии преокисления, так и на стадии постобеззараживания. По сравнению с хлором для диоксида хлора характерны более низкие дозы и более высокая скорость взаимодействия с компонентами воды (0,1-2,0 мг/дм³ и 0,5 часа контакта для конечного обеззараживания) [201]. Эффективными бактерицидными концентрациями для постобеззараживания являются 0,2-0,4 мг/дм³, при которых остаточные концентрации хлоритов не представляют опасности для здоровья человека [331]. В этих же концентрациях диоксид хлора предотвращает возникновение неприятных запахов и привкусов в воде. Низкие дозы его достаточно эффективны и сохраняют бактериостатическое действие продолжительное время, что очень важно при использовании диоксида хлора в системах водораспределения большой протяженности. Благодаря высоким бактерицидным свойствам и стабильности диоксид хлора может применяться для предупреждения развития микроорганизмов в распределительных сетях в отличие от озона [цит. по 165, 548]. На стадии постдезинфекции диоксид хлора проявляет двойное действие: бактерицидное и вирулицидное в форме диоксида хлора; бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорит-иона. Как бактерицидный агент, диоксид хлора может оставаться активным в воде на протяжении по

крайней мере 48 часов, то есть обладает пролонгирующим эффектом [331].

Для предохранения природной воды (улучшения процесса коагуляции, удаления железа и марганца, предотвращения роста водорослей, деструкции некоторых токсических органических соединений, др.) применяют дозы диоксида хлора 1,8-2,0 мг/дм³ (не более 5 мг/дм³) [331, 563], что не приводит к образованию в питьевой воде ТГМ и других хлорорганических соединений.

Для снижения концентрации органических загрязнителей необходимы дозы диоксида хлора 0,5-2,0 мг/дм³ с временем контакта от 15 до 30 мин. в зависимости от характеристики воды [331, 563]. Эффективность альгоцидного действия проявляется при дозах диоксида хлора 0,5-1 мг/дм³.

История обобщающих публикаций по применению диоксида хлора в технологиях водоподготовки достаточно показательна. Так, в первом послевоенном учебнике [103] по коммунальной гигиене со ссылкой на цитируемые нами работы Н.Н.Трахтман отмечается возможность использования для дезинфекции воды двуокиси хлора, обладающей среди соединений хлора наибольшей бактерицидностью.

В руководстве по гигиене водоснабжения (1975) [181] констатировано применение двуокиси хлора на 150 водоочистных станциях США для предупреждения и борьбы с хлорфенольными и другими запахами; в отдельных случаях для целей окисления железа, марганца. Отмечено преимущество двуокиси хлора перед обычным хлорированием и для предупреждения появления хлорфенольных запахов при загрязнении воды бензином, меркаптаном и др.

Автор упоминает об исследованиях, касающиеся выявления химизма процесса при поступлении двуокиси хлора в

воду [531], результаты которых показали, что при pH 6,0-8,0 двуокись хлора в воде образует хлористую кислоту HClO_2 , являющуюся сильным окислителем. В присутствии органических веществ хлористая кислота восстанавливается с образованием хлорита и хлорида.

Опыт использования двуокиси хлора свидетельствует о том, что имеется полная возможность наряду с получением бактерицидного эффекта предупредить появление привкусов и запахов, обычно возникающих при хлорировании воды, содержащей фенолы, или уничтожить имеющиеся специфические запахи воды.

В монографии, посвященной технологиям очистки природных вод [74], констатировано, что бактерицидность двуокиси хлора при $\text{pH} = 7$ практически не отличается от бактерицидности хлора. При $\text{pH} > 7,5$ двуокись хлора имеет более высокую бактерицидность, чем хлор. Особенно эффективна двуокись хлора при обеззараживании вод с высоким содержанием органических веществ и аммонийных солей. Поэтому она применяется для обеззараживания бытовых сточных вод после их биологической очистки.

Авторы считают, что в связи с высокой стоимостью двуокиси хлора целесообразно ее совместное применение с хлором; при этом хлор необходимо вводить в воду на насосной станции или перед отстойниками в дозе, равной хлорпоглощаемости воды, а двуокись хлора - в осветленную воду в дозе 0,5-1 мг/л для глубокого обеззараживания воды, а также для снижения привкусов, запахов и цветности воды.

В работе [41] отмечено, что для достижения равного эффекта в улучшении вкуса и запаха воды, загрязненной одноатомными фенолами, двуокиси хлора требуется в 8-10 раз меньше, чем хлора. Одной из причин этого, по-видимому, является способность двуокиси хлора избирательно реагировать с органическими примесями воды.

В монографиях Л.А.Кульского [86, 87, 90] двуокись хлора характеризуется как средство, которое обладает рядом преимуществ по сравнению с хлором: более высоким дезодорирующим и бактерицидным действием; наличие аммиака в воде не влияет на окислительные свойства двуокиси хлора; при обработке воды, содер-жащей фенолы, не появляются хлорфенольные запахи, так как фенол практически полностью окисляется двуокисью хлора до хинона и малеиновой кислоты, в малых концентрациях не имеющих запаха и вкуса.

В технических записках по проблемам воды (Дегремон) [33] диоксид хлора характеризуется как высокоэффективный окислитель с сильными дезодорирующими и отбеливающими свойствами. Его действие на патогенные микроорганизмы, по крайней мере, равно действию хлора. Этот дезинфектант целесообразно использовать вместо хлора в том случае, когда обрабатываемая вода содержит следы фенола, который, соединяясь с хлором, придает воде неприятный хлорфенольный запах. Диоксид хлора быстро окисляет соли железа (II), превращая их в нерастворимый гидроксид железа (III). Подобным образом он осаждает соли марганца в виде его диоксида при условии избыточной концентрации диоксида хлора, которая зависит от значения рН. Таким образом, применение диоксида хлора на стадии предварительного хлорирования позволяет удалить из воды эти металлы.

В работе [373], посвященной преимуществам и недостаткам химического окисления и дезинфекции озоном и диоксидом хлора последний рассматривается как адекватная альтернатива хлорированию.

В Руководстве по контролю качества питьевой воды [182] двуокись хлора названа сильным окислителем, который добавляют в воду для обеззараживания и контроля

вкуса и запаха. Она быстро разлагается на хлорит-, хлорид- и хлорат-ионы.

Ряд руководств, посвященных хлорированию и дезинфекции в целом [378, 619, 676, 685], уделяют диоксиду хлору как альтернативному хлору дезинфектанту пристальное внимание.

В обзоре литературы и некоторых материалов собственных исследований [375] сделано заключение о перспективности применения диоксида хлора как на больших предприятиях водоподготовки, так и в процессе подготовки воды для жителей небольших населенных пунктов. Химические свойства диоксида хлора позволяют использовать его как на стадии предокисления воды из источника, так и на финальных стадиях обеззараживания питьевой воды.

Стоимость дезинфекции с использованием диоксида хлора вполне сопоставима со стоимостью применения других методов обеззараживания воды, однако безусловными преимуществами диоксида хлора является отсутствие способности к инициации образования тригалометанов и высокая активность в отношении многочисленных бактерий, вирусов и простейших, вызывающих кишечные заболевания. Применение диоксида хлора не требует какого-либо специального обучения, генераторы для получения диоксида хлора многочисленны и доступны, а технология его использования в водоподготовке хорошо отработана, что сделало этот метод доступным и широко применяемым в Европе.

Согласно [494] с 1989 г. в Японии начаты дополнительные исследования эффективности различных методов дезинфекции воды (диоксида хлора, озона, хлораминов, свободного хлора и УФ-излучения) на предприятиях вододобработки. Внедрение такой масштабной программы

обусловлено необходимостью пересмотра представлений об оценке риска для здоровья средств, применяемых для дезинфекции воды, а также их побочных продуктов. Исследования проводят на специально построенном экспериментальном заводе и функционирующих предприятиях водообработки.

Диоксид хлора рассматривается как перспективное средство обработки воды для питьевых нужд в различных странах: Германии [329, 361, 593], Венгрии [549], Швейцарии [601, 632], Нидерландах [659], Польше [297].

В обстоятельном обзоре французских авторов [350] констатируется, что диоксид хлора среди применяемых в настоящее время в питьевой водоподготовке реагентов-окислителей находит все большее применение. Авторы относят к достоинствам диоксида хлора стабильность в воде и отсутствие диссоциации при нейтральных значениях рН, а также высокую окислительную способность практически в любых условиях. Диоксид хлора легко получают на месте применения реакцией хлора (соляной кислоты) с хлоритом натрия. Диоксид хлора обладает высокими бактерицидными свойствами, благодаря чему его применение наиболее эффективно на стадии обеззараживания с целью ингибирования биологической активности в распределительной сети. С помощью хлорит-ионов удается обеспечивать окисление ионов двухвалентных железа и марганца с выделением соответствующих гидроксида и диоксида этих металлов с теоретическим расходом хлорита 1,2 и 2,45 мг/мг соответственно. С помощью хлоритов удается окислять некоторые галогенопроизводные, например, иодиды, а также нитриты и некоторые органические вещества (третичные и вторичные амины, серосодержащие соединения, активные ароматические циклические соединения). Наконец, применение диоксида хлора не

приводит к образованию токсичных хлорорганических веществ, например, ТГМ, и даже способствует окислению соединений, являющихся предшественниками последних. Практическое применение диоксида хлора целесообразно для следующих целей: улучшение органолептических характеристик (вкус и запах) воды, извлечение железа и марганца, окисление органических веществ без образования тригалогенметанов. Главным недостатком применения диоксида хлора является образование хлоритов и небольших количеств хлоратов, что может быть устранено адсорбцией на активных углях. Сделан вывод о перспективности применения диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды.

В сообщении Комитета AWWA, посвященном дезинфекции больших и средних систем водоснабжения, обслуживающих 10000 или больше населения, отмечено увеличение использования альтернативных форм хлора, в частности диоксида хлора [334].

В монографии, характеризующей водоснабжение больших городов зарубежных стран, отмечено, что для обеззараживания фильтрата используют, главным образом, двуокись хлора, приготавливаемую на месте [234].

В последние годы опубликован ряд отечественных обзоров литературы [24, 81, 130, 170, 171], посвященных общим и частным вопросам применения диоксида хлора, среди которых представляется целесообразным выделить работу о гигиенических аспектах применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении [165].

В заключение этого краткого обобщающего раздела мы считаем необходимым сослаться на весьма интересную работу американских авторов, посвященную определению потребности в дезинфекции [275]. Интеграция дезинфекции в структуру проекта - новый подход для определения

потребности в соответствующем оборудовании для дезинфекции воды, используемый US EPA.

Потенциальные предпочтения отдаются более низким дозировкам дезинфицирующего средства, уменьшению затрат дезинфицирующих средств и, как следствие, уменьшенному образованию побочных продуктов дезинфекции. Выполнимость такого подхода представлена в поддержанном AWWA проекте, завершённом в 1998. Удобная для пользователя модель была положена в основу оригинальной концепции проекта, которая позволяет обслуживающему персоналу, консультантам и операторам определять специфичные потребности в дезинфекции. Модель имеет четыре компонента или модуля: гидравлические характеристики; изменение потребности в дезинфицирующем средстве; кинетику инактивации микроорганизмов и формирование побочных продуктов дезинфекции. Реализация проекта в штате Колорадо позволила существенно (на 15 %) сократить вводимые дозы диоксида хлора. Дополнительные исследования показали, что внедрение данной модели создает необходимые условия для уменьшения дозы дезинфицирующего средства на 8-35 % с соответствующим сокращением образования побочных продуктов дезинфекции.

В программной статье, посвященной настоящему и будущему дезинфекции, опубликованной еще в 1974 году, то есть на заре «эры тригалометанов», ведущий специалист по данной проблеме США, председатель комитета дезинфекции AWWA Клиффорд Вайт [684] предлагает следующие аспекты дезинфекции как пути обеспечения полностью приемлемой воды для питья:

1. Важность проблемы контаминации питьевой воды вирусами и поиска адекватного вирулицидного агента.
2. Важность колиформных бактерий как санитарно-показательных микроорганизмов.

3. Необходимость устранения нежелательных вкусов и запахов.

С точки зрения автора, решение проблем дезинфекции воды лежит в плоскости дифференцированного комплексного подхода в каждом конкретном случае, что гипотетически можно постулировать следующим образом:

1. При современном уровне знаний нет оснований говорить о том, что существует одно дезинфицирующее средство, способное полностью очистить воду. Например, интенсивно загрязненные поверхностные воды больших рек Западной Европы требуют трех дезинфицирующих средств: (1) хлорирование в дозе, обеспечивающей реальный свободный остаточный хлор после процесса осаждения; (2) двуокись хлора, добавленная в воду после фильтров; и (3) озон для заключительной дезинфекции и снижения цветности.

2. Применение озона требует дополнительного хлорирования перед подачей воды в систему распределения. В этом плане возможно применение двуокиси хлора как самостоятельно, так и в комбинации с озоном, который реагирует с ней, препятствуя восстановлению до хлорит-иона. Это позволяет максимально контролировать вкус и запах.

3. Необходимо учитывать широкий ряд требований к обработке исходной воды: от хлорирования сверхнизкими дозами до комбинации хлорирования контрольной точки с последующим введением озона или двуокиси хлора.

4. Нет никакой химической панацеи для дезинфекционного процесса, и никакой специфический процесс не заслуживает преимуществ по сравнению с другим процессом. Необходимо использовать преимущества всех доступных видов дезинфекции. Это включают такие наиболее практичные, как: (1) хлор, (2) двуокись хлора, (3) озон, и возможно, (4) бром.

Иллюстрацией такого дифференцированно-комплексного методического подхода к водоочистным технологиям являются результаты исследований по применению диоксида хлора в конкретных технологических схемах водоподготовки, приведенные нами ниже.

6.2. Опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки

Первые сообщения о применении диоксида хлора в технологическом процессе подготовки питьевой воды появились за несколько лет до результатов собственно научных исследований об эффективности его действия. Таким образом практика несколько обогнала науку в констатации и понимании потребности поиска и обоснования использования альтернативных хлору средств обработки воды.

Так, авторы первой публикации [265] (со ссылкой на две более ранние работы) [527, 638] о промышленном использовании диоксида хлора применяли его введение в необработанную воду и в воду после фильтров. На водопроводной станции Ниагарского водопада двуокись хлора получали при введении раствора хлорита натрия (31 г/л по активному хлору) в выпускную трубу хлоратора. Пройдя через смесительный резервуар, диоксид хлора поступал в воду после скорых фильтров перед резервуаром чистой воды.

Результаты обработки воды диоксидом хлора показали следующие его преимущества:

- Улучшение вкуса и запаха, обусловленных фенолами, морскими водорослями, нефтяными отходами и др.
- Обеспечение строгого соответствия условиям обработки (автоматизация).

- Возможность контроля вкуса и запаха обрабатываемой воды.
- Экономичность.
- Наличие остаточного диоксида хлора в системе распределения как гарантия отсутствия нежелательных запахов.

В СССР диоксид хлора впервые был успешно апробирован на Томском водопроводе с целью устранения хлорфенольного запаха [195].

Опыты были поставлены в тот период года, когда наблюдается значительное увеличение содержания фенола в воде реки Томи. Используемую в опытах воду забирали со станции первого подъема томского водопровода, то есть до момента воздействия на нее химических агентов.

Доза хлора во всех опытах колебалась от 0,7 до 1,5 мг/л при наличии в воде после хлорирования остаточного хлора в пределах 0,2-0,52 мг/л.

Несмотря на то, что содержание фенола в этих опытах превышало установленную предельно допустимую концентрацию и составляло 0,015—0,16 мг/л, при обработке воды двуокисью хлора в 6 опытах из 7 отмечалось отсутствие хлорфенольного запаха и только в одном опыте определялся слабый запах (1 балл). В параллельных опытах с хлорной известью во всех случаях было установлено наличие хлорфенольного запаха, как правило, усиливавшегося при подогревании. Что касается бактерицидности указанных доз, во всех случаях был получен коли-индекс не более 3, что позволяло судить о достаточности обеззараживания воды в отношении патогенных бактерий кишечной группы.

Полученные данные позволили сделать вывод о целесообразности применения на Томском водопроводе в качестве дезинфицирующего вещества двуокиси хлора, которая, как показали наблюдения, наряду с высоким

бактерицидным эффектом, не ухудшает органолептических свойств воды, как это имеет место при применении хлорной извести.

В серии работ рассмотрены некоторые аспекты применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки.

Так, в работе [237] изучено взаимодействие двуокиси хлора с различными фенолами, нефтями, нефтепродуктами, аммиаком и гумусовыми веществами.

Установлено следующее:

- по величине удельного поглощения двуокиси хлора при рН 7,3 эти соединения располагаются в ряд: одноатомные фенолы > гумусовые вещества > двух- и трехатомные фенолы > нефтепродукты;
- для одного и того же эффекта в улучшении вкуса и запаха воды, загрязненной одноатомными фенолами, двуокиси хлора требуется значительно меньше, чем активного хлора;
- присутствие аммиака в воде, содержащей фенолы, не требует увеличения расхода двуокиси хлора на дезодорацию; в случае наличия в воде гумусовых соединений процесс улучшения вкусовых качеств воды протекает при соответственно повышенных дозах двуокиси хлора;
- двуокись хлора неприменима при обработке вод, загрязненных нефтями и нефтепродуктами.

В более поздних работах этих авторов, посвященной той же проблеме, получены сходные результаты [235, 238, 239].

В монографии М.А. Шевченко (1973 год), целиком посвященной физико-химическим аспектам обесцвечивания и дезодорации воды [236], автор резюмирует, что двуокись хлора целесообразно применять только для обработки воды, содержащей фенол. Оптимальная доза

двуокиси хлора, необходимая для разложения 1 г фенола, при концентрации его в растворе от 0,5 до 2,6 г/л составляет 1 г.

В монографии [89] анализируются существовавшие в то время (1961 г.) методы улучшения запаха и вкуса питьевой воды.

Констатировано, что двуокись хлора характеризуется высокой окислительной способностью и не образует при введении в воду соединений, усиливающих запах воды, что позволяет устранять привкусы и запахи, обусловленные жизнедеятельностью водорослей и актиномицетов. Авторы ссылаются на успешное применение двуокиси хлора в концентрации 0,25-0,5 мг/л для борьбы с запахом воды, возникающим в результате того, что водозаборная площадь водохранилища была покрыта дубовой порослью.

Также эффективно использование двуокиси хлора для обработки воды, содержащей продукты жизнедеятельности и отмирания зеленых, диатомовых, сине-зеленых водорослей и Protosoa, а также для обработки воды, содержащей органические вещества, источником которых является поступление производственных сточных вод.

Двуокись хлора вводится в необработанную воду после камер реакции, после отстойников и, наконец, после фильтров.

Применяемая для дезодорации доза двуокиси хлора колеблется в пределах 0,5-0,75 мг/л.

Анализируя данные литературы и собственные наблюдения, авторы приходят к такому выводу: несмотря на более высокое бактерицидное действие двуокиси хлора по сравнению с хлором, ее целесообразно использовать только для дезодорации, осуществляя обеззараживание воды хлором. Объясняется это тем, что в связи с повышенной окислительной способностью двуокиси хлора

по сравнению с хлором возрастает ее расход (~ в 2,5 раза) за счет окисления ряда находящихся в воде соединений, что, учитывая высокую стоимость двуокиси хлора, экономически не целесообразно.

Такой вывод вполне объясним, если учесть, что сделан он в 1961 году, то есть до констатации фактов взаимосвязи хлорирования воды и образования хлорорганических соединений и такого повсеместно распространенного в настоящее время явления, как хлоррезистентность.

В работе [672] описан опыт применения диоксида хлора для ликвидации привкуса и запаха в питьевой воде на станции водоподготовки в г. Эдмонтон (Канада). Город имеет 2 станции водоподготовки производительностью 320 000 и 100 000 м³/сутки. Процессы очистки воды на станциях включают: первичное окисление – обез-зараживание посредством диоксида хлора; коагулирование сульфатом алюминия и отстаивание; умягчение известкованием; фторидирование; вторичное обез-зараживание хлораминами; фильтрование на скорых песчаных фильтрах. Обработка воды сульфатом алюминия иногда дополняется введением полимеров. Порошко-образный активированный уголь (АУ) используется как дополнительное средство для контроля привкуса и запаха. Трехлетние эксперименты с диоксидом хлора позволили значительно снизить интенсивность привкуса и запаха и уменьшить количество жалоб потребителей. Исключение, однако, составляли периоды неполного удаления углеводов (фенолов, нефте-продуктов), поступавших с поверхностными стоками в реку в месте выше по течению водозабора одной из станций водоподготовки. Для изучения возможности ликвидации изложенных выше проблем, возникающих в связи с недостаточной эффективностью порошко-образного АУ по удалению углеводов, отмечена необходимость проведения

исследований с фиксированной загрузкой из активированного угля.

Авторы приходят к такому заключению: загрязнители (фенолы, нефтепродукты и жир) ливневой канализации в определенной степени подвергаются окислению диоксидом хлора; применение порошкообразного АУ эффективно в удалении углеводов, но оценка неспособности этих процессов устранить причины полностью, заключается в том, что молекула углеводорода является невосприимчивой к окислению диоксидом хлора в условиях обработки воды, а порошкообразный АУ недостаточно эффективен для полного удаления загрязнителей как источников запаха.

Водопроводная станция г.Виттен (ФРГ) после модернизации имеет максимальную производительность 5000 м³/ч питьевой воды [447]. В качестве исходной используется вода, забираемая из р. Рур, береговой фильтрат реки и грунтовые воды. На стадии предварительной очистки воды производится коагуляция коллоидных примесей солями алюминия или железа; для отделения образовавшихся хлопьев служит осадительный бак. После отстойника к воде добавляют раствор перманганата калия для окисления соединений марганца, а затем закачивают воды в скважины для инфильтрации. Предочистке подвергают только речную воду, остальные два компонента подают на инфильтрацию без дополнительной обработки. Очищенная инфильтрацией от взвешенных примесей вода подвергается озонированию. Доза озона 0,5 мг/л, при ухудшении качества исходной воды ее увеличивают до 1,5 мг/л. Теоретическое время контакта озono-воздушной смеси и воды ~6 мин. (при максимальной производительности установки). При необходимости после озонирования воду подвергают вторичному коагулированию раствором оксихлорида алюминия. Образовавшиеся хлопья отделяются в отстойниках

горизонтального типа. Затем вода поступает на шестисекционный многослойный напорный фильтр, выполненный из железобетона. Скорость фильтрования 10-15 м/ч; при необходимости она может быть уменьшена до 5 м/ч. Очистка фильтра от сорбированных примесей производится обратной промывкой водой при скорости до 25 м/ч. Каждую секцию фильтра промывают отдельно. Применен фильтр прямоточного типа, загрузка из трех слоев (сверху вниз): активированный уголь (фракция 3-5 мм); уголь или полукокс (2,5-3,0 мм); песок кварцевый (0,7-1,25 мм). Фильтрат собирают в накопительном баке, где дезинфицируют диоксидом хлора. В дозирующем устройстве смешивают растворы хлорита натрия и соляной кислоты, в результате чего получают рабочий раствор реагента с концентрацией диоксида хлора 2,5 г/л. Затем вода поступает в резервуар питьевой воды объемом 3000 м³, на выходе из которого с помощью раствора едкого натра корректируют значения рН (поддерживается на уровне ~8,0). Коррекция рН происходит в реакторе, представляющем собой трубопровод длиной 100 м, по которому питьевая вода подается на вход сетевых насосов. Такая технологическая схема позволяет повысить концентрацию кислорода в питьевой воде с 5-8 до 10-11 мг/л, снизить концентрации тригалогенметанов и марганца с 0,02-0,06 до 0,003 и с 6-8 до 0,01-0,02 мг/л соответственно.

В работе [358] при внедрении диоксида хлора получены следующие результаты. В связи с установлением жестких сроков введения в действие нового стандарта на содержание тригалогенметанов в питьевой воде (100 мкг/л), руководству очистной станции в г. Чезапик (шт. Вирджиния (США) было необходимо решить две задачи: 1) в экстренном порядке снизить к установленному сроку (ноябрь 1983) содержание тригалогенметанов, концентрация которых в распределительной сети достигала иногда 600

мкг/л, до нормы; 2) внести коренные изменения в технологию очистки воды с тем, чтобы уровень тригалогенметанов соответствовал требованиям стандарта. Первая задача была решена путем применения диоксида хлора вместо хлора: это позволило снизить концентрацию тригалогенметанов до 20 мкг/л. Для решения второй задачи проводилось технико-экономическое сравнение ряда методов для борьбы с тригалогенметанами. После скрупулезной оценки нескольких методов было принято решение использовать метод отдувки. Предварительные лабораторные исследования показали, что снижение рН обрабатываемой воды с 8,0 до 7,0 позволяет значительно снизить (до 50 %) потенциал образования тригалогенметанов после процесса отдувки. В течение периода, потребовавшегося для опытных исследований, проектирования и строительства производственных деаэраторов (12-14 месяцев), для борьбы с образованием тригалогенметанов временно использовался диоксид хлора.

С начала 70-х годов в США начинается период широкого внедрения диоксида хлора в технологии водоподготовки.

В этом плане показательна такая работа [266].

Подземная вода из глубоких скважин является источником водоснабжения г. Гамильтон (штат Огайо, США). Вода характеризуется удовлетворительными микробиологическими показателями и практически не содержит загрязнители антропогенной природы. Хлорирование такой воды приводило к неизменному ухудшению вкуса и запаха, что закономерно вызывало нарекания потребителей.

Инспектирование системы водоснабжения показало, что в тупиковых точках остаточный активный хлор отсутствовал, однако бактериологические показатели

находились в пределах приемлемых уровней. Вместе с тем, рекомендовалось поддерживать концентрацию остаточного активного хлора на уровне 0,2 мг/л в тупиковых точках системы распределения, для чего увеличить дозу хлора для обеспечения остаточного активного хлора на ВОС на уровне 0,4-0,5 мг/л. Это вызвало прогрессирующее увеличение жалоб от потребителей воды из-за резкого ухудшения вкуса и запаха воды для питья.

Альтернатива была предложена представителем химической фирмы г. Цинциннати: внедрить двуокись хлора. Исследования фирмы, проведенные в 1930 году, показали успешное применение двуокиси хлора для устранения запахов и привкусов, вызванных морскими водорослями, органическими соединениями, феноловыми смесями и другими субстанциями.

После получения разрешения от Департамента Здоровья штата Огайо были проведены двухмесячные эксперименты, которые показали, что двуокись хлора в остаточной концентрации 0,1-0,2 мг/л перед подачей воды в сеть и в концентрации 0,05-0,06 мг/л в тупиковых точках, обеспечивает отсутствие посторонних запахов и вкусов в системе распределения на протяжении 15 миль от ВОС. Результаты были настолько благоприятными, что муниципалитет принял решение использовать двуокись хлора постоянно.

Представители ЕРА в штате Огайо подтвердили успешность применения двуокиси хлора и рекомендовали данную технологию для нескольких городов штата для обработки поверхностных вод. Таким образом, г. Гамильтон стал первым городом, в котором была внедрена технология обработки двуокисью хлора подземных вод.

В этом плане представляет интерес сообщение [597], в котором исследованы грунтовые воды колодцев, которые входят в системы распределения некоторых муници-

палитетов областей Парма и Реджио Эмилия (Италия), до и после обработки диоксидом хлора и гипохлоритом. В динамике исследований ТГМ, общие галогенорганические соединения (ГОС), свободный и связанный хлор, диоксид хлора и хлорит определяли стандартными методами. До обработки воды ТГМ всегда отсутствовали, в то время как очень низкие уровни общих ГОС всегда идентифицировались. ТГМ присутствовал непостоянно в исследованных водах: в 54 % образцов вод, обработанных гипохлоритом, в 4 % - после обработки диоксидом хлора. Средние концентрации ТГМ составляли 0,34 мкг/л после гипохлорита и 0,073 мкг/л после диоксида хлора. Определение общих ГОС показало четырехкратное увеличение после гипохлорита (от 5,9 до 22,7 мкг/л) и двойное увеличение после диоксида хлора (от 6,8 до 14,5 мкг/л). Экспериментальные исследования, проведенные в лаборатории, подтверждали эту тенденцию. Авторы отмечают, что определение общих ГОС совместно с ТГМ представляется необходимым параметром для более полной оценки качества грунтовых вод и для более полного контроля процессов дезинфекции воды.

Работа [490] заслуживает того, чтобы прокомментировать ее подробнее

Эвансвиллский завод фильтрации, расположенный на реке в 1,6 км вверх по течению от города Эвансвилла, использовался как контроль для апробации пилотной установки. Завод состоит из двух отдельных систем обработки производительностью 133 500 м³/сутки каждая.

Пилотная установка включала камеру смешения, механический флокулятор и камеру регулирования. Исследуемая вода проходила через фильтр с гранулированным активированным углем.

Для удаления мутности использовали сернистый алюминий и анионные полимерные добавки в

концентрациях 12 и 0,8 мг/л, соответственно. Дезинфекцию производили 3 % - ным NaOCl и диоксидом хлором, который получали в генераторе путем реакции хлорита натрия (NaClO_2) с соляной кислотой (HCl).

Испытания включали две последовательные стадии: оценка и оптимизация действия пилотной установки и долгосрочный проект.

Стадия оптимизации состояла в изучении контроля и трех экспериментальных режимов работы. Контроль состоял в прехлорировании (до коагуляции и фильтрации) и постхлорировании (после фильтрации). Три экспериментальных способа были исследованы для выбора метода, который планировалось использовать в долгосрочном проекте.

Традиционная обработка природной воды показала следующее:

- низкие исходные уровни ТГМ (1,2 мкг/л) в природной воде не уменьшаются в течение обработки;
- уровень общего органического углерода (ООУ) в природной воде уменьшается на 40 % - от 4,2 мг/л до 2,5 мг/л;
- мутность природной воды уменьшается на 98 % от 20,6 до 0,3 НЕМ;
- общее количество коли-формных и гетеротрофных бактерий уменьшается от 5400 до 3800/100 мл и от 290 до 45/мл соответственно.

В течение заключительной части управляемой оптимизации, диоксид хлора вводили в природную воду в камере смешивания. Как и следовало ожидать, концентрация ТГМ не увеличивалась при обработке воды на пилотной установке. Диоксид хлора обеспечивал адекватную дезинфекцию: общее количество колиформ уменьшилось от 6300/100 мл до пределов обнаружения, а гетеротрофных бактерий сократилось от 6200/мл до 16/мл,

при этом концентрация диоксида хлора уменьшалась в результате обработки от 4 до 0,3 мг/л.

Установлено, что концентрация ТГМ в воде из распределительной системы после обеззараживания диоксидом хлора составляла 1,4 мкг/л, тогда как в контроле (хлорирование) - 141 мкг/л.

В долгосрочном проекте исследования эффективности дезинфекции диоксидом хлора проведено четыре эксперимента в процессе непрерывной работы пилотной установки в течение трех месяцев каждый по сезонам года.

Установлено сокращение концентрации ТГМ после дезинфекции диоксидом хлора. Сравнение средних уровней концентраций ТГМ для двух дезинфектантов показало уменьшение приблизительно на 60 %.

Диоксид хлора вводили в исходную воду в дозах, обеспечивающих остаточную концентрацию дезинфектанта 1,1 мг/л до фильтрации и 0,1 мг/л после фильтрации. Средняя остаточная концентрация хлора в контроле составляла 2,1 мг/л.

Констатировано сокращение уровня ТГМ при преокислении диоксидом хлора, при этом газовая хромато-масс-спектрометрия не идентифицировала никаких дополнительных органических побочных продуктов. Аналогичные результаты получены другой аналитической лабораторией (округ Джеферсон).

При усредненной производительности генератора 64,3 % средние дозы диоксида хлора составляли порядка 1,6 мг на преокисление и 0,3-0,5 мг/л на постобеззараживание.

Общее число колиформ природной воды колебалось от 1400 до 31500/100 мл на протяжении четырех сезонов. При преокислении диоксидом хлора число колиформ в воде после фильтров снизилось до уровня 7/100 мл, число гетеротрофов уменьшилось от 1500 - 6300/мл до 1-80/мл.

После постхлорирования ни колиформы, ни гетеротрофам обнаружены не были.

Промышленное внедрение предполагало выполнение следующих условий:

- мониторинг содержания гетеротрофов в нескольких точках завода и системе распределения в течение шести месяцев до изменения обработки и 12 месяцев после ее замены с фиксацией любого ухудшения бактериологического качества воды;

- ежедневный контроль полного уровня окислителя (сумма диоксида хлора, хлорита, хлората) от начала внедрения с фиксацией изменений и ежемесячным отчетом государственному управлению здоровья;

- эксплуатация оборудования в режиме обеспечения полной остаточной концентрации окислителя $<1,0$ мг/л в распределительной системе.

- любое ухудшение качества воды, зафиксированное департаментом EPA и отделом здравоохранения штата Индиана, означало переоценку проекта и отмену данной технологии.

Данное оборудование, производительность которого составляла 6,4 кг диоксида хлора/час, начали использовать в схеме обработки в августе 1983 года. Диоксид хлора вводили в природную воду и равномерно распределяли между двумя системами обработки. В течение первых пяти месяцев эксплуатации использовали различные дозы диоксида хлора для оценки уровня сокращения ТГМ и расчета оптимальной дозы для обеспечения необходимой остаточной концентрации диоксида хлора в тупиковых точках водораспределительной системы.

В процессе эксплуатации оборудования констатируется соответствие остаточной суммарной концентрации диоксида хлора, хлоритов и хлоратов требованиям US EPA ($<1,0$ мг/л). При средней дозе диоксида хлора на

предокисление 1,2 мг/л остаточные концентрации его в водопроводной воде составили в среднем 0,5 мг/л, то есть порядка 42 % дозируемого диоксида хлора составляли его остаточную концентрацию. Способность поддерживать такие относительно низкие уровни окислителя обеспечивалась работой нового поколения оборудования (генератора диоксида хлора), эффективность которого составляла 95 % за 18-месячный период. Определение концентраций диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, а также оценку эффективности работы генератора осуществляли амперометрическим методом, что позволило, с одной стороны повысить точность и максимально автоматизировать схему контроля, с другой - определять концентрации хлоратов, которые невозможно определить другими методами.

Таким образом, внедрение предокисления воды диоксидом хлора позволило обеспечить как снижение уровня общих ТГМ до 50 - 80 мкг/л, так и соответствие водопроводной воды нормативам по бактериологическим показателям и по суммарной концентрации остаточного диоксида хлора (<1,0 мг/л). Данная технология получила положительную прогностическую оценку в контексте отсутствия каких-либо неблагоприятных эффектов для здоровья потребителей..

Сходные результаты получены при внедрении диоксида хлора в технологическую схему водоподготовки г. Галвестон, штат Техас [530].

Рассмотрено влияние двуокиси хлора на электрокинетический потенциал коллоидных частиц в природной воде (образцы о. Ниемисте). Показано, что в кислой среде двуокись хлора в дозах 3-11 мг/л уменьшает концентрацию и электрокинетический потенциал коллоидных частиц, улучшает условия коагуляции взвешенных частиц, заметно уменьшает цветность воды [77].

В работе [355] рассмотрен опыт использования диоксида хлора вместо хлора для обеззараживания речной воды в г. Лаваль (Канада) на станции водоподготовки производительностью 110 тыс. м³/сут. Диоксид хлора, получаемый в специальном автоматическом генераторе «CIFEC» на основе реакции хлора и хлорита натрия, применяли на стадии предварительной обработки воды (барботированием в накопителе), что приводило к некоторому увеличению дозы озона на стадии окисления органических веществ для окисления диоксида хлора и хлорита. Наибольший эффект достигнут на конечной стадии обработки воды (после озонирования), поскольку обеззараживающее действие диоксида хлора и образующегося хлорита при их остаточной концентрации 0,1-0,2 мг/л продолжается длительное время, в том числе и в сетях водоснабжения. Найдено эмпирическое соотношение, связывающее величину дозы вводимого диоксида хлора с концентрацией в воде общего органического углерода и температурой, которое справедливо для конечной ступени водоподготовки. Применение диоксида хлора приводит к практически полному отсутствию в обработанной воде тригалогенметанов и других хлорорганических соединений, а при соблюдении расчетных режимов обработки одновременно решается проблема запаха и вкуса воды.

В более поздней публикации [457] (1998 г.) обобщен опыт применения диоксида хлора в г. Лаваль. К этому времени диоксид хлора использовали на двух предприятиях водоподготовки и планировали внедрить обработку диоксидом хлора на третьем предприятии. В работе обоснованы причины такого выбора дезинфектанта, описан проект, включающий генераторы диоксида хлора, точки применения дезинфектанта, в том числе, при

постдезинфекции. Обсуждаемые проблемы эксплуатации включали аналитический контроль за работой генератора и обработанной водой, изменения дозировки при колебаниях температуры. Представлены простые линейные отношения между остаточным диоксидом хлора, общим органическим углеродом и температурой; приведено уравнение для выражения этих отношений. С началом применения диоксида хлора в водоподготовке фактически исчезла проблема тригалогенметанов в питьевой воде, потребляемой населением города. Однако, необходимость продолжения исследований обоснована потребностью в установлении максимально приемлемых концентраций диоксида хлора, которые не сопровождаются образованием побочных продуктов дезинфекции. В приложениях описаны методики измерения концентрации диоксида хлора йодометрическим методом, а также диоксида хлора и хлорита в обработанной воде DPD-титриметрическим методом.

Внедрение диоксида хлора в практику обработки воды в Израиле также является достаточно показательным [473].

Схема обработки воды озера Kinneret на заводе Tel Katzir включает фильтрацию, флокуляцию и дезинфекцию диоксидом хлора. Изучены четыре режима обработки, в результате чего оптимальный способ определен как введение коагулянта (сульфата алюминия) перед фильтрацией, а диоксида хлора после фильтрации.

Цель настоящего исследования состояла в оценке эффективности диоксида хлора при дезинфекции питьевой воды в системе водообработки.

Сравнительная оценка различных способов показала следующее:

- Содержание взвешенных веществ (ВВ) уменьшалось на первом этапе фильтрации на 50-70 % с последующим сокращением более чем на 80 % после дополнительного

введения сульфата алюминия как коагулянта. Второй этап фильтрации обеспечивал дополнительное сокращение ВВ на 10-30 %. Отмечено, что ресурс первого фильтра был меньшим по сравнению с ресурсом второго, в связи с чем было предложено использование различных коагулянтов для улучшения работы фильтра.

- Уменьшение концентрации водорослей (по хлорофиллу) после фильтрации сопровождалось уменьшением в содержании ВВ. Дополнительное введение диоксида хлора вызывало дальнейшее уменьшение в концентрации морских водорослей, тогда как каких-либо изменений в содержании природной органики не отмечено. Это может объясняться тем, что диоксид хлора расходовался на расщепление хлорофилла и инактивацию водорослей, тогда как органический углерод оставался количественно неизменным из-за формирования новых соединений, источником которых являлись инактивированные водоросли.
- Отсутствие существенного изменения в концентрации растворенного органического углерода (РОУ) констатировано на всех стадиях обработки.
- Отсутствие изменений вкуса при различных режимах работы.

Следует отметить, что вода перед подачей в водоразводящую сеть содержала остаточные концентрации диоксида хлора порядка 0,2 мг/л, порядка 0,35 мг/л хлорита и низкие концентрации взвешенных веществ (1,5 мг/л) и хлорофилла (0,1 мкг/л). Концентрации тригалометанов были незначительны, а бактериологическое качество воды было в пределах нормативных требований. Показано, что дезинфекция после коагуляции и фильтрации была намного более эффективна, чем исходной воды. Помимо этого, дезинфекция в оптимальном режиме предотвращала

образование высоких концентраций хлорита при определенном остаточном диоксиде хлора.

Внедрение диоксида хлора позволило существенно оптимизировать технологическую схему завода Tel Katzir, который является типичным заводом для обработки воды поверхностного водоисточника. С другой стороны, полученные результаты следует рассматривать как дополнительное звено в понимании механизма дезинфекции природной воды диоксидом хлора.

В другой работе [471] показано эффективное применение диоксида хлора вместо хлора на стадиях предварительной обработки и обеззараживания для эффективного окисления железа и марганца с переводом их в нерастворимые соединения, разложения хлорфенолов, а также предотвращения образования хлорфенолов и хлорорганических соединений. Отмечено, что практическое использование диоксида хлора требует тщательного его дозирования в обрабатываемую воду. Водный раствор диоксида хлора с концентрацией до 4,6 г/л получали непосредственно на стадии водоподготовки в специальных контактных колоннах с загрузкой. В качестве исходных реагентов использовали кислую хлорную воду с концентрацией хлора до 3,5 г/л и 24 %-ный раствор NaClO_2 . Процесс генерирования и дозирования диоксида хлора автоматизированы.

Диоксид хлора находит свое применение в сложных многостадийных схемах обработки воды [249]. Исследования по ликвидации местных вирусов на различных стадиях станции подготовки питьевой воды при обработке речной воды р. Ойзе показали, что существующая технологическая схема - преозонирование 0,5-1,0 мг/л, отстаивание, коагулирование, флокуляция, отстаивание, фильтрование через песок, озонирование 2 мг/л, фильтрация через активный уголь, постозонирование

0,4 мг/л - 4 мин., обеззараживание диоксидом хлора на заключительном этапе в дозе 0,1 мг/л – обеспечивает полное отсутствие вирусов в водопроводной воде.

Оригинальное технологическое решение применения коагулянтов, хлора и диоксида хлора предложено авторами статьи, в которой представлены результаты очистки воды р. Ауры, являющейся источником питьевого водоснабжения г. Турку (Финляндия) [670]. Исходная речная вода имеет ощутимый привкус и запах. На пилотной установке производительностью 1000 м³/ч проведены исследования по ее коагуляции, которую первоначально производили солями железа. После добавления извести воду аэрировали при повышенном значении рН и вводе порошкообразного активированного угля. В дальнейшем осуществляли повторную коагуляцию воды с помощью сульфата алюминия при рН=8,5, отстаивание и фильтрование на скорых песчаных фильтрах. Хлорирование воды производили до фильтров с помощью газообразного хлора и диоксида хлора. Очищенная таким образом вода поступала в городскую сеть без смешения с основным потоком водопроводной воды. Установлено, что цветность и мутность очищенной воды снижалась на 30-40 %, доза хлора уменьшалась на 30% по сравнению с очисткой по традиционной схеме.

В работе [357] рассмотрены результаты промышленных испытаний на действующих станциях водоподготовки по применению диоксида хлора как на стадии предварительного окисления органических веществ, в частности хлорофилла, так и на стадии конечного обеззараживания питьевой воды. Изучались вопросы дозирования диоксида хлора, его действия на различные вещества, формирования различных продуктов реакции, эффективности действия в сравнении с другими обычно применяемыми реагентами (например, озоном,

гипохлоритом натрия и др.). Анализ полученных результатов показывает, что эффективность окисления органических веществ озоном превосходит аналогичное действие диоксида хлора значительно. Авторы акцентируют внимание на том факте, что при расщеплении хлорофилла на 99 % эффект диоксида хлора в дозе 1,1 мг/л превышает действие озона. Действие диоксида хлора в дозах 0,2-0,4 мг/л на стадии обеззараживания не менее эффективно, чем действие других хлорреагентов (хлора или гипохлорита натрия), но отличается длительным последействием, что предотвращает биологическую активность в сетях распределения питьевой воды и сокращает (или даже исключает) дополнительное введение окислителя в отдаленных точках сети. Отмечено, что преимущества диоксида хлора в качестве окислителя и обеззараживающего реагента зависят от характера предварительных стадий обработки воды, что требует тщательной апробации способа, места и режима введения диоксида хлора в обрабатываемую воду.

В соответствии с программами модернизации водопроводной станции г. Тулон (Франция) проведены длительные исследования по оценке постобеззараживания питьевой воды диоксидом хлора и влияния его на качество распределяемой воды и побочные продукты окисления [293]. Диоксид хлора вводили в воду непосредственно перед ее подачей в водоразводящую сеть. Контролировали качество воды по органолептическим и микробиологическим показателям, содержанию органических веществ, а также возможных побочных продуктов окисления в точках распределительной сети, специально выбранных с учетом размещения водопотребителей. Анализ полученных результатов показал, что введение диоксида хлора в дозах 0,2 - 0,3 мг/л обеспечивает требуемые органолептические и микробиологические характеристики воды «у крана»

потребителей. При повышении температуры воды и содержания в ней органических веществ (летом) использование диоксида хлора в тех же дозах ведет к некоторому повышению образования хлоритов и хлоратов (в количествах, которые меньше регламентированных европейскими стандартами). При обработке воды диоксидом хлора не образуются хлороформ и/или другие тригалогенметаны. Однако, в летний период, при проведении первичного хлорирования воды, в ней появляются общие галогенорганические соединения, количество которых в зимний период существенно ниже и нестабильно. Точная причина этого явления авторами не установлена, хотя, вероятнее всего, это следствие передозировки хлора при первичном хлорировании. Как показывают результаты проведенной работы, реализация программы модернизации водоочистой станции путем замены первичного хлорирования на первичное озонирование, применение флотационной обработки и использование диоксида хлора на стадии постобеззараживания, является наилучшим решением проблемы качества питьевой воды в распределительной сети.

Это подтверждается опытом применения диоксида хлора для постдезинфекции в Нидерландах, где он используется на пяти станциях водоочистки в остаточной концентрации $\leq 0,01$ мг/л и на четырех – до 0,07 мг/л [448].

Анализ возможных путей оптимизации дезинфекции питьевой воды г.Нью-Йорка изложен в документе [417] в котором представлены результаты изучения эффективности дезинфекции воды (без последующей фильтрации) с целью получения питьевой воды, удовлетворяющей действующим стандартам, в том числе, в контексте содержания криптоспоридий. Апробировано несколько дезинфицирующих средств (озон, хлор и диоксид хлора) и

комбинированное их применение (озонирование с последующим хлорированием) для определения возможности реализации трех степеней инактивации при различных температурных режимах. Эти степени инактивации определены как высокая (1 log инактивации *Crypt.*), средняя (2 log инактивации *Crypt.*) и низкая (3 log инактивации *Giardia* или 4 log инактивации вирусов). Обеззараживание воды хлором и двустадийное последовательное обеззараживание озоном с последующим хлорированием не обеспечивали установленные цели при соблюдении обычно применяемых доз и времени контакта.

Если судить о выводах данного сообщения, то логично было бы предположить о необходимости апробации диоксида хлора как средства выбора в данной ситуации.

Изучена возможность замены в водоподготовке хлорирования перед фильтрованием через песчаные фильтры на обработку диоксидом хлора и перманганатом калия с целью окисления тригалогенметанов и контроля содержания марганца [315]. Проведено лабораторное исследование и натурные испытания на водопроводной станции мощностью 8000 м³/сутки, источником которой являлась озерная вода. Показана реальная возможность использования диоксида хлора вместо хлорирования с целью уменьшения содержания тригалогенметанов и марганца при сравнительно небольшом расходе окислителя. Установлено, что наиболее целесообразно применение диоксида хлора летом, когда наиболее велика опасность появления ТГМ в больших концентрациях, при этом одновременно существенно удлиняется фильтроцикл. В тех случаях, когда наибольшую опасность представляют повышенные концентрации марганца, целесообразно комбинированное использование диоксида хлора и перманганата калия. В этом плане, наибольшую проблему представляет появление неприятного запаха при

использовании диоксида хлора и перманганата калия. При $\text{pH}=6,3$ и общем органическом углероде 5 мг/л использование диоксида хлора для удаления марганца неэффективно. В этих случаях целесообразно применение перманганата калия.

Целью лабораторных экспериментов на пробах воды р. Маас являлась оценка диоксида хлора в качестве средства для минимизации образования галогенорганических соединений [598]. Установлено, что использование диоксида хлора (вместо газообразного хлора) в технологии водоподготовки практически не приводит к образованию летучих хлорорганических соединений, концентрация которых, например, тригалометанов, составляет $<1 \text{ мкг/л}$. Вместе с тем, при избыточном введении диоксида хлора ($\geq 20 \text{ мг/л}$) происходит формирование нелетучих хлорорганических соединений, адсорбирующихся на активированном угле, количество которых может доходить до 34 мкг/л , что, однако, ниже их количества в исходной воде р. Маас ($\sim 50 \text{ мкг/л}$), и представляет лишь 3% от их количества, образующегося в воде в случае использования хлора в тех же реакционных условиях. Поскольку в промышленных условиях доза вводимого диоксида хлора на порядок ниже ($<2 \text{ мг/л}$), сделан вывод о несомненных достоинствах диоксида хлора в технологии водоподготовки, ибо количество образующихся нелетучих хлорорганических соединений практически ничтожно.

В работе [348] представлены результаты исследований по определению оптимальных pH и температуры, необходимых для восстановления диоксида хлора, что позволило лучше понять механизмы этого процесса в водораспределительных системах и предложить методы контроля процесса регенерации в тех случаях, когда придерживаются традиционного требования контроля по остаточному свободному хлору.

Исследование первичного обеззараживанию воды р. Москва диоксидом хлора показало [227], что при использовании доз 2-4 мг/дм³ концентрация хлоритов составляла 0,6-0,85 мг/дм³ на каждый введенный 1 мг/дм³ диоксида хлора. Необходимость дальнейшей фильтрации через активированный уголь для удаления хлоритов обусловило экономическую нецелесообразность внедрения данной технологии. Следует отметить, что авторы этой публикации не приводят содержание хлоритов в исходном рабочем растворе диоксида хлора, который получали не реакцией хлорита натрия и соляной кислоты, как это принято в практике питьевой водоподготовки, а восстановлением хлоратов, как это практикуется для получения так называемого технического диоксида хлора, используемого для отбеливания целлюлозы и тканей. Хорошо известно, что раствор диоксида хлора, полученный реакцией восстановления хлоратов, содержит хлориты как побочные продукты [331].

Определенная некорректность в выборе технологии получения диоксида хлора для водоподготовки в данном случае подтверждается результатами эффективной опытно-промышленной эксплуатации системы обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора на станции водоподготовки Верхне-Выйского гидроузла в г. Нижнем Тагиле [129]. Для обеззараживания неочищенной воды разработана оптимальная схема совместной обработки воды хлором и диоксидом хлора. Применение диоксида хлора позволило обеспечить надежное обеззараживание подаваемой населению воды, улучшить санитарное состояние распределительной сети, снизить содержание ТГМ в воде до нормативного уровня, улучшить органолептические свойства воды. Улучшение качества водопроводной воды в период испытаний отмечено потребителями. На станции существенно сокращен расход

жидкого хлора, определена возможность полной его замены на диоксид хлора и гипохлорит натрия. Учитывая, что данная технология полностью совместима с традиционным хлорированием воды, рекомендовано ее внедрение на большинстве действующих водопроводных станций.

Проблема образования побочных продуктов обработки воды диоксидом хлора инициировала поиск соответствующих технологических решений.

В работе [620] проанализированы четыре вероятных способа удаление хлорит-ионов (ClO_2^-) и хлорат-ионов (ClO_3^-) из питьевой воды: 1) фильтрация с использованием гранулированного активного угля; 2) восстановление ClO_2^- и ClO_3^- при использовании диоксида серы; 3) каталитическое удаление ClO_2^- и ClO_3^- и 4) регулирование генератора на максимальный выход диоксида хлора и минимальное образование хлорат-иона. Обсуждены преимущества и недостатки названных способов, при этом однозначные выводы отсутствуют. Аналогичный анализ проведен авторами работы [530].

Исследование [442] ставило своей целью поиск закономерности удаления хлорит- и хлорат-ионов ионами железа в присутствии или отсутствии кислорода. Для этого определяли начальные и конечные концентрации этих ионов и количество двухвалентного железа, необходимое для удаления хлорит- и хлорат-анионов. Найдено оптимальное соотношение конечной и начальной концентрации двухвалентного железа, близкое к теоретически расчетному значению. Доказано, что соли железа могут превращать хлорит-анионы в безопасные хлорид-анионы. Таким образом, этот метод можно рекомендовать как звено технологического процесса дезинфекции диоксидом хлора, гарантирующего безопасную питьевую воду для потребителей и окружающей среды.

Недавняя публикация посвящена экспериментальному изучению эффективности и затрат, необходимых для использования гранулированных активных углей (ГАУ) с целью удаления остаточных хлоритов как побочных продуктов дезинфекции на двух главных водоочистных станциях г.Лосанжелес (США) [423]. По результатам исследований обоснован выбор диоксида хлора (по сравнению с хлором и хлораминами) как наиболее эффективного реагента для предокисления на первом этапе дезинфекции, при применении которого не происходит образование ТГМ и отсутствуют неприятные запахи в готовой воде. Обсуждены полученные результаты и их значение в практике промышленной водообработки.

Комбинированное применение диоксида хлора и ГАУ на станции по обработке питьевой воды в г.Понтелагоскуро (Италия) [656] позволило рекомендовать внедрение метода на реконструируемых станциях подготовки питьевой воды. В другой работе рассмотрены преимущества применения диоксида хлора с последующим удалением остатков ионов хлорита и хлората активированным углем [423].

Оценка уменьшения количества биологически значимых соединений хлора при правильном использовании предварительного и промежуточного окисления озоном, хлором и диоксидом хлора показала [602], что с помощью озона хлориты могут быть окислены до хлоратов, более безопасных в токсикологическом отношении, а уменьшение образования хлороформа, хлоритов и хлоратов может быть достигнуто одновременным дозированием в обрабатываемую воду хлора и диоксида хлора. С точки зрения авторов, оптимальным является использование хлорирования перед коагуляцией, когда окислители взаимодействуют с гуминовыми веществами.

В г.Цюрихе (Швейцария) использован комбинированный метод обеззараживания воды, согласно которому вода, обработанная хлором и диоксидом хлора, проходит скорые фильтры, медленные фильтры, озонируется и фильтруется через активированный уголь.

По данным [390] уменьшение ионов хлорита и хлората возможно при использовании ионов сульфита (диоксида серы), что позволяет удалить ион хлорита до уровня ниже 0,1 мг/л в течение нескольких минут с последующим воздействием свободным хлором для удаления ионов сульфита. Стехиометрия и кинетика реакций описаны при $pH=5,5-8,5$.

Результаты могут быть применимы непосредственно к существующим схемам обработки питьевой воды.

В работе [680] исследование природных и обработанных вод проводилось с целью оценки возможности снижения ТГМ и общих ГОС в результате преокисления диоксидом хлора. Это позволило оценить степень потребления диоксида хлора и соответствующую ей степень формирования хлоритов как критерий стабильности хлоритов в обработанной воде и их взаимодействия с хлором.

Результаты этих экспериментов показали, что диоксид хлора может уменьшить концентрации ТГМ и ГОС, когда введен в природную воду, при этом диоксид хлора будет сохраняться достаточно долго вследствие реакций окисления на основе флокуляции-седиментации. Предприятия коммунального водоснабжения могут обеспечить рекомендованный норматив 1,0 мг/л как сумму остаточного диоксида хлора, не превышая дозу диоксида хлора 1,2-1,4 мг/л.

Авторы приходят к следующим выводам:

- диоксид хлора уменьшает ТГМ и ГОС, при этом степень устранения ООУ, как предшественника ТГМ,

пропорциональна увеличению соотношения ClO_2 : ООУ ; возможно уменьшение более чем на 10 % при соотношении ClO_2 : $\text{ООУ} = 0,4$.

- диоксид хлора не формирует ТГМ и производит только незначительное количество ГОС, вероятно, вследствие образования HOCl как продукта взаимодействия ClO_2 –органика.
- диоксид хлора быстро окисляет в природных водах растворенные фульвокислоты: менее чем за 2 часа при соотношении ClO_2 : $\text{ООУ} \leq 0,5$, при этом, остаточный ClO_2 может сохраняться в течение длительного периода времени (более чем четырех дней); .
- концентрация образованного хлорит-аниона составляет ≈ 70 % введенного ClO_2 и в природных, и в обработанных водах; образованный хлорит устойчив даже в присутствии фульвокислот.
- хлорит-анион окисляется свободным хлором при $\text{pH}=7$; 50 %-ное снижение концентрации хлорита было констатировано через семь дней, когда 2,1 мг/л хлора и 1,1 мг/л хлорит-аниона были смешаны в воде высокой чистоты; Данные результаты позволяют предположить, что хлораты, а не диоксид хлора, являются продуктами реакция;
- снижение концентрации хлоритов при последующем хлорировании будет меньшим в присутствии фульвокислот из-за быстрого разложения хлора органическими веществами.

Ценность данной работы, носящей, на первый взгляд, сугубо теоретический характер, состоит в ее принципиальной значимости для практики обработки воды:

- ClO_2 при обработке природной воды не будет сохраняться достаточно долго вследствие реакций окисления;
- для обеспечения рекомендованного норматива 1,0 мг/л

для суммы остаточного ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- , вводимая доза не должна превышать 1,2-1,4 мг/л; эта рекомендованная доза базируется на факте, что хлорит является устойчивым в воде, обработанной ClO_2 и, таким образом, его концентрация будет составлять 70 % использованного ДХ. Дополнительно некоторое количество хлорита может быть преобразовано в хлорат хлором. Если учесть молекулярную массу, это увеличило бы уровень суммы трех соединений (так как 1 мг хлорита приводит к образованию 1,24 мг хлората);

- если диоксид хлора применяется для преокисления в дозах $< 1,4$ мг/л, ТГМ и общие ГОС будут значительно снижены (≥ 10 %) только в водах, которые имеют низкие концентрации ООУ (< 4 мг/л);
- использование свободного хлора для финального обеззараживания может быть исключено, если потребность в окислителе очищенной воды является достаточно низкой, то есть такой, что ClO_2 может быть применен как заключительный дезинфектант при концентрации $< 1,2-1,4$ мг/л;
- дополнительная обработка хлором может снизить концентрацию хлорита в водах, которые подвергнуты преокислению ClO_2 ; если хлорат является продуктом реакции «хлор – хлорит», то добавление хлора только заменяет присутствие одного вредного продукта другим.

Следует отметить, что выводы настоящей работы справедливы для времени ее написания, то есть для 1987 г., когда норматив для суммы концентраций диоксида хлора, хлорита и хлората составлял 1 мг/л. В настоящее время, как это констатировано в разделе 4, этот норматив в США составляет для диоксида хлора 0,8 мг/л, для хлорита 1 мг/л [63].

Результаты исследований, описанных в техническом примечании [618], подтверждают предыдущее заключение, что хлорат является основным продуктом реакции между хлоритом и хлором в растворах при $\text{pH}=7$.

6.2.1. Гигиеническая оценка вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г.Южного. Натурные исследования вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Южный (Одесская обл., Украина) проведены за период с 12.1997 г. по 07.1999 г. в процессе эксплуатации хлордиоксидной установки CDO-F 260/91 (серийное оборудование "БеллоЗон" фирмы "Проминент", ФРГ) производительностью 260 г/час.

Необходимость вторичного обеззараживания воды диоксидом хлора была обусловлена ухудшением показателей эпидемической безопасности, а именно наличием вирусной контаминации воды, которая поступает в г.Южный от ВОС "Днестр", и вспышками заболеваний (острых кишечных инфекций, гепатита А), которые имеют водную этиологию. Гиперхлорирование на ВОС "Днестр" и вторичное хлорирование на подстанции не обеспечивали инактивацию вирусов в водопроводной воде.

Исследовали пробы водопроводной воды до и после вторичного обеззараживания диоксидом хлора по органолептическим, санитарно-химическим, санитарно-микробиологическим и вирусологическим показателям.

Особенностью вторичного обеззараживания водопроводной воды диоксидом хлора является наличие в обеззараживаемой воде остаточного свободного хлора в концентрациях 0,2-0,9 мг/дм³.

При вторичном обеззараживании водопроводной воды г. Южного использовали дозы диоксида хлора 0,15-0,30

мг/дм³. Результаты определения остаточных концентраций соединений хлора через 1 час после отбора в образцах воды до и после обеззараживания диоксидом хлора показали, что концентрация свободного хлора снижается после обработки диоксидом хлора (табл. 6.1).

Данные натурных исследований органолептических и санитарно-химических показателей водопроводной воды до и после ее обеззараживания диоксидом хлора свидетельствуют об отсутствии дополнительных или посторонних запахов и привкусов в воде после ее обработки диоксидом хлора по сравнению с исходной водой. Не выявлено также ухудшения показателей мутности и цветности воды. Установлено, что по изученным санитарно-химическим показателям водопроводная

Таблица 6.1

Результаты определения остаточных концентраций соединений хлора (остаточного хлора /ClO⁻/ и хлоритов /ClO₂⁻/) в водопроводной воде до и после обеззараживания диоксидом хлора (ClO₂)

Доза ClO ₂ , мг/дм ³	Остаточные концентрации соединений хлора в водопроводной воде до и после обработки ClO ₂ , мг/дм ³				
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	Остаточный хлор		
			до	после	% снижение ClO ₂
0,20	0,05	0,07	0,85	0,13	84,7
0,30	0,05	0,09	0,60	0,21	65,0
0,30	0,08	0,08	0,42	0,11	73,8
0,15	0,05	0,06	0,23	0,10	56,5
0,30	0,07	0,07	0,43	0,32	25,6
0,30	0,05	0,07	0,23	0,13	43,5
0,20	0,05	0,06	0,35	0,30	14,3
0,20	0,05	0,07	0,32	0,28	12,5
0,20	0,05	0,06	0,65	0,35	46,2

вода после вторичного обеззараживания диоксидом хлора отвечала гигиеническим требованиям [35].

Следует отметить, что значения некоторых показателей (тригалометанов, перманганатной окисляемости) в обеззараженной диоксидом хлора воде имели тенденцию к уменьшению. Концентрации хлоритов в воде после обработки диоксидом хлора не превышали гигиенический норматив [163] и составляли 0,05-0,09 мг/дм³.

Результаты санитарно-бактериологических и санитарно-вирусологических исследований свидетельствуют, что за период проведения исследований вода после обеззараживания диоксидом хлору отвечала гигиеническим требованиям [35], в том числе не содержала антигены вирусов, то есть была эпидемиологически безопасной.

Проведение экспрес-токсикологических исследований (тест Еймса) образцов воды позволило констатировать снижение уровня мутагенного эффекта проб воды, обеззараженной диоксидом хлора, и роста минимального титра исследованных образцов с токсичным эффектом (см. табл. раздела 4).

Результаты проведенных исследований [138] позволили обосновать получение разрешения Минздрава Украины на постоянно действующую хлордиоксидную установку вторичного обеззараживания водопроводной воды в г. Южном, которая эксплуатируется до настоящего времени.

6.2.2. Гигиеническая оценка первичного обеззараживания (предокисления) диоксидом хлора воды Изобильненского водохранилища. Изучение процесса предокисления поверхностной воды диоксидом хлора проводили на образцах воды Изобильненского водохранилища - источника питьевой воды г. Алушта (АР Крым, Украина).

Цель данного исследования состояла в гигиеническом обосновании возможности использования диоксида хлора для преокисления поверхностной воды в технологической схеме подготовки воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Алушта.

Технологическая схема водоподготовки на Изобильненской ВОС включает преокисление жидким хлором, коагуляцию (раствором сернокислого алюминия), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на быстрых фильтрах и постобеззараживание хлором соответственно существующим требованиям [29]. Фильтроцикл составляет 5 часов. Проектная производительность ВОС составляет 40 тыс.м³/сутки; фактическая летом - 35-40 тыс.м³/сутки, зимой - 20-30 тыс.м³/сутки.

Замена газообразного хлора на диоксид хлора обусловлена необходимостью как гарантированного обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности питьевой воды в условиях недостаточной санитарно-технической надежности водораспределительных сетей г. Алушта, так и соблюдения экологической и техногенной безопасности города-курорта (исключается необходимость хранения баллонов со сжатым хлором).

Исследования проведены в мае–июне 1999 года в гг. Алуште и Одессе.

Природная вода Изобильненского водохранилища содержала незначительные концентрации органических веществ природного происхождения; антропогенная органика (ХОП, анионоактивные СПАВ, нефтепродукты) и катионы "тяжелых" металлов идентифицированы в следовых концентрациях.

Для природной воды были характерны щелочная реакция и низкие значения минерализации, концентраций нитратов, нитритов, аммиака; периодическое повышение

мутности до 30 мг/дм³ и индекса ЛКП до 2000-3000 КОЕ/дм³.

Изобильненское водохранилище по санитарно-химическим показателям качества воды относится к поверхностным источникам воды II класса [29]. Одним из факторов, который способствует замене хлора на диоксид хлора, является рН природной воды 8,0-8,3, при котором бактерицидное действие диоксида хлора, в отличие от хлора, не снижается, а повышается [331].

Учитывая качество природной воды, относительно низкую ее хлорпоглощаемость, исследования были проведены таким образом, чтобы на стадии преокисления (первичного обеззараживания) поверхностной воды диоксидом хлору достичь гигиенических нормативов по санитарно-бактериологическим показателям. Это означает, что вода, которая поступает в резервуар чистой воды, должна быть обеззаражена, содержать остаточную концентрацию окислителя, а концентрация хлоритов не должна превышать гигиенический норматив (0,2 мг/дм³).

Для гигиенического обоснования процесса преокисления воды диоксидом хлора проведены следующие серии опытов:

I. Изучение эффективности обеззараживания природной воды и образования побочных продуктов обеззараживания (доза-время-эффект).

II. Изучение влияния процесса коагуляции на эффективность преокисления природной воды диоксидом хлора и образования побочных продуктов.

III. Изучение влияния мутности на эффективность первичного обеззараживания природной воды диоксидом хлора.

IV. Изучение эффективности первичного обеззараживания природной воды диоксидом хлора при воссоздании полной технологической схемы

водоподготовки (предокисление диоксидом хлора, коагуляция, отстаивание, фильтрование через скорые песчаные фильтры).

Полученные результаты свидетельствуют, что обеззараживание природной воды с уровнем микробного загрязнения 180-540 КОЕ/дм³ по индексу БГКП до гигиенического норматива достигается через 1 час после введения концентраций диоксида хлора $\geq 0,3$ мг/дм³. При минимальной обеззараживающей концентрации 0,3 мг/дм³ остаточная концентрация диоксида хлора через 1 час составляет 0,14 мг/дм³. Следовательно, в данном случае обеззараживание обеспечивается остаточными концентрациями диоксида хлора $\geq 0,14$ мг/дм³ через 1 час после его введения. Поглощение природной водой с уровнем микробного загрязнения 180-540 КОЕ/дм³ диоксида хлора за 1 час составляет 0,16 – 0,27 мг/дм³ при введенных концентрациях 0,3-0,6 мг/дм³. Образование хлоритов за первый час протекает со средним выходом $61,8 \pm 1$ % от прореаговавшего диоксида хлора и не превышает гигиенический норматив содержания (0,2 мг/дм³ (рис. 6.1).

При обеззараживании природной воды с высоким уровнем микробного загрязнения 1600 - 2400 КОЕ/дм³ достаточными дозами диоксида хлора являлись 0,4-0,5 мг/дм³ при остаточных концентрациях $\geq 0,10$ мг/дм³ через 1 час после введения (рис. 6.3).

Следует отметить, что поглощение природной водой диоксида хлора увеличивается и составляет 0,3-0,48 мг/дм³ при введенных дозах 0,3-1,0 мг/дм³, а средний выход хлоритов составляет $39,4 \pm 1$ % (рис. 6.3). Через 5 час. (длительность фильтроцикла) после введения ди-оксида хлора микробиологическое качество воды улучшается даже при недостаточном обеззараживании и при отсутствии остаточной концентрации диоксида хлора. Остаточная

концентрация диоксида хлора снижалась на 61 ± 3 %, концентрация хлоритов увеличивалась на 10-20 %.

При обеззараживании природной воды с высоким уровнем микробного загрязнения 1600-2400 КОЕ/дм³ достаточными дозами диоксида хлора являлись 0,4-0,5 мг/дм³ при остаточных концентрациях $\geq 0,10$ мг/дм³ через 1 час после введения (см. рис. 6.3).

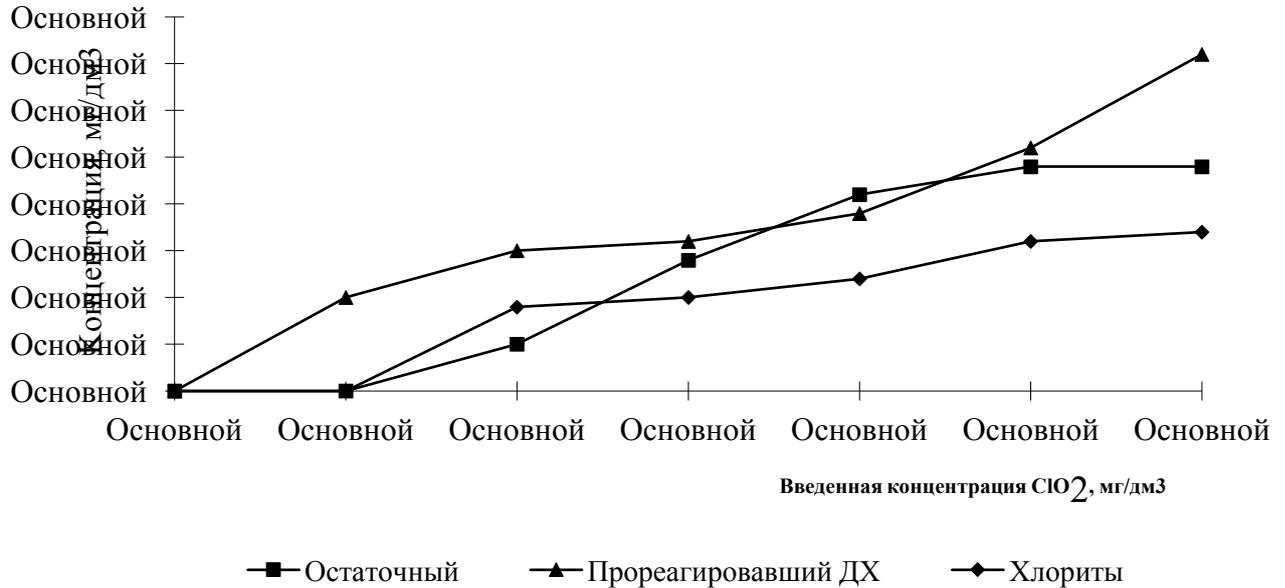


Рис. 6.1. Зависимость концентраций остаточного, прореагировавшего диоксида хлора и образовавшихся хлоритов в природной воде от введенной концентрации диоксида хлора (индекс БГКП 180 КУО/дм³; $\tau = 1$ час после обеззараживания)

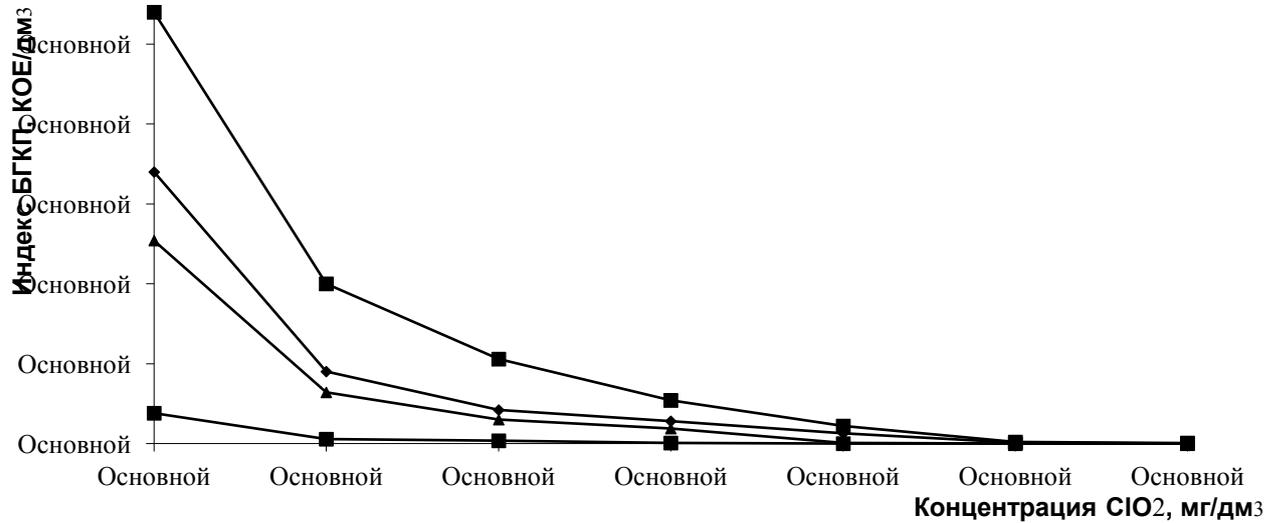


Рис. 6.2. Зависимость «доза-эффект» процесса первичного обеззараживания природной воды диоксидом хлора ($\tau=1$ час).

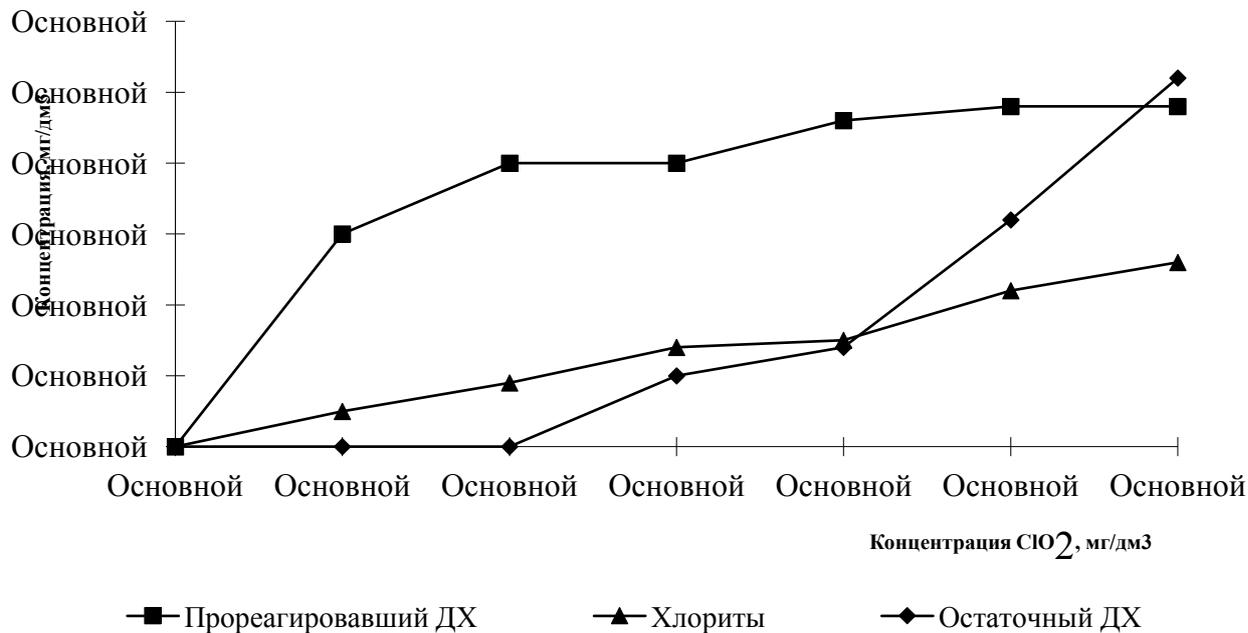


Рис. 6.3. Зависимость концентраций остаточного диоксида хлора, прореагировавшего диоксида хлора и образовавшихся хлоритов от введенной концентрации диоксида хлора (индекс БГКП = 2400 КОЕ/ дм^3 ; $\tau=1$ час)

Следует отметить, что поглощение природной водой диоксида хлора увеличивается и составляет 0,3-0,48 мг/дм³ при введенных дозах 0,3-1,0 мг/дм³, а средний выход хлоритов составляет $39,4 \pm 1$ % (см.рис. 6.3). Через 5 час. (длительность фильтроцикла) после введения диоксида хлора микробиологическое качество воды улучшается даже при недостаточном обеззараживании и при отсутствии остаточной концентрации диоксида хлора. Остаточная концентрация диоксида хлора снижалась на 61 ± 3 %, концентрация хлоритов увеличивалась на 10-20 %.

Диоксид хлора в концентрациях $\geq 0,5$ мг/дм³ проявлял вирулицидное действие по отношению к выявленным в природной воде ротавирусам.

Предокисление природной воды диоксидом хлора улучшало ее органолептические свойства (запах, вкус), снижало значение перманганатной окисляемости, не приводило к образованию тригалометанов (ТГМ).

Высокая мутность природной воды (≥ 30 мг/дм³) являлась фактором снижения эффективности бактерицидного действия диоксида хлора, что обусловило увеличения вводимой дозы. Так, при максимально неблагоприятных условиях (мутность 30 мг/дм³ и индекс БГКП >2700 КОЕ/дм³) доза диоксида хлора составляла 0,6 мг/дм³.

Введение коагулянта к обработанной воде через 18 мин. после введения диоксида хлора с последующим отстаиванием улучшало микробиологическое качество воды и снижало концентрацию хлоритов в воде в среднем на 10-12 %.

При воссоздании в эксперименте полной технологической схемы подготовки природной воды Изобильненского водохранилища (предокисление диоксидом хлора, коагуляция, отстаивание, фильтрация через скорые песчаные фильтры) установлено, что процесс

фильтрации не только удалял взвешенные вещества, но и улучшал микробиологические показатели воды, снижал концентрацию хлоритов на 10-12 %.

Предокисление природной воды, которая имела мутность порядка 30 мг/дм³ и микробное загрязнение по индексу БГКП порядка 3000 КОЕ/дм³, дозами диоксида хлора 0,5-0,6 мг/дм³ обеспечивало качество воды, которая поступает в резервуар, по санитарно-микробиологическим показателям. При этом концентрация хлоритов не превышает ПДК, а остаточные концентрации диоксида хлору составляют <0,05 мг/дм³. Остаточные концентрации диоксида хлора > 0,05 мг/дм³ выявляли в воде после предокисления природной воды дозами диоксида хлора 0,8-1 мг/дм³.

Микробиологическое качество воды после обработки диоксидом хлора сохранялось не менее 7 суток (при отсутствии вторичного микробного загрязнения).

Результаты выполненных исследований [142] послужили обоснованием рекомендаций о целесообразности применения диоксида хлора в технологической схеме водоподготовки г.Алушта на стадии предокисления поверхностной воды.

6.2.3. Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды оз.Ялпуг. Исследование процесса постобеззараживания поверхностной воды диоксидом хлора проводили на технологической схеме водоподготовки г. Болград (Одесская область), источником водоснабжения которого является вода оз. Ялпуг.

Цель данного исследования состояла в гигиеническом обосновании возможности использования диоксида хлора для постобеззараживания природной воды после очистки ее на песчаных фильтрах (филтрате) в связи с несоответствием водопроводной воды гигиеническим нормативам по санитарно-бактериологическим показателям.

Технологическая схема подготовки воды на Болградской ВОС включает фильтрацию поверхностной воды на скорых песчаных фильтрах и обеззараживание хлором. Производительность ВОС составляет 5-7 тыс.м³/сутки.

Исследования проведены в июле-августе 1998 г. в гг. Болграде и Одессе.

Результаты санитарно-химических исследований проб воды свидетельствовали, что природная вода в точке действующего водозабора характеризуется высокими значениями минерализации, жесткости, перманганатной окисляемости (ПО), мутности и цветности. Вода имеет основную реакцию (рН=8,7). Антропогенные загрязнители не выявлены.

По действующей технологической схеме природная вода фильтруется через скорые песчаные фильтры, а затем обеззараживается хлором. Вода после фильтров (фильтрат) имела значительно большее микробное загрязнение (по ОМЧ) по сравнению с природной водой до фильтров, что являлось, вероятно, результатом микробного «обрастания» последних. Хлорирование фильтрата не обеспечивало микробиологическое качество водопроводной воды (ОМЧ ≤ 100 КОЕ/см³) [35,721].

Водопроводная вода не отвечала гигиеническим нормативам для питьевой воды по таким органолептическим и санитарно-химическим показателям качества как цветность, мутность, жесткость, ПО, сухой остаток, концентрации натрия, хлоридов, сульфатов, железа.

Концентрация суммы тригалометанов (ТГМ) в водопроводной воде превышала гигиенический норматив почти в 9 раз (877 мкг/л) [35]. Объяснение этому состоит в высоком содержании природных органических соединений, щелочной среде природной воды и высоких

концентрациях хлор-газа, которые применяются для обеззараживания воды.

Для гигиенического обоснования постобеззараживания воды диоксидом хлора (ДХ) проведены исследования зависимости дозы окислителя, которая необходима для обеззараживания воды после песчаных фильтров (фильтрата), от уровня микробиологического загрязнения (доза-время-эффект); влияния диоксида хлора на санитарно-химические показатели воды и образования побочных продуктов обеззараживания. Особенностью исследования процесса обеззараживания этой воды является влияние таких показателей как ПО и жесткость.

Учитывая отсутствие БГКП и *Pseudomonas.aeruginosa* в фильтрате, контроль по качеству обеззараживания фильтрата проводили по ОМЧ. Результаты исследований показали, что достаточными дозами ДХ для обеззараживания фильтрата с уровнем микробного загрязнения по ОМЧ = 104 КОЕ/см³ и значением ПО = 8,19 мгО/дм³ являются концентрации $\geq 0,3$ мг/дм³. Обеззараживающий эффект наблюдался через 0,5 час. после введения ДХ.

Увеличение микробного загрязнения фильтрата обусловило повышение доз диоксида хлора до $\geq 0,4$ мг/дм³ при значении ОМЧ, равном 24400 КОЕ/см³, и $\geq 0,5$ мг/дм³, когда ОМЧ составляло 142000 КОЕ/см³.

При обработке фильтрата диоксидом хлора наблюдалось снижение значения ПО (суммарной концентрации восстановителей), которое прямо пропорционально концентрации введенного ДХ и почти не отличается через 0,5 и 2 час. после введения окислителя (рис. 6.4).

Полученные результаты свидетельствуют, что высокие значения ПО воды не влияют на эффективность бактерицидного действия диоксида хлора по отношению к мезофильным бактериям и отвечают экспериментальным данным раздела 3.2.1.

Образование ТГМ в воде изучали при обеззараживании воды дозами диоксида хлора 0,1-1,5 мг/дм³. Полученные результаты показали, что в обработанной воде не только не происходило увеличения концентраций ТГМ, но наблюдалось их снижение по сравнению с исходной водой.

Побочные продукты обеззараживания воды диоксидом хлора (хлориты) определяли при обработке воды дозами 0,1–1,5 мг/дм³ через 0,5; 2; 4 час. после введения окислителя. Превышения нормативной величины для хлоритов (> 0,2 мг/дм³) наблюдали при введении диоксида хлора в концентрациях: 0,8 мг/дм³ - (через 4 час.); 1,0-1,5 мг/дм³ (через 2 и 4 час.). Концентрации хлоритов за первые 30 мин. не зависели существенно от введенных концентраций ДХ (0,5-1,5 мг/дм³) и составляли 0,11-0,13 мг/дм³ (рис. 6.5).

Среднее поглощение фильтратом диоксида хлора за 0,5 час. и выход хлоритов составили 0,38 мг/дм³ и 31 % (от прореагировавшего окислителя) соответственно. Через 2 час. зависимость между равновесной концентрацией хлоритов и введенной концентрацией диоксида хлора представляла прямую $[ClO_2^-] = 0,23 C_{ClO_2}$ с коэффициентом корреляции 0,98, то есть выход хлоритов составлял 23 % от введенного диоксида хлора (рис. 6.6).

Поглощение фильтратом диоксида хлора за 2 час. по сравнению с этой величиной через 0,5 час. увеличивалось в среднем на 0,1-0,2 мг/дм³, через 4 час. поглощение фильтратом диоксида хлора практически отсутствовало, то есть имело место химическое равновесие.

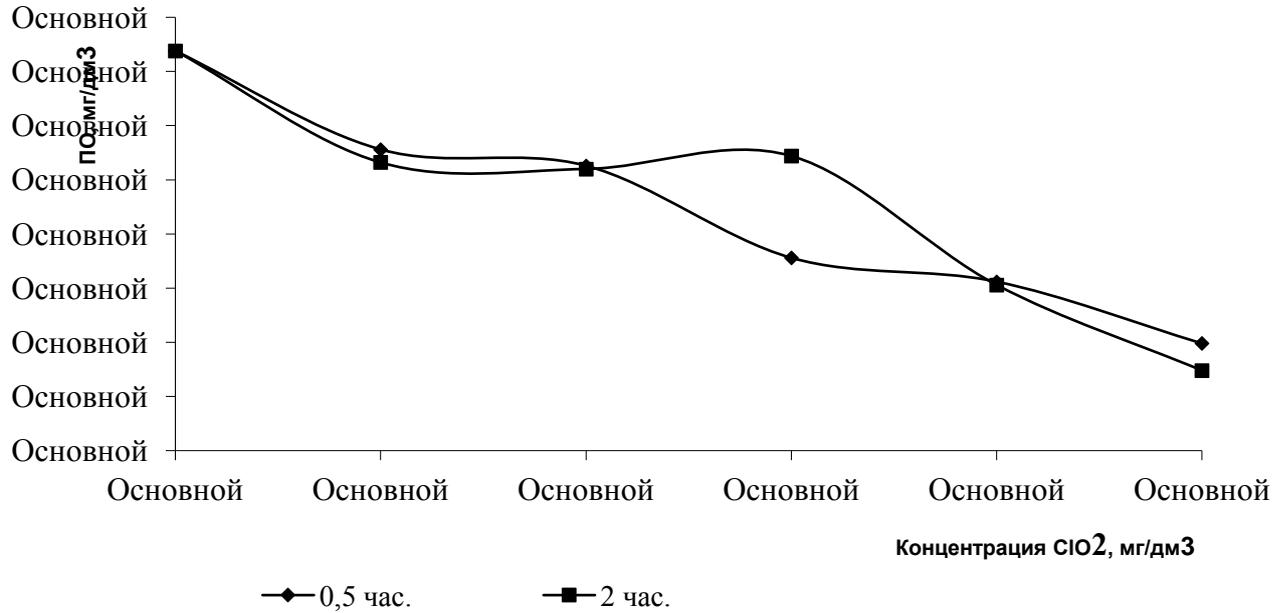


Рис. 6.4. Зависимость ПО фильтрата от дозы диоксида хлора ($\tau=0,5$; 2 час.).

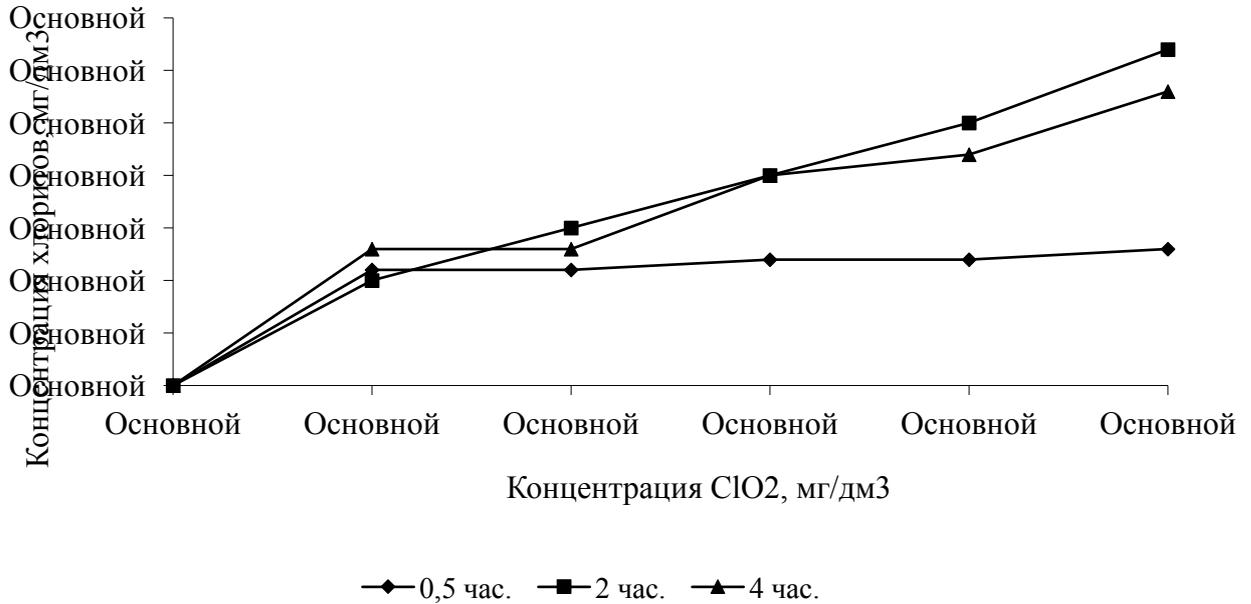


Рис. 6.5. Зависимость “доза-время-эффект” процесса образования хлоритов при обеззараживании фильтрата диоксидом хлора.

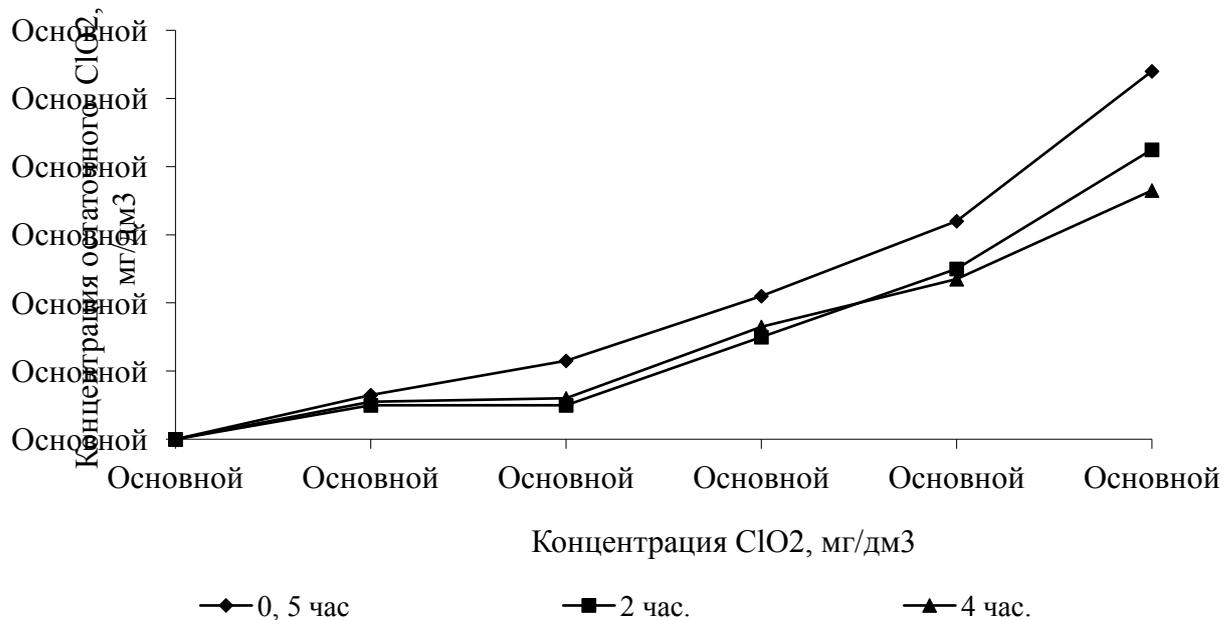


Рис. 6.6. Зависимость остаточной концентрации диоксида хлора в фильтрате от введенной дозы диоксида хлора ($\tau=0,5; 2; 4$ час.).

Низкие выходы хлоритов, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что хлориты образуют нерастворимые основные соли с катионами кальция и магния, так как жесткость фильтрата составляла 10 ммоль/дм³ при pH = 8,65. Исследование по обеззараживанию природной воды с уровнем микробного загрязнения по ОМЧ = 3300 КОЕ/см³ и значением ПО=13,73 мгО/дм³ показало, что достаточными дозами диоксида хлора для достижения эпидемической безопасности являются концентрации $\geq 0,3$ мг/дм³ при экспозиции 0,5 час (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Результаты исследования первичного обеззараживания диоксидом хлора природной воды оз. Ялпуг в точке действующего водозабора

Доза ClO ₂ , мг/дм ³	ОМЧ, КОЕ/дм ³ через время τ после введения ClO ₂			
	0 час.	0,5 час.	2 час.	4 час.
0,3	3300±165	70±3	5±1	2±1
0,4	3300±165	10±2	2±1	1
0,5	3300±165	2±1	1	0
0,6	3300±165	1	0	0

Результаты исследований [139] послужили обоснованием для внедрения диоксида хлора в технологическую схему водоподготовки г. Болград.

6.2.4. Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды из подземных источников (г.Новополоцк, Республика Беларусь). Изучение процесса обеззараживания воды из подземных источников диоксидом хлора проводили на технологической схеме водоподготовки г. Новополоцка (Витебская область, Республика Беларусь).

Причина замены хлор - газа на диоксид хлора для обеззараживания питьевой воды состояла в несоответствии

локализации ВОС данного населенного пункта требованиям к ширине санитарно-защитной зоны [193]. Этот документ увеличивает минимально допустимый размер санитарно-защитной зоны жилых и общественных зданий до 300 м вместо 100 м, регламентированных [204] для водо-проводных сооружений с размещенными на их территории хлораторными. Увеличение расстояний санитарно-защитной зоны для действующих сооружений в сформированном микрорайоне невозможно. Это является красноречивым подтверждением потенциальной техногенной опасности запасов сжиженного хлора в хлораторных коммунальных систем водоснабжения, на площадках очистных и других водопроводных сооружений, размещенных, как правило, в границах застройки населенных мест.

Водоснабжение города обеспечивается артезианским водозабором из 47 скважин суммарной производительностью 54 тыс.м³/сутки. Для водоподготовки используется метод “упрощенной аэрации” с последующей фильтрацией через песчаные фильтры. Для обеззараживания используется жидкий хлор в дозах 0,7-1,2 мг/дм³. Количество воды, которая должна быть обеззаражена в постоянном потоке, составляет 2250 м³/час.

Цель исследования представляла собой гигиеническое обоснование процесса обеззараживания подземной воды диоксидом хлора (до и после песчаных фильтров). Особенностью обеззараживания данной подземной воды диоксидом хлора до фильтрации являлось наличие катионов двухвалентного железа.

Изучение санитарно-гигиенических показателей качества подземной и водопроводной воды г.Новополоцка показало, что подземная вода характеризуется повышенными значениями таких показателей, как цветность, мутность, концентрации железа, азота

аммонийного, индекса БГКП. Вода из 47 артезианских скважин по водопроводным сетям поступает в приемную камеру. Установлено, что микробное загрязнение подземной воды БГКП происходит во время ее транспортировки. Водопроводная вода не отвечает гигиеническим нормативам по содержанию азота аммонийного даже после обеззараживания хлором, который, как известно, связывает ионы аммония с образованием хлораминов.

Результаты исследования процесса обеззараживания подземной воды после песчаного фильтра (фильтрата) диоксидом хлора и образование побочных продуктов обеззараживания показали следующее.

При начальном микробном загрязнении фильтрата по индексу БГКП 1090-1100 КОЕ/дм³ достаточной для обеззараживания дозой диоксида хлора являлась 0,4 мг/дм³; если индекс БГКП фильтрата был >1100 КОЕ/дм³, доза ДХ повышалась до 0,6 мг/дм³.

Изучение уровня образования побочных продуктов (хлоритов) при обеззараживании фильтрата апробированными дозами диоксида хлора (0,4 и 0,6 мг/дм³) показало, что концентрации хлоритов не превышают гигиенический норматив (0,2 мг/дм³) [163]. Выход хлоритов из расчета на прореагировавший ДХ, составлял через 1 час. 46,7 % (0,4 мг/дм³) - 42,9 % (0,6 мг/дм³); через 2 час. - 42,9 % (0,4 мг/дм³)- 42,5 % (0,6 мг/дм³). В фильтрате, который был обработан отмеченными выше дозами диоксида хлора, наблюдалось незначительное снижение ПО и концентрации нитритов.

Для изучения вероятности образования ТГМ в воде при обработке фильтрата ДХ были проведены дополнительные лабораторные исследования. Установлено, что в фильтрате после обеззараживания ДХ наблюдалось снижение ТГМ по сравнению с исходной водой.

При наличии в подземной воде (до фильтрации) двухвалентного железа Fe^{2+} в концентрациях 0,35-0,45 мг/дм³ доза диоксида хлора, которая необходима для обеззараживания, увеличивалась от 0,4-0,5 мг/дм³ до 0,5-0,6 мг/дм³; двухвалентное железо отсутствовало через 30 мин. после введения ДХ. При этом концентрации хлоритов в обеззараженной природной воде были значительно ниже по сравнению с концентрациями хлоритов, которые образуются при обеззараживании фильтрата (при отсутствии Fe^{2+}).

На основе выполненных исследований [136] технология применения диоксида хлора для обеззараживания подземной воды внедрена в схеме водоподготовки г. Новополоцк.

6.2.5. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Желтые Воды. Цель работы состояла в санитарно-гигиеническом обосновании применения диоксида хлора в технологической схеме обработки питьевой воды на стадиях предокисления и постобеззараживания для обеспечения соответствия качества воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Желтые Воды (Днепропетровская область, Украина) требованиям [35] по показателям эпидемической безопасности и химической безвредности.

Технология подготовки питьевой воды на ГКП «Энергодоканал» включает предокисление хлором (2-5 мг/дм³), коагуляцию (1 % серноокислый алюминий), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах и постобеззараживание хлором. Длительность фильтроцикла составляет порядка 4 часов.

Производительность ВОС - 26 тыс.м³/сутки.

Применяемая технология очистки природной воды не обеспечивает качество питьевой воды требованиям [35] по таким показателям, как перманганатная окисляемость (ПО), концентрация хлороформа, четыреххлористого углерода.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения эпидемиологической безопасности и химической безвредности воды на стадиях предокисления и постобеззараживания проведены следующие серии опытов:

- исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора;
- исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора, коагуляции и фильтрования;
- исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора, коагуляции и фильтрования и постобеззараживания различными дозами диоксида хлора;
- исследования качества природной воды до и после коагуляции, фильтрования и постобеззараживания различными дозами диоксида хлора.

Установлено, что при установленных уровнях бактериального загрязнения (табл.6.3) минимальная достаточная доза для обеззараживания воды на стадии предокисления составляла $0,3 \text{ мг/дм}^3$. При обработке природной воды более высокими дозами диоксида хлора (до $1,67 \text{ мг/дм}^3$) установлено, что поглощаемость диоксида хлора природной водой составляет $0,95-1,52 \text{ мг/дм}^3$. Следовательно, поглощаемость диоксида хлора связана с высоким содержанием органических веществ, которые не

Санитарно-бактериологические показатели речной
воды

ОМЧ при 37°C, КОЕ/см ³	83-460
ОМЧ при 22 °С, КОЕ/см ³	580-240
Индекс БГКП, КОЕ/дм ³	970-8800
Индекс энтерококков, КОЕ/дм ³	11 – сплошной рост в 50 см ³
Бактерии рода сальмонелла, КОЕ/25 см ³	4-36
Индекс <i>Ps.aerug.</i> КОЕ/дм ³	600 - сплошной рост
Плесневые грибы, КОЕ/см ³	0-3
Дрожжи, КОЕ/см ³	6-231

вливают на эффективность обеззараживания. В работе [139] получены аналогичные данные при обработке диоксидом хлора природной воды оз.Ялпуг (Одесская обл.).

Выход хлоритов через 30 мин. составляет $30 \pm 5 \%$, а выход хлора – $20 \pm 5 \%$ по массовой концентрации в расчете на введенный диоксид хлора. С увеличением концентрации диоксида хлора прямопропорционально увеличивается концентрация хлоритов (рис.6.7). Следует отметить, что данная зависимость установлена для обрабатываемой воды с температурой $+3 \text{ }^\circ\text{C}$. При обработке природной воды с температурой $\geq 18 \text{ }^\circ\text{C}$ дозами диоксида хлора 0,3-0,5 мг/дм³ концентрация хлоритов $< 0,05 \text{ мг/дм}^3$, что объясняется влиянием температуры на скорость взаимодействия хлоритов с растворенными в природной воде органическими соединениями.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что предокисление природной воды при выявлении в ней БГКП, в том числе фекальных колиформ, энтерококков, сальмонелл, *Pseudomonas aeruginosa*, плесневых и дрожжевых грибов дозами ДХ 0,3-0,5 мг/дм³ приводит к ее

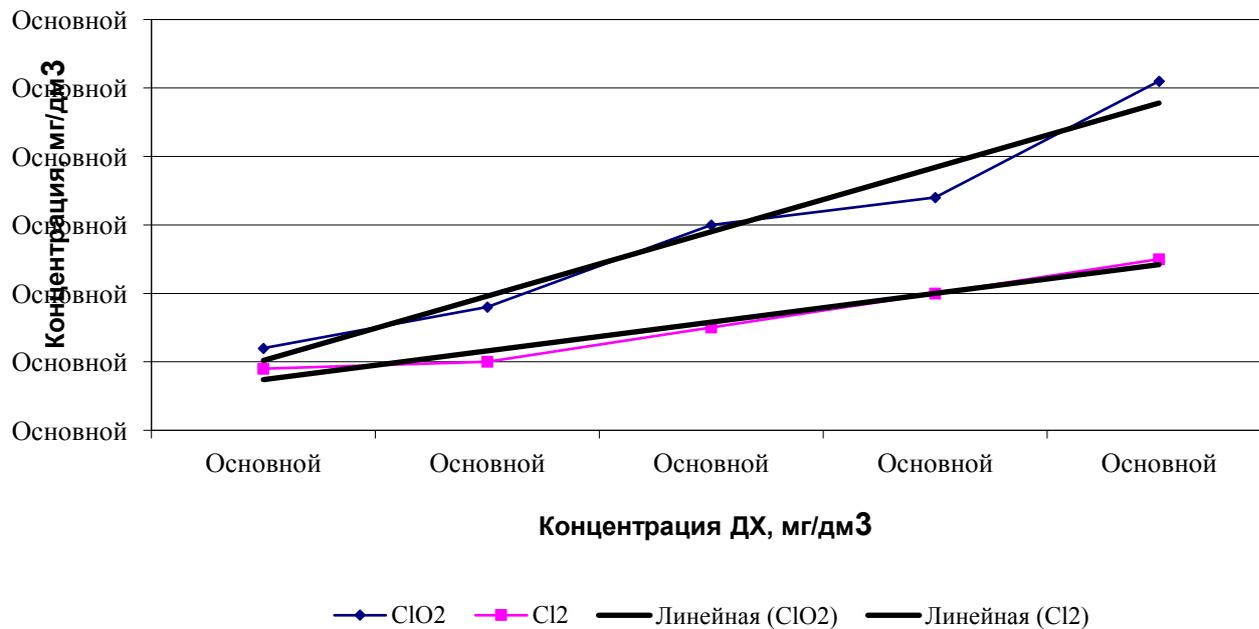


Рис.6.7. Зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO_2^- и Cl_2) в природной воде ($\leq 3^\circ\text{C}$) после предокисления диоксидом хлора от введенной концентрации диоксида хлора.

обеззараживанию до гигиенических нормативов питьевой воды; снижению цветности на 5-10%, значения рН на 0,1-0,3 ед., концентрации нитритов, отсутствию образования галогенорганических соединений. При этом остаточная концентрация диоксида хлора $<0,05 \text{ мг/дм}^3$, а образование хлоритов зависит от температуры воды: при $t \geq 18 \text{ }^\circ\text{C}$ – концентрация хлоритов $<0,05 \text{ мг/дм}^3$; при $t \leq 3 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,12-0,18 мг/дм^3 .

Следует отметить, что предоисление речной воды хлором ($\geq 2 \text{ мг/дм}^3$) оказывает значительно меньшее бактерицидное действие.

Последующие коагуляция (с минимально установленным объемом раствора коагулянта, при котором происходит хлопьеобразование) и фильтрование позволяют снизить цветность и перманганатную окисляемость природной воды, т.е. эффективно удаляют растворенные органические соединения из природной воды.

В связи с изложенным, в данной технологической схеме водоподготовки является обязательным постоянное проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов независимо от мутности природной воды. Удаление органических соединений из воды позволяет снизить дозу диоксида хлора на стадии постобеззараживания, а также обеспечить остаточную концентрацию диоксида хлора перед подачей воды из РЧВ в водораспределительную сеть.

Оптимальные дозы диоксида хлора 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 диоксида хлора, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК ($0,2 \text{ мг/дм}^3$).

При преокислении природной воды дозами ДХ 0,3-0,5 мг/дм³ на постобеззараживание поступает вода, которая соответствует гигиеническим нормативам на питьевую воду по санитарно-микробиологическим показателям. Как показывают проведенные исследования, остаточные концентрации окислителей (через 30 мин после введения ДХ) зависят от степени предочистки природной воды от органических соединений, введенной дозы ДХ и температуры воды. Выполненные исследования по определению оптимальных доз ДХ на стадии постобеззараживания показывают, что при обеззараживании воды дозой ДХ 0,3 мг/дм³ остаточная концентрация ДХ практически отсутствует ($\leq 0,05$ мг/дм³). В результате постобеззараживания воды дозой диоксида хлора 0,5 мг/дм³ остаточные концентрации диоксида хлора составляют 0,08-0,13 мг/дм³, а концентрации образовавшихся хлоритов в результате преокисления дозами ДХ 0,3-0,5 мг/дм³ и последующего постобеззараживания - $\leq 0,2$ мг/дм³.

Следовательно, дозы диоксида хлора на стадии постобеззараживания зависят от степени предочистки природной воды. Поэтому экономически более выгодно и гигиенически обосновано постоянное проведение коагуляции с применением высокоэффективных реагентов, повышение качества фильтрующей загрузки и эффективности работы фильтров, что позволит значительно снизить дозы ДХ: на стадии преокисления - 0-0,3 мг/дм³; на стадии постобеззараживания - $\leq 0,3$ мг/дм³.

Таким образом, рекомендуемые дозы диоксида хлора обеспечивают эпидемическую безопасность питьевой воды (в том числе, по вирусологическим показателям), химическую безвредность (отсутствие в питьевой воде тригалогенметанов; соответствие концентрации хлорит-анионов нормативной), благоприятные органолептические свойства (устранение плесневого запаха).

Полученные данные [153] обосновали внедрение диоксида хлора в действующую технологическую схему водоподготовки г. Желтые воды.

6.2.6. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Кременчуг. Замена газообразного хлора на диоксид хлора на очистных сооружениях г.Кременчуга (Полтавская обл., Украина) обусловлена как необходимостью гарантированной эпидемической безопасности и химической безвредности питьевой воды, так и соблюдения экологической безопасностью (отсутствует необходимость хранения баллонов со сжатым хлором).

Поверхностный источник водоснабжения г.Кременчуга – Кременчуцкое водохранилище относится к источникам 2 класса, характеризуется низкими значениями минерализации (не более 350 мг/дм^3), высоким содержанием растворенных органических веществ, о чем свидетельствуют высокие значения химического потребления кислорода (ХПК), перманганатной окисляемости (ПО) и цветности. По макрокомпонентному составу вода является гидрокарбонатно-кальциевой, значения рН в течение года находятся в интервале значений 7,3-8,6. Речная вода практически не содержит антропогенные загрязнители: ХОП, нефтепродукты, ПАВ, катионы тяжелых металлов, за исключением марганца, концентрации которого по данным ХБЛ могут достигать значения $0,6 \text{ мг/дм}^3$. В период «цветения» Кременчуцкого водохранилища снижается концентрация растворенного кислорода в воде, повышаются значения таких показателей как цветность, мутность, ХПК, ПО.

В период проведения исследований (с августа 2002 г. по март 2003 г.) в речной воде были обнаружены: БГКП, в том числе фекальные коли-формы, условно- патогенная

синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*), патогенные бактерии (бактерии рода Сальмонелла, энтерококки), плесневые и дрожжевые грибы (табл.6.4).

Технология подготовки питьевой воды на КП «Кременчугводоканал» включает преокисление хлором (2-5 мг/дм³), коагуляцию (раствором коагулянта, содержащим сернокислый алюминий), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах и постобеззараживание хлором. Фильтроцикл длится до 5 часов. Производительность ВОС 100-120 тыс.м³/сутки.

Таблица 6.4

Результаты санитарно-микробиологических исследований проб воды из источника и после фильтров (дата отбора 16.08.02)

Показатели	Вода из источника	Вода после фильтров
ОМЧ при 37°C, КОЕ/см ³	21	1
ОМЧ при 22 °С, КОЕ/см ³	57	1
Индекс БГКП, КОЕ/дм ³	180	<3
Индекс ФК, КОЕ/100 см ³	обнаружено	не обнаруж.
Индекс энтерококков, КОЕ/дм ³	40 (50 см ³)	не обнаруж. в 50 см ³
Индекс стафилококков, КОЕ/дм ³	не обнаруж. в 100см ³	не обнаруж. в 100 см ³
Бактерии рода Сальмонелла, КОЕ/25 см ³	70	18
Индекс <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , КОЕ/дм ³	сплошной рост (500 см ³)	<2
Плесневые и дрожжевые грибы, КОЕ/см ³	не обнаруж.	не обнаруж.

Применяемая технология очистки природной воды не обеспечивает качество питьевой воды требованиям [35] по

таким показателям как ПО, концентрация хлороформа, четыреххлористого углерода.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения эпидемиологической безопасности и химической безвредности воды на стадиях предокисления и постобеззараживания проведены следующие серии опытов:

1. Санитарно-гигиенические исследования качества фильтрата, полученного на ВОС КП «Кременчугводо-канал», до и после обеззараживания диоксидом хлора.
2. Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора.
3. Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора с последующими стадиями коагуляции, фильтрования и постобеззараживания.

Санитарно-гигиенические показатели воды после фильтров свидетельствуют о том, что качество очистки природной воды неудовлетворительное – вода после фильтров имеет высокие значения цветности, мутности, ПО. Концентрация марганца выше, чем в речной воде и превышает ПДК (0,1 мг/дм³). Концентрации хлороформа и четыреххлористого углерода в фильтрате превышают ПДК, что явилось результатом применения хлора на стадии предокисления речной воды, содержащей органические соединения. Фильтрат загрязнен такими патогенными энтеробактериями как сальмонеллы, что свидетельствует о неблагоприятном санитарно-гигиеническом состоянии водоема и неэффективности хлора как обеззараживающего средства.

Исследования по обеззараживанию фильтрата диоксидом хлора показали зависимость между уровнем микробного загрязнения фильтрата и концентрацией диоксида

хлора, достаточной для его обеззараживания. Поглощение диоксида хлора фильтратом за 30 минут составляет 0,35-0,54 мг/дм³, что еще раз подтверждает низкое качество предочистки природной воды.

Обеззараживание фильтрата до гигиенических нормативов обеспечивалось дозой ДХ, равной 0,2 мг/дм³ (при которой происходила инактивация сальмонелл), но остаточные концентрации диоксида хлора и хлоритов отсутствуют, что недопустимо перед подачей воды из РЧВ в сеть. Оптимальной концентрацией для обеззараживания фильтрата с данными уровнями микробного загрязнения является 0,5 мг/дм³. При этом, остаточные концентрации диоксида хлора (0,08 мг/дм³) и хлоритов (0,09 мг/дм³) достаточны для сохранения микробиологического качества питьевой воды в водораспределительных сетях. При этом улучшаются органолептические и санитарно-химические показатели фильтрата: снижаются значения цветности на 25,2 %, мутности – на 57,0 %, ПО – на 15,6 %, нитритов - на 58,3 %, рН - на 0,3 ед. Концентрация ТГМ в фильтрате снижалась на 3,88- 9,80 %.

Обеззараживание фильтрата, микробная контаминация которого нарастала в процессе хранения при 22 °С в течение 7 суток, до гигиенических нормативов достигается минимальной дозой 0,6 мг/дм³.

В результате исследования процесса преокисления природной воды диоксидом хлора установлено, что при изученных уровнях бактериального и химического загрязнения природной воды поглощаемость ею диоксида хлора за 30 минут составляет 0,91-0,93 мг/дм³, независимо от бактериального загрязнения. Следовательно, поглощаемость диоксида хлора связана с высоким содержанием органических веществ. Дозы диоксида хлора, необходимые для обеззараживания речной воды до гигиенических нормативов питьевой воды (хотя такая задача не решается

на стадии преокисления), зависят от микробного загрязнения природной воды и составляют 0,5 - 1,0 мг/дм³. Образование хлоритов в речной воде при 22 °С происходит со средним выходом 10,5% из расчета на введенный диоксид хлора. Низкие концентрации хлоритов свидетельствуют о присутствии в речной воде органических и неорганических восстановителей, которые взаимодействуют с хлоритами, восстанавливая их до хлоридов.

Аналогичные данные получены при обработке диоксидом хлора природной воды оз.Ялпуг (Одесская обл.) [139].

Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора с последующими стадиями коагуляции и фильтрования показали высокую эффективность применения диоксида хлора на этой стадии: снижение цветности происходит на 68,9-77,2 %, ПО - 42,2 - 46,7 %, мутности на 100%, отсутствует образование ТГМ. Следует отметить, что в данных лабораторных опытах для коагуляции применяли минимальные объемы 28,5 % раствора сульфата алюминия, при которых происходит хлопьеобразование. Фильтрацию проводили через колонку с кварцевым песком.

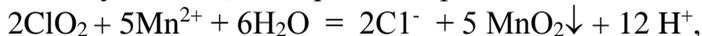
Санитарно-гигиенические исследования по обеззараживанию фильтрата, который получен после преокисления диоксидом хлора с последующими стадиями коагуляции, фильтрования позволяют сделать следующие выводы:

- несмотря на то, что фильтрат, поступающий на обеззараживание, соответствует гигиеническим нормативам по санитарно-микробиологическим показателям на питьевую воду, дозы диоксида хлора составляют 0,4-0,5 мг/дм³;

- поглощаемость диоксида хлора фильтратом (значения ПО после предочистки составляют 3,84-4,16 мгО/дм³) за 30 минут составляет 0,42-0,43 мг/дм³;
- введение таких доз обеспечивает остаточную концентрацию диоксида хлора для обеспечения микробиологического качества воды в водораспределительных сетях;
- выход хлоритов составляет 10,5 % в расчете на введенный диоксид хлора и не превышает ПДК (0,2 мг/дм³) при введении максимальной рекомендуемой концентрации ДХ (предокисление - 1,0 мг/дм³ и постобеззараживание -0,5 мг/дм³).

Следовательно, дозы диоксида хлора на стадии постобеззараживания зависят от степени предочистки природной воды. Поэтому экономически более выгодно и гигиенически обосновано применение высоко-эффективных коагулянтов, повышение качества фильтрующей загрузки и эффективности работы фильтров, что позволит снизить дозы ДХ.

Изучение предокисления диоксидом хлора природной воды, содержащей Mn^{2+} , показало, что при концентрации $Mn^{2+} = 0,330$ мг/дм³ и рН=7,85 природной воды окисляется 75,4 % Mn^{2+} до $MnO_2 \downarrow$ независимо от введенной концентрации диоксида хлора (0,2; 0,5; 0,85 мг/дм³). Это свидетельствует о том, что протекает реакция:



т.е., окисляя Mn^{2+} до $MnO_2 \downarrow$, диоксид хлора восстанавливается до хлорид-иона с теоретической затратой 0,49 мг ClO_2 на 1 мг Mn^{2+} , что соответствует данным литературы [331]: при рН = 6,5-7,0 природной воды диоксид хлора окисляет Mn^{2+} в течение 10-15 минут; расход диоксида хлора составляет 1,35 мг на 1 мг Mn^{2+} .

Отсутствие обеззараживающего действия диоксида хлора в дозе 0,2 мг/дм³ позволяет сделать вывод о том, что

скорость реакции окисления Mn^{2+} диоксидом хлора выше, чем скорость процесса обеззараживания.

Следовательно, преокисление природной воды, содержащей Mn^{2+} при $pH > 7$, обуславливает необходимость дополнительного введения диоксида хлора в количествах, соответствующих теоретическим затратам, то есть 0,49 мг диоксида хлора на 1 мг Mn^{2+} .

Полученные результаты [149] обосновывают внедрение диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения на КП «Кременчуг-водоканал» как средства обеспечения эпидемио-логической безопасности и химической безвредности питьевой воды, потребляемой жителями г. Кременчуг.

6.2.7. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г.Севастополь.

Цель исследований состояла в санитарно-гигиеническом обосновании применения ДХ в технологической схеме подготовки питьевой воды на водопроводных очистных сооружениях ГКП "Севгорводоканал" (гидроузел № 3).

Источниками водоснабжения г.Севастополя являются:
 1) Поверхностный источник - р.Черная, который относится к источникам 2 класса, характеризуется средней минерализацией (значение сухого остатка не превышает 300 мг/дм^3), средними значениями жесткости ($\leq 5 \text{ ммоль/дм}^3$), среднегодовым значением $pH=7,8$; низким содержанием растворенных органических веществ, о чем свидетельствуют значения перманганатной окисляемости, БПК₅, ХПК. Речная вода практически не содержит антропогенные загрязнители: нефтепродукты, СПАВ, катионы тяжелых металлов, др. В январе-феврале 2003-2004 гг. максимальные значения мутности достигали 33,83-35,77 мг/дм^3 , цветности – 23-51 град. (по данным ХБЛ ГКП «Севгорводоканала» и данным Севастополь-ской

гор.СЭС). По минеральному составу вода р.Черная является гидрокарбонатно-кальциевой, с низкой минерализацией, маломутной и малоцветной [12]; по санитарно-микробиологическим показателям вода р.Черная в 2003-2004 гг. не соответствовала требованиям к источникам 2 класса, число ЛКП в 1 дм³ часто превышало норму (>10000 КОЕ/1 дм³) [13].

Вирусологические исследования, проведенные в 2004г., показывают, что на гидроузлах ГКП «Севгороводоканал» процент выявленных проб воды с энтеровирусами составил 4,82 %, с ВГА – 6,63 %, ротавирусами – 0 %.

В период проведения исследований (ноябрь, декабрь 2004 г.) в воде р.Черная были обнаружены: БГКП, в том числе фекальные коли-формы, патогенные бактерии (сальмонелла). При вирусологическом исследовании проб воды (методом сбора и концентрирования вирусов из воды с помощью пакета с макропористым стеклом) не обнаружены антигены ротавирусов, аденовирусов, энтеровирусов, реовирусов, ВГА.

2) Подземные источники- артезианские скважины: Вода из артезианских скважин более минерализована, чем вода р.Черная: среднегодовые (2003-2004 гг.) значения: жесткости –6,6-6,9 ммоль/дм³; щелочности –5,38-5,23 ммоль/дм³; концентрации хлоридов –48,8-52,5 мг/дм³; концентрации сульфатов – 68 мг/дм³; сухого остатка – 515 мг/дм³, рН-7,3-7,18.

Подземная вода имеет низкие значения ПО – 1,22-1,15 мгО/дм³; концентрация нитратов - 41-43 мг/дм³. По химическому составу вода артезианских скважин является гидрокарбонатно-кальциевой, со средней минерализацией, низким содержанием органических веществ. По данным ХБЛ ГКП «Севгороводоканал» санитарно-бактериологические показатели подземной воды соответствуют

требованиям [29] для подземных источников 1 класса. По нашим данным, санитарно-бактериологические показатели подземной воды, отобранной в ноябре месяце 2004 г. следующие: ОМЧ при 37⁰С через 24 ч. = 8; 11 КОЕ/см³; ОМЧ при 22⁰С через 72 ч. = 3800; 4000 КОЕ/см³; индекс БГКП = 9 КОЕ/дм³; ФК и патогенные бактерии – не обнаружены.

Технология подготовки питьевой воды на ГКП «Севгорводоканал» включает предокисление хлором поверхностной воды, коагуляцию, осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах, смешивание с подземной водой и постобеззараживание хлором в РЧВ. Производительность ВОС – 120-140 тыс.м³/сутки. Соотношение смешиваемых объемов поверхностной воды : подземной воды =7:5. Применяемые дозы хлора составляют на стадии предокисления - 2-1 мг/дм³ (4-2,5 мг/ дм³ в паводок); на стадии постобеззараживания - 1,2-0,8 мг/дм³ (1,5-1,2 мг/дм³ в паводок). Расход хлора на первичное хлорирование составляет 280-140 кг/сут.; на вторичное хлорирование - 130-196 кг/сут.

Применяемая на ГКП «Севгорводоканал» технология подготовки питьевой воды централизованного хозяйственно-питьевого воды не обеспечивает качество питьевой воды по показателям эпидемической безопасности: в 2004 г. обнаружены энтеровирусы в 2,67 % и ВГА в 4 % исследуемых проб воды из водоразводящей сети.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности воды на стадиях предокисления и постобеззараживания, проведены серии лабораторных опытов. Установлено, что минимальной достаточной дозой для обеззараживания поверхностной воды на стадии предокисления до гигиенических

нормативов питьевой воды является доза 0,3 мг/дм³ через 30 мин. после обработки при уровнях бактериального загрязнения, указанных в табл.6.5.

Таблица 6.5
Санитарно-микробиологические показатели воды
р. Черная

ОМЧ при 37°С, КОЕ/см ³	12; 16	0; 1	8; 11	0; 1
ОМЧ при 22 °С, КОЕ/см ³	280; 300	0; 1	3800; 4000	0; 1
Индекс БГКП, КОЕ/дм ³	240	<3	9	<3
Индекс ФК, КОЕ/100 см ³	+	-	+	-
Бактерии рода Сальмонелла, КОЕ/25 см ³	24	-	-	-

Примечание: (+) - обнаружено; (-) - не обнаружено.

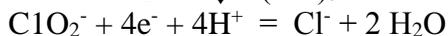
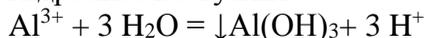
Поглощаемость ДХ природной водой составляет 0,2 мг/дм³. При обработке природной воды более высокими дозами диоксида хлора (0,5-0,76 мг/дм³) поглощаемость диоксида хлора природной водой возрастает до 0,25-0,27 мг/дм³. Это объясняется влиянием концентрации диоксида хлора на скорость взаимодействия с растворенными в природной воде органическими соединениями, которые не влияют на эффективность обеззараживания.

Выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет 59±1%. Предокисление природной воды дозами ДХ 0,3-0,5 мг/дм³ приводит к снижению значений цветности на 5-10%, ПО – на 13,3- 26,7 %; рН на 0,1-0,2 ед., отсутствию образования галогенорганических соединений.

Последующие стадии технологического процесса очистки поверхностной воды: коагуляция (с минимально установленным объемом раствора коагулянта, при котором происходит хлопьеобразование) и фильтрование позволяют снизить мутность, цветность и перманганатную окисляемость; концентрации диоксида хлора и хлоритов снижаются от 0,14 до 0,05 мг/дм³.

Наши рекомендации по применению низких доз диоксида хлора (0,3-0,5 мг/дм³) на стадии предокисления до введения коагулянта, в отличие от обычно применяемых (1-5 мг/дм³), связаны со следующими, установленными нами факторами:

- введение доз диоксида хлора 1-5 мг/дм³ приводит к образованию хлоритов в концентрациях, превышающих ПДК (0,2 мг/дм³), которые затем необходимо удалять, что усложняет технологический процесс водоподготовки;
- введение доз диоксида хлора 1-5 мг/дм³ приводит к снижению рН исходной воды (в воду дозируется солянокислый раствор диоксида хлора), что замедляет процесс гидролиза коагулянта;
- низкие дозы ДХ 0,3-0,5 мг/дм³ при обработке исходной воды образуют хлорит-анионы в концентрациях $\leq 0,2$ мг/дм³, которые проявляют окислительные свойства в кислой среде вследствие гидролиза коагулянта:



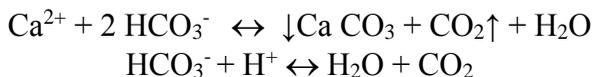
Следовательно, обработка исходной воды диоксидом хлора в концентрациях 0,2-0,5 мг/дм³ с последующей коагуляцией приводит к первичному обеззараживанию сырой воды, частичному окислению органических соединений и удалению образовавшихся хлоритов на этой стадии с использованием их окислительных свойств.

Проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов способствует удалению мутности, органических соединений, бактериального загрязнения, что позволяет снизить дозу диоксида хлора на последующей стадии обеззараживания воды перед подачей в водораспределительные сети.

Эти данные совпадают с данными наших исследований, проведенными ранее [149,153].

Обеззараживание подземной воды до гигиенических нормативов обеспечивается обработкой воды дозой диоксида хлора 0,34 мг/дм³, но остаточная концентрация диоксида хлора составляет 0,05 мг/дм³, что недостаточно перед подачей воды из РЧВ в сеть.

Поглощение диоксида хлора подземной водой за 30 минут составляет 0,29 мг/дм³, что выше, чем поглощение поверхностной водой, несмотря на более низкую бактериальную загрязненность. Это может быть связано, во-первых, с повышенной жесткостью и щелочностью подземной воды по сравнению с поверхностной и влиянием солянокислого раствора диоксида хлора на углекислотное равновесие:



в результате чего выпадает осадок карбоната кальция, при этом незначительно снижаются значения жесткости и щелочности воды, повышается рН воды и смещается вправо равновесие реакции $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; во-вторых, с содержанием в подземной воде восстановителя, который не идентифицирован. Выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет $55,2 \pm 6,9\%$.

Оптимальные дозы диоксида хлора для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность микро-

биологического качества воды в водораспределительных сетях, то есть, вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией диоксида хлора $\geq 0,1$ мг/дм³, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК – 0,2 мг/дм³.

На постобеззараживание поступает вода, которая соответствует гигиеническим нормативам на питьевую воду по санитарно-микробиологическим показателям. Выполненные исследования по определению оптимальных доз ДХ на стадии постобеззараживания показывают, что для обеззараживания воды достаточными дозами ДХ являются 0,3-0,5 мг/дм³. Поглощение ДХ водой на этой стадии происходит за счет поглощения подземной водой.

Методами биотестирования с использованием бактериальных тест-системы *S. thyphimurium* TA 100 и *S. thyphimurium* TA 98 изучены токсичность и мутагенная активность природной воды и воды, обработанной диоксидом хлора (0,5 мг/дм³). Обработка диоксидом хлора подземной воды не изменяет токсические и мутагенные свойства воды; поверхностной - приводит к снижению мутагенной активности воды р.Черная. Полученные данные соответствуют данным литературы о том, что обработка природной воды ДХ приводит к снижению токсичных и мутагенных свойств воды за счет окисления многих органических соединений [639].

Данные исследования [157] позволили прийти к следующим выводам:

1. Применяемая на ГКП «Севгорводоканал» технология подготовки питьевой воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения не обеспечивает качество питьевой воды по показателям эпидемической безопасности.

2. Доза ДХ, вводимая на стадии предокисления поверхностной воды, должна соответствовать ClO_2 -поглощению за 30 мин. Установлено, что на последующих

стадиях очистки (коагуляции и фильтрования) происходит удаление мутности, хлоритов, снижение концентрации органических соединений, что позволяет снизить дозу диоксида хлора на последующей стадии обеззараживания воды перед подачей в водораспределительные сети.

3. ClO_2 -поглощение подземной воды за 30 мин. составляет $0,29 \text{ мг/дм}^3$; выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет $55,2 \pm 6,9\%$.

4. Установлено, что для постобеззараживания воды необходимо применять дозы ДХ $0,3-0,5 \text{ мг/дм}^3$; остаточная концентрация ДХ в воде перед подачей в водоразводящие сети должна составлять $0,1-0,2 \text{ мг/дм}^3$; остаточная концентрация ДХ в точках водоразводящей сети должна составлять не менее $0,05 \text{ мг/дм}^3$; остаточная концентрация хлоритов не должна превышать $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

5. Суммарная концентрация диоксида хлора, которая вводится на стадиях преокисления и постобеззараживания, не должна превышать $0,8 \text{ мг/дм}^3$ для гарантированной химической безвредности питьевой воды.

6.3. Дезинфекция диоксидом хлора водоочистного оборудования, фильтрующих материалов, сорбентов

Гигиенические требования к воде, которая очищена в ВОУ, нормируются документами Госстандарта, Министерства здравоохранения и техническими условиями или технической документацией [194]. Несоответствие качества очищенной воды по санитарно-химическим и/или санитарно-микробиологическим показателям является основанием для проведения дезинфекции всей системы или для замены загрузок блоков фильтрования, в том числе, активного угля в блоках адсорбционной очистки даже тогда, когда их ресурс по сорбционной емкости не исчерпан.

Такие известные фирмы по выпуску водоочистного оборудования, как “Ametek”, “Rain Soft”, рекомендуют при микробном “обрастании” АУ кипятить его, промывать растворами перекиси водорода (3-6 %), систему промывать раствором гипохлорита натрия в концентрации 200 мг/дм³. Такая процедура сложна, требует демонтажа/монтажа ВОУ, отдельной дезинфекции блоков и не гарантирует длительного эффекта.

Озон применяется для дезинфекции ВОУ [68], но длительного эффекта последствия не наблюдается.

Цель исследования состояла в гигиенической оценке дезинфекции (окислительной регенерации) угольных фильтров при микробном “обрастании” растворами диоксида хлора, дезинфекции ВОУ в целом и предупреждения “обрастания” активного угля.

Результаты изучения эффективности дезинфекции растворами ДХ активных углей при их “обрастании” микроорганизмами в лабораторных условиях приведены в табл. 6.6.

Полученные результаты показывают, что эффективность дезинфекции АУ зависит как от микробного загрязнения, так и от концентрации раствора ДХ. При максимально зарегистрированном “обрастании” АУ (ОМЧ > 60000 КОЕ/см³; индекс Ps.aerug.>400 КОЕ/дм³) эффективное бактерицидное действие проявляет раствор ДХ с концентрацией 10 мг/дм³. После промывания АУ водой концентрации хлоритов в воде после АУ не превышали 0,05 мг/дм³, улучшались санитарно-микробиологические показатели воды (табл.6.6).

В натуральных условиях проводили дезинфекцию ВОУ, технологическая схема которых состояла из блоков

Таблица 6.6

Результаты дезинфекции активированного угля при микробном “обрастании” растворами диоксида хлора (ДХ)

Концентрация ДХ, мг/дм ³	ОМЧ, КОЕ/см ³		Индекс <i>Ps. aeruginosa</i> , КОЕ/дм ³	
	до (M±m)	после (M±m)	до (M±m)	после
1±0,1	700 ±50	50±10	12±2	<2
1±0,1	800 ±50	60±10	10±2	<2
2±0,1	1740 ±100	60±10	24±2	<2
2±0,1	2100±100	70±20	30±2	<2
4±0,1	5000±100	10±3	82±8	<2
4±0,1	8200±500	12±4	100±8	<2
6±0,1	12000±500	5±3	120±8	<2
6±0,1	14600±500	3±2	136±8	<2
8±0,1	20400±500	1 ±1	220±8	<2
8±0,1	24500±500	1 ±1	260±8	<2
10±0,1	62000±1000	2 ±1	440±16	<2
10±0,1	68000±1000	2 ±1	480±16	<2

механического фильтрования, адсорбции на АУ, УФ-обеззараживания (“Лиан”, “Аметек”, “УДВ”, “Мидия-05”, “RainSoft”, “Аквастер”). Применяли растворы ДХ с концентрацией 2 - 10 мг/дм³. Промывание осуществляли объемами растворов ДХ, которые соответствовали объемам воды для промывки системы в прямом и обратном направлениях. После промывания систему заполняли раствором ДХ и оставляли на 10-16 час. Исследуемые показатели определяли в воде до и после дезинфекции (табл. 6.7).

Полученные данные свидетельствуют об эффективности апробированного способа обработки ВОП. Следует отметить, что дезинфекция активированного угля растворами ДХ с концентрациями 2-10мг/дм³ препятствует “обрастанию” угольных фильтров на протяжении месяца их эксплуатации. При обработке АУ растворами диоксида хлора с концентрациями 50-80 мг/дм³ бактериостатическое действие сохраняется на протяжении 2 лет. В основе этого явления лежат процессы восстановления активированным углем диоксида хлора до хлоритов и адсорбции их на поверхности АУ, что не влияет на сорбционные свойства активированного угля.

Концентрация хлоритов после промывки АУ водой не превышала 0,05 мг/дм³.

В подавляющем большинстве случаев воду, которая очищена в ВОУ коллективного использования (киоски по реализации очищенной питьевой воды населению), хранят в цистернах питьевой воды. Так как очищенная вода не содержит остаточных концентраций окислителей, или незначительные концентрации озона (0,05-0,15 мг/дм³), то хранение ее в цистернах приводит к ухудшению санитарно-микробиологических показателей, в том числе к загрязнению плесневыми грибами и дрожжами.

Таблица 6.7

Результаты дезинфекции блоков адсорбционной очистки с активированным углем при микробном “обрастании” растворами диоксида хлора (ДХ)

Доза ДХ, мг/дм ³	ОМЧ, КОЕ/см ³		Индекс БГКП, КОЕ/дм ³		Индекс Ps. aeruginosa, КОЕ/дм ³		Концентрация нитритов, мг/дм ³	
	до	после	до	после	до	после	до	после
2	2	0; 1	<3	<3	4	<2	0,016	<0,002
5	125	0; 1	<3*	<3	24	<2	0,032	<0,002
6	700	0	15	<3	<2*	<2	0,086	0,002
8	4	0; 1	<3*	<3	180	<2	0,118	<0,002
8	15	0; 1	<3*	<3	240	<2	0,152	<0,002
10	110	0; 1	<3*	<3	СР	<2	0,754	<0,002
10	7200	118	СР	9	30	<2	0,612	0,104
10**	118	0; 1	9	<3	<2	<2	0,104	0,002
10	90	55	СР	27	<2*	<2	0,092	0,008
10**	55	0	27	<3	<2	<2	0,008	<0,002
10	300	40	СР	30	СР	24	0,956	0,105
50**	40	0	30	<3	24	<2	0,105	<0,002
10	220	45	СР	18	СР	<2*	0,908	0,078
80**	45	0	18	<3	<2*	<2	0,078	<0,002

Примечания: *Рост кокковой микрофлоры на средах. **Повторная дезинфекция

Следовательно, цистерны необходимо периодически обрабатывать дезинфицирующими средствами с минимальными затратами времени и воды для промывания. Положительные результаты получены при дезинфекции цистерн хранения очищенной воды растворами диоксида хлора в концентрациях 0,4-1,0 мг/дм³ (табл. 6.8).

Таблица 6.8

Результаты дезинфекции цистерн для хранения очищенной питьевой воды растворами диоксида хлора

Вода из цистерн для хранения очищенной питьевой воды	Санитарно-микробиологические показатели		
	ОМЧ, КОЕ/см ³	Индекс БГКП, КОЕ/дм ³	Индекс Ps. aeruginosa, КОЕ/дм ³
До дезинфекции	25; 30	<3	40
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	10; 15	90	<2
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	560; 580	СР	СР
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	1000; 1200	270	СР
После дезинфекции	1; 0	<3	<2

Примечание: СР – сплошной рост

Цистерны наполняли водой, вводили необходимый объем раствора диоксида хлору, выдерживали 2-3 час, после чего дезинфицирующий раствор сливали, а цистерны наполняли очищенной водой.

Для изучения фунгицидного действия диоксида хлору проведены модельные эксперименты на культуре пивных дрожжей. Установлено, что дозы диоксида хлору 0,4-1,0 мг/дм³ эффективны при высоких уровнях контаминации модельных растворов дрожжами и проявляют пролонгиро-

ванное фунгицидное действие на протяжении 24 час. (табл.6.9).

Таблица 6.9

Результаты исследования фунгицидного действия диоксида хлора (ДХ)

Уровни контаминации дрожжами модельных растворов, КОЕ/см ³	Доза ДХ, мг/дм ³	Уровни контаминации дрожжами модельных растворов, КОЕ/см ³ после обеззараживания ДХ	
		Через 1 час	Через 24 часа
30 ± 1	0,4	5 ± 1	1 ± 1
47 ± 3	0,4	6 ± 1	2 ± 1
110 ± 5	0,5	0	0
1280 ± 7	0,8	4 ± 1	2 ± 1
4500 ± 25	1,0	8 ± 2	3 ± 1

6.4. Обеззараживание диоксидом хлора сточных вод

Доступная информация относительно дезинфекции диоксидом хлора сточных вод ограничена [252, 273, 285, 533, 584]. Вместе с тем, в обзоре по дезинфицирующим средствам [210] дана достаточно обстоятельная трактовка применения диоксида хлора в водоподготовке, в том числе для обеззараживания сточных вод.

Авторы подчеркивают, что диоксид хлора является эффективным биоцидом для обеззараживания промышленных сточных вод, содержащих фенольные и хлорфенольные соединения. Существенным преимуществом данного реагента является способность полностью окислять органические вещества со скоростью, превышающей во много раз скорость их окисления газообразным хлором. При обработке сточных вод,

прошедших биохимическую очистку без стадии нитрификации, диоксид хлора оказывает также более быстрое обеззараживающее действие, чем хлор, при одинаковой бактерицидной эффективности. В некоторых случаях диоксид хлора превосходит хлор по эффективности, например при обработке воды, загрязненной фекальными колиформами и колифагом. Потребность в диоксиде хлора для обработки воды, подвергшейся воздействию нитратов, меньше, чем потребность в хлоре.

В обзоре отмечено, что диоксид хлора находит применение для обеззараживания сточных вод, загрязненных разнообразными патогенными кишечными вирусами, обычно при комбинировании различных методов.

Установлено, что при очень высокой щелочности и повышенных концентрациях аммония диоксид хлора является оптимальным заменителем активного хлора. В связи с этим, этот метод более предпочтителен для обработки воды плавательных бассейнов в силу минимизации образования хлораминов, обладающих резким и неприятным запахом.

Авторы констатируют, что если диоксид хлора и хлор в концентрации 2 мг/л обладают практически одинаковой эффективностью при инаktivации вирусов и бактерий в нитрифицированной воде, то в нитрифицированной и фильтрованной воде диоксид хлора в 2 раза эффективнее хлора.

Дополнительным преимуществом диоксида хлора является его способность окислять сульфиды, цианиды и меркаптаны при очистке сточных вод, содержащих эти соединения, а также осветлять и обесцвечивать сточные воды путем расщепления гуминовых и фульвокислот как предшественников хлорсодержащих соединений.

Проведенный авторами анализ сравнительной эффективности различных дезинфектантов при обработке сточных вод показал, что оптимальными в этом контексте являются диоксид хлора и хлорид брома как средства, безопасные для окружающей среды. С точки зрения эксплуатационных затрат различные методы обеззараживания сточных вод располагаются в возрастающей последовательности таким образом: хлорирование, обработка хлоридом брома, диоксидом хлора, ультрафиолетовое облучение, озонирование.

Диапазон использования диоксида хлора для обработки сточных вод состоит в следующем [331]:

- обеззараживание перед сбросом либо для оборотного водоснабжения;
- удаление запахов, причиной которых является размножение анаэробных микроорганизмов;
- оптимизация седиментации осадков и активизации процессов осадкообразования;
- окисление загрязнителей: тетраэтилпроизводные, цианиды, нитриты, сульфиды, ароматические углеводороды, фенолы, др.

Директива ЕЭС №76/169 регламентирует следующий норматив бактериального загрязнения сточных вод перед сбросом: общие коли-формы – 2000 КОЕ/100 см³, фекальные коли-формы – 100 КОЕ/100 см³. Согласно [191] индекс ЛКП (фекальных колиформ) в морской воде в районах водопользования населения должен составлять не более 5000 КОЕ/дм³. При этом, «в зоне санитарной охраны регламентируется применительно к условиям отведения сточных вод, степень очистки и обеззараживания которых должна обеспечивать коли-индекс не более 1000 КОЕ/дм³ и индекс коли-фага не более 1000 БОЕ/дм³».

При дезинфекции сточных вод диоксид хлора обладает следующими преимуществами по сравнению с традиционным хлором [533]:

- не образует хлорамины, которые по своей бактерицидной активности в 80 раз менее эффективны, чем свободный хлор;
- не образует стойкие трудноокисляемые галогенпроизводные (тригалометаны, полихлорированные бифенилы, диоксины), которые обладают свойством накапливаться в объектах окружающей среды, оказывая необратимые последствия для биоты экосистем;
- активен в широком диапазоне рН;
- формирует измеримые остаточные концентрации, контролируемые в автоматическом режиме;
- не требует дехлорирования;
 - улучшает процессы коагуляции.

Согласно данным Агентства охраны окружающей среды (США) [584], для эффективного уничтожения общих колиформ в сбрасываемых сточных водах при идентичных уровнях контаминации и экспозиции (60 минут) остаточные концентрации диоксида хлора в 2-70 раз ниже, чем хлора (в зависимости от степени загрязнения и категории сточных вод). Сходные результаты получены в процессе лабораторного тестирования сравнительной эффективности диоксида хлора и хлора при обработке сточных вод в Ломбардии (Италия) [518].

Совместные исследования по обработке диоксидом хлора сточных вод на станции очистки производительностью 90 000 м³/сутки, проведенные лабораторией химического предприятия Каффаро и департаментом здоровья и охраны окружающей среды университета Брешиа (Италия) [520], показали, что при остаточной концентрации диоксида хлора < 0,2 мг/дм³ достигается более чем 90%-ный бактерицидный эффект: общих

колиформ 93,8%, фекальных колиформ – 95,2%, фекального стрептококка – 91,2%.

Лабораторные эксперименты по влиянию хлора и диоксида хлора на образование хлорпроизводных при обработке сточных вод свидетельствуют, что при прочих равных условиях обеззараживание сточных вод диоксидом хлора не инициирует образование тригалогенметанов, а уровни общих галогенпроизводных в 10-20 раз ниже, чем при хлорировании [584].

Исследования [519] по обработке сточных вод, представляющих потенциальную опасность с санитарно-эпидемиологической точки зрения (инфекционный госпиталь в Милане), проведенные лабораторией химического предприятия Каффаро, показали высокий бактерицидный и вирулицидный эффект диоксида хлора в сочетании с весьма незначительным формированием галогенированных органических побочных продуктов.

Вирулицидная активность оценивалась по влиянию диоксида хлора в дозах 5, 10, 15 мг/дм³ на полиовирус тип 1 (уровень контаминации 200000 БОЕ/дм³) при равных экспозициях 30 минут. Высокий процент инактивации вирусов констатирован при дозе диоксида хлора 5 мг/дм³, а полное их уничтожение наблюдалось при дозе диоксида хлора 10 мг/дм³.

В экспериментах по обеззараживанию доочищенных сточных вод хлором, диоксидом хлором и озоном с использованием заражения полиовирусами [675] показана более высокая активность диоксида хлора по сравнению с хлором. Так, если при хлорировании полная инактивация вирусов при различных уровнях контаминации наблюдалась при дозах 5-20 мг/дм³ за 60 минут, то при обеззараживании диоксидом хлора такой же эффект наблюдался при дозе 2 мг/дм³ и времени контакта 15 - 30 мин.

Сравнительной эффективности хлора и диоксида хлора при обеззараживании сточных вод посвящены работы [250, 483].

Результаты исследований [519] показывают, что ориентировочные дозы диоксида хлора, необходимые для обеспечения норматива ЕЭС, при обработке третично очищенных сточных вод с показателями растворенного органического углерода и взвешенных веществ менее чем 10 мг/л и времени контакта менее чем 15 минут, составляют 1,5 – 2, 0 мг/л.

Возможности применения диоксида хлора как окислителя для дезинфекции бытовых сточных вод исследованы лабораторией фирмы Elf Atochem на очистных сооружениях сточных вод в г. Deauville (Нормандия, Франция) [345]. Доза диоксида хлора для дезинфекции биологически очищенных сточных вод составляла 2-5 мг/л, продолжительность обработки - 10-15 мин. Констатировано удаление спор *Clostridium perfringens* и ооцист *Cryptosporidium parvum*.

В работе [482] приведены результаты исследований, проведенных в г. Сан-Антонио (Техас, США), с целью изучения эффективности процесса обеззараживания сточных вод в самотечном проточном реакторе (СПР). В качестве обеззараживающих реагентов использованы хлор и диоксид хлора. Процесс осуществляли при рН ~7,5 и температуре ~30°. Подробно изучена степень инактивации фекальных колиформ и колифагов в зависимости от продолжительности контакта сточных вод с обеззараживающим реагентом, дозы реагента и его остаточной концентрации в воде. В результате проведенных исследований установлено, что при одинаковых дозах реагентов (в пересчете на хлор) эффект обеззараживающего действия диоксида хлора выше по сравнению с хлором, при этом более высокая степень

инактивации вирусов с помощью диоксида хлора сочетается со сравнительно низкой остаточной концентрацией последнего в обработанной воде.

В работе [443] суммированы результаты дезинфекции сточных вод в потоке комбинациями равных доз диоксида хлора и хлора, который добавляют 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, которые добавляли к активному илу 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 дезинфицирующих средств, 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.

Изучено влияние высокой концентрации взвешенных частиц (400 мг/л) на дезинфекцию диоксидом хлора сточных вод в потоке [532]. Дезинфекцию осуществляли различными концентрациями диоксида хлора от 0 до 52,78 мг/л и времени контакта от 2 до 24 часов. Половина экспериментальных образцов была измельчена и проверена на выживание индикаторных микроорганизмов. Процесс измельчения показал, что некоторая доля индикаторных микроорганизмов не была инактивирована после дезинфекции диоксидом хлора. Эти микро-организмы (общие колиформы, фекальные колиформы, энтерококки, гетеротрофы) были способны к повторному росту,

несмотря на высокие дезинфицирующие концентрации. Результаты изучения указывают, что некоторая часть микроорганизмов, адсорбируясь на взвешенных частицах, может быть устойчивой к дезинфекции диоксидом хлора. В связи с этим, предшествующее удаление взвешенных частиц коагуляцией, отстаиванием и фильтрацией является главной предпосылкой успешной дезинфекции.

Полученные данные согласуются с констатированными ранее [464, 465]: взвешенные вещества в питьевой воде могут повышать резистентность бактерий и вирусов к дезинфицирующим средствам. Это объясняет тот факт, что по сравнению с питьевой водой, сточные воды после биологической очистки содержат относительно высокую концентрацию растворенной органики и взвешенных частиц, которые потенциально влияют на дезинфицирующую эффективность.

Подробный анализ различных способов обеззараживания сточных вод:

- механическое удаление микроорганизмов - осаднение, фильтрация, адсорбция;
- физико-химические способы разрушения клеток микро-организмов – УФ-облучение, нагревание, обработка ультразвуком, γ -облучение, обработка известью до высоких значений pH;
- обработка различными химикатами, разрушающими микроорганизмы - катионы металлов, органические, в том числе хлорорганические соединения;
- обработка реагентами-окислителями - хлор, диоксид хлора, озон, бром, йод;

позволил дать оценку различным факторам, влияющих на эффективность обеззараживания [273.]

В работе [463] описана опытная установка, предназначенная для обработки сточных вод (СВ) с целью

получения питьевой воды. Установка состоит из осветлителя, рекарбонизатора, последовательно расположенных механического и ионообменных фильтров, а также фильтра, загруженного активированным углем, модуля обратного осмоса, барботажной колонны для подачи воздуха и устройства для ввода диоксида хлора. В качестве модели использованы бытовые сточные воды после их вторичной обработки. Отмечено, что 5-летняя программа исследований включает изучение технологии обработки СВ и контроля за качеством обработанной воды.

Годом позднее авторы [462] опубликовали результаты исследований, проведенные на опытной станции повторного использования очищенных сточных вод в г. Денвер (3800 м³/сут). Показана высокая эффективность диоксида хлора как дезинфектанта, о чем свидетельствует тот факт, что качество питьевой воды, полученной из очищенных сточных вод, может удовлетворять высоким требованиям. Отмечено, что в ходе работы генератора диоксида хлора на его выход существенно влияют концентрации хлора и хлорита натрия, pH, параметры смешивания и разбавления. Констатировано также, что методы контроля, обычно используемые для определения выхода диоксида хлора, не учитывают содержания в конечном продукте примесей, представленных хлором, хлоритами и хлоратами. Авторы считают, что для оптимизации работы генератора диоксида хлора необходимо аналитическое определение содержания примесей в рабочем растворе этого реагента, поскольку введение в обрабатываемую воду побочных продуктов, потенциально опасных для здоровья человека, не допустимо.

В контексте данных исследований заслуживают внимания результаты санитарно-гигиенической оценки возможности использования диоксида хлора для обеззараживания воды в системе оборотного водо-

пользования, полученные автором настоящей работы [140]. Полученные данные позволили обосновать применение диоксида хлора для обеззараживания сточных вод [141, 143].

Цель данного исследования состояла в разработке оптимальной технологии обеззараживания и окисления диоксидом хлора воды в системе оборотного водопотребления (оборотной воды) с минимальными затратами исходных реагентов с учетом технологических особенностей предприятия.

Установлено следующее. Обработка воды диоксидом хлора в дозах 1-2 мг/дм³ (табл. 5.13) практически не влияет на санитарно-микробиологические показатели (через 1 час после введения диоксида хлора), так как последний расходуется на окисление органических веществ, при этом уменьшается значение ХПК, а значения ПО и БПК₅ увеличиваются, что свидетельствует об образовании легкоокисляемых соединений. Полное обеззараживание воды в отношении санитарно-показательных микроорганизмов происходит при обработке воды диоксидом хлора в концентрациях, которые превышают 5 мг/дм³.

Проведенные исследования показали, что оптимальной является следующая схема двустадийного обеззараживания воды диоксидом хлора: обработка оборотной воды концентрацией 2 мг/дм³ в потоке, отстаивание в течение 8-10 час. и повторное обеззараживание концентрацией 2 мг/дм³ в потоке перед использованием оборотной воды. Такая схема отвечает технологическим особенностям предприятия – вода после первого обеззараживания отстаивается в бассейне в течение 8-10 час. Это позволяет полностью использовать окислительную способность диоксида хлора и хлоритов.

Таблица 6.10

Результаты санитарно-гигиенических исследований оборотной воды до и после обработки диоксидом хлора (ДХ)

Показатели, единицы измерения	До обработки (M±m, n=24)	Исследуемые показатели после обработки (M±m, n=3)						
		Условия обработки воды (концентрация ДХ, мг/дм ³ – экспозиция, час)						
		1 - 1 час.	2 -1 час.	2 -2 час.	4- час.	5 - 2 час.	8 -2 час.	2 + 2 мг/дм ³
Цветность, град.	93,7±2,3	89,0±2,2	86,1±2,15	83,1±2,1	76,4±1,91	75,1±1,9	56,0±1,4	24,0±2
Взв. в-ва, мг/дм ³	5,7±0,14	5,6±0,14	5,5±0,14	5,4±0,14	5,3±0,13	5,2±0,13	3,8±0,10	0,56±0,01
pH	7,8±0,2	7,75±0,2	7,60±0,2	7,50±0,2	7,35±0,2	7,3±0,2	7,25±0,2	7,50±0,2
ПО, мгО/дм ³	18,1±0,45	22,8±0,57	21,4±0,54	18,3±0,46	16,8±0,42	14,2±0,36	8,6±0,22	6,7±0,17
ХПК, мгО/дм ³	80,1±2	84,1±2,1	64,1±1,6	62,5±1,56	49,8±1,25	41,7±1,04	23,8±0,6	14,9±0,37
БПК ₅ , мгО/дм ³	43,2±1,1	49,9±1,25	44,1±1,1	32,6±0,82	27,2±0,68	26,4±0,66	12,5±0,31	10,8±0,27
Нитриты, мг/дм ³	0,779±0,02	0,686±0,02	0,834±0,02	0,701±0,02	0,452±0,01	0,300±0,008	0,086±0,002	0,008±0,002
Ост. ДХ, мг/дм ³	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,55±0,04	0,22±0,006

В процессе обеззараживания снижаются значения мутности, цветности, ХПК, БПК, ПО, концентрации нитритов. Следует отметить, что по основным санитарно-микробиологическим показателям (ОМЧ, индекс БГКП) обеззараженная вода соответствует критериям питьевой. По сравнению с концентрацией 8 мг/дм^3 (через 1 час после введения диоксида хлора), которая равнозначна по своему обеззараживающему действию, в воде, обработанной по предложенной схеме отсутствует остаточный свободный хлор, значительно ниже остаточные концентрации диоксида хлора и хлоритов, цветность и взвешенные вещества.

Двустадийное обеззараживание оборотной воды диоксидом хлора по разработанной схеме внедрено на заводе “Запорожжкокс” [132].

Экологическая адекватность способа обеззараживания диоксидом хлора сточных вод объясняется нестойкостью его производных, так как образующиеся хлориты в водной среде восстанавливаются до хлоридов, а ПДК хлоратов составляет 20 мг/дм^3 [163].

Таким образом, представляется необходимым рекомендовать способ обеззараживания диоксидом хлора бытовых сточных вод в системах водоотведения небольших населенных пунктов, локальных объектов, в том числе объектов транспорта, а также тех, сточные воды которых представляют эпидемическую опасность (инфекционные больницы) [141, 143].

ВЫВОДЫ:

1. Общая характеристика и опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки позволяют прийти к выводу о гигиенической и технологической адекватности данного средства окисления и обеззараживания воды.

2. Исследована эффективность обеззараживания воды диоксидом хлора и вероятность образования побочных продуктов дезинфекции на разных стадиях технологического процесса подготовки питьевой воды из поверхностных и подземных источников. Изучены зависимости “доза-время-эффект” процессов обеззараживания и образование хлоритов. Образование хлоритов при обеззараживании воды диоксидом хлора зависит от химического состава воды, ее микробиологического загрязнения, введенной концентрации диоксида хлора и времени определения хлоритов [140].

3. Диоксид хлора в дозах 0,1-0,5 мг/дм³, которые апробированы для вторичного обеззараживания воды и обеззараживания воды из поверхностного и подземных источников, проявляет высокие бактерицидное действие (по отношению к мезофильной микрофлоре воды, БГКП), вирулицидную активность, улучшает органолептические свойства и уменьшает мутагенную активность воды, не приводит к образованию тригалометанов и превышению ПДК побочных продуктов дезинфекции (хлоритов) [136, 138-140, 144, 703].

4. Преокисление природной воды дозами диоксида хлора 0,8-1 мг/дм³ с последующими стадиями очистки (коагуляция, отстаивание, фильтрация через скорые песчаные фильтры) при максимально неблагоприятных условиях (мутности 30 мг/дм³ и индексе БГКП >2700 КОЕ/дм³) обеспечивает соответствие воды после очистки гигиеническим нормативам по санитарно-микробиологическим, санитарно-вирусологическим и санитарно-химическим показателям. Стадии коагуляции, отстаивания, фильтрации через скорые песчаные фильтры снижают концентрацию хлоритов на 10-12% [142].

5. Результаты изучения дезинфекции диоксидом хлора водоочистного оборудования и фильтрующих материалов

позволяют прийти к выводу о возможности эффективного применения данной технологии в практике водоснабжения.

6. Представляется необходимым рекомендовать способ обеззараживания диоксидом хлора бытовых сточных вод в системах водоотведения небольших населенных пунктов, локальных объектов, в том числе объектов транспорта, а также тех, сточные воды которых представляют эпидемическую опасность (инфекционные больницы) [141, 143].

РАЗДЕЛ 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Анализ данных литературы и результатов собственных исследований позволяет заключить о возможности эффективного использования диоксида хлора в тех отраслях промышленности, где существует настоятельная необходимость надежного обеззараживания воды, резервуаров, локальных систем водоснабжения в целом, технологического оборудования.

До настоящего времени в странах постсоветского пространства процессы дезинфекции локальных систем водоснабжения и технологического оборудования регламентируются устаревшими нормативными документами, а преобладающим средством обработки являются, главным образом, хлор и его препараты: 75-100 мг/л [67, 105]; 1-2% [185]; 2-4% [186, 188]; 150-200 мг/л [36, 69, 187].

Способ автономной дезинфекции локальных (судовых) систем водоснабжения озоном [108] согласно [106] является более эффективным и гигиенически адекватным, так как его реализация предусматривает постоянную циркуляцию насыщенной озоном воды в цистернах и водоразводящей сети судна. Однако, внедрение аналогичных систем для дезинфекции систем водоснабжения «береговых» локальных объектов связано с рядом трудностей в силу отсутствия последствия озона, необходимости переоборудования систем с применением коррозионостойких материалов, относительно высокой материал- и энергоемкости.

Данные литературы свидетельствуют, что средством выбора в данной ситуации является диоксид хлора [331, 140, 375, 685]. Так, изучение эффективности дезинфекции резервуаров диоксидом хлора и хлором в форме жидкого

натрия гипохлорита в сопоставлении с образованием ТГМ и микробиологическими параметрами (общие колиформы, фекальные колиформы, фекальные стрепто-кокки) показало, что при дозе диоксида хлора $0,42 \text{ мг/дм}^3$ происходил лизис бактерий, тогда как гипохлорит был неэффективен. При этом, содержание тригалогенметанов увеличивалось на 55% при хлорировании, в то время как при обработке диоксидом хлора - только на 10%. Это же касается параметра общих тригалогенметанов [цит. по 331].

Диоксид хлора успешно используется во многих отраслях пищевой промышленности, где возникает необходимость надежной дезинфекции технологического оборудования [цит. по 331, 148, 150, 472, 648]. Это касается, в том числе, следующих операций:

1. Дезинфекция охлаждающей воды для мойки тары продовольствия, что позволяет избежать его контаминации. Это тем более важно для тупиковых участков, где создаются оптимальные условия для бактериального роста. Доза диоксида хлора составляет $1,2-1,5 \text{ мг/л}$ при остаточной концентрации $0,2 - 0,5 \text{ мг/л}$.

2. Мойка тары для пищевых продуктов и напитков. Дозы диоксида хлора колеблются в диапазоне от $0,5$ до 2 мг/л в зависимости от характеристик воды, но в любом случае необходимой является остаточная концентрация диоксида хлора на уровне $0,2 \text{ мг/л}$ при очень короткой экспозиции (достаточно одной минуты).

3. Дезинфекция воды при производстве замороженных пищевых продуктов, что необходимо в связи с контаминацией системы рефрижератора (чаще всего бактериями рода *Listeria*). Дозы диоксида хлора рассчитываются с учетом создания остаточной концентрации $0,2 - 0,5 \text{ мг/л}$.

На расширении применения диоксида хлора в пищевой промышленности, в том числе при производстве фруктовых соков и пива, акцентировано внимание на 6-й

Международном конгрессе Германского сельскохозяйственного общества, проходившего в рамках Всемирной ярмарки оборудования для молочной промышленности и производства напитков [242]. С этой целью в настоящее время разработаны и выпускаются серийно специальные мобильные установки для дезинфекции поверхностей различной конфигурации и назначения: водопроводов, емкостей, скважин, колодцев, открытых поверхностей, технологического оборудования и т.д. по соответствующим апробированным методикам [585].

В этом плане целесообразно применение препарата Diox для обеззараживания промышленной и питьевой воды [692], выпускаемый фирмой Viscona Ltd (Шотландия) в виде 2 и 5% раствора, рН которого 9-9,5. Исходный раствор разбавляют до концентрации 1000-2000 мг/л перед активацией соляной или лимонной кислотой. Доза диоксида хлора при обеззараживании питьевой воды составляет 0,5 мг/л. Несмотря на более высокую стоимость такой обработки по сравнению с хлором и гипохлоритом, диоксид хлора эффективнее последних. Так, при обработке горячей воды (при температуре 50 °С) в больнице г. Ливерпуль (Англия) достигнуто надежное обеззараживание, сокращен расход энергии на нагрев воды, а в г. Эдинбург (Шотландия) данный препарат с добавкой флокулянта показал высокую эффективность при очистке охлаждающей воды, циркулирующей в системе охлаждения и кондиционирования воздуха, от слизи и бактерий.

Согласно данным [369, 396] диоксид хлора может применяться в следующих сферах пищевой индустрии (табл. 7.1). На последнем аспекте применения диоксида хлора в этой области, а именно для обеззараживания охлаждающей воды с целью обработки тушек птицы, следует остановиться более подробно.

Таблица 7.1

Сводные данные по применению диоксида хлора
для обработки продуктов питания

Применение	Ограничения (концентрация мг/л)
Красное мясо (дезинфекция туш)	0,05-5,0
Отбеливание муки	Минимально необходимый предел
Отбеливание вишни	Минимально необходимый предел
Дезинфицирующий раствор	100-200
Целые и неочищенные овощи фрукты	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Морковь (цельная)	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Лущенные бобы и горох (бланшированные с неповрежденной оболочкой)	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Зерно кукурузы шелушенное на резанном початке	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Картофель (резаный и чищенный)	До 1, после обработки промыть питьевой водой
Помидоры	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Резаные и очищенные от кожуры фрукты и овощи	До 5, после обработки про- мыть питьевой водой или бланшировка кипяче-нием или консервированием
Вода для обработки целых свеже забитых тушек птицы	До 3

Согласно результатам группы исследователей (Ли-Шин-Цай, Ричард Хайби и Джон Шейд) из Западного регионального исследовательского центра Службы сельскохозяйственных исследований США диоксид хлора

является потенциальной альтернативой хлору. Авторы ссылаются на ряд предыдущих исследований, в которых сообщается следующее: 1) добавление диоксида хлора в охлаждающую воду для обработки тушек индюков является более эффективным, чем использование хлора, так как диоксид хлора не только более эффективно обеззараживает воду, но и деконтаминирует поверхности тушек; 2) диоксид хлора в 7 раз эффективнее, чем хлор, при уничтожении аэробных бактерий в охлаждающей воде; 3) загрязнение тушек цыплят бактериями рода Сальмонелла может быть сведено к нулю путём обработки воды диоксидом хлора в концентрации 5 мг/л, а по некоторым данным 1,39 мг/л.

В этом контексте показательны результаты, полученные на Томилинской птицефабрике (Московская обл.), по воздействию диоксида хлора на интенсивно контаминированные сальмонелами яйца и поверхности поддонов [80]. Обработка разбавленным водным раствором хлорита натрия с добавлением соляной кислоты (концентрация диоксида хлора 6 мг/л) позволила, согласно данным микробиологического исследования, получить положительный эффект.

Следует отметить, что проблема микробного загрязнения продуктов питания является достаточно острой. Так, только в США насчитывается около 76 миллионов жертв заболеваний, 325 000 случаев госпитализации и около 5000 смертельных случаев, связанных с бактериально загрязненными продуктами питания. Более половины заболеваний и смертельных случаев обусловлены зараженными мясом и птицей, а общее количество несчастных случаев в мире, связанных с продуктами питания, составляет от 7 до 35 миллиардов. Во многих операциях, связанных с переработкой продуктов питания, как например, охлаждение тушек птицы и морепродуктов,

продукты питания находятся в контакте с частями других продуктов. В данном случае вода является фактором передачи возбудителей.

Особой проблемой бактериального загрязнения продуктов питания является контаминация фруктов и овощей *Listeria monocytogenes*. Эти микроорганизмы являются одними из наиболее опасных резистентных к дезинфектантам патогенных бактерий, провоцирующих заболевания при употреблении в пищу продуктов питания. Согласно данным доктора Ричарда Линтона, директора Центра безопасности продуктов питания Университета Пардуи «всего лишь 10-100 единиц *Listeria monocytogenes* на кусочке продукта питания могут причинить заболевание, а на поверхности овощей и фруктов возможно нахождение от 1 000 до 10 000 этих бактерий». Изучение действия диоксида хлора на бактерии *Listeria monocytogenes*, которые находились на поверхности кожуры яблока в различных дозах и в различные периоды времени, показало, что газ диоксида хлора в 1000 раз эффективнее других дезинфектантов уничтожает эти патогенные микроорганизмы.

Анализ проблемы вторичного микробиологического загрязнения воды в санитарно-технических системах позволил констатировать причины и виды легионеллеза, влияние дезинфекции (термической, химической /гипохлорит натрия/ и УФ-лучей) на его возбудителей. Обосновано положение о необходимости срочного выявления источника заболевания (фонтаны, кондиционеры, души, ванны, иное санитарно-техническое оборудование) и своевременного проведения дезинфекции [209].

В отношении обработки воды диоксидом хлора как биоцидом с целью защиты теплообменников и других металлических частей системы охлаждения следует отметить, что данная технология хорошо себя зарекомен-

довала [669]. Диоксид хлора может подаваться непосредственно в секцию охлаждающей системы через циркуляционный насос или прямо в отстойник, как можно ближе к всасывающему насосу. В зависимости от состояния системы можно использовать две схемы: пульсирующая схема и схема постоянной обработки. Обе схемы работают с учетом остаточной концентрации диоксида хлора, что определяет необходимый расход диоксида хлора для данной охлаждающей воды. Обычно расход диоксида хлора определяют интервалом в 5 мин. Соотношение между диоксидом хлора, дозой и остаточным количеством определяют следующим уравнением: остаточное количество = доза - расход.

Пульсирующая схема обработки воды диоксидом хлора используется в случаях, когда ситуация не представляется критической. Эта программа предусматривает дозирование диоксида хлора три раза в сутки: на рассвете, на закате и в полночь при дозе, достаточной для достижения концентрации остаточного диоксида хлора на уровне 0,5 – 1,0 мг/л. Эта доза определяется в соответствии с объемом охлаждающей воды. Длительность процесса дозирования составляет 30 мин. или в четыре этапа, учитывая охват всего объема воды.

Постоянная схема обработки воды диоксидом хлора является более дорогой и может быть использована для охлаждающих систем, которые находятся в критическом состоянии. Эта программа предусматривает постоянное дозирование диоксида хлора при дозе, достаточной для достижения остаточной концентрации диоксида хлора 0,1 – 0,2 мг/л. Эта доза также определяется в соответствии с объемом охлаждающей воды.

Пример обработки воды диоксидом хлора.

Вода промышленной башни – градирни с общим объемом системы в 65 000 галлонов/мин. при расходе цирку-

ляции в 22 000 галлон/мин. требует расход диоксида хлора 0,36 мг/л. В табл. 7.2 представлен расчёт суточного потребления диоксида хлора по схеме пульсирующего и постоянного дозирования.

Таблица 7.2

Пример обработки охлаждающей воды диоксидом хлора.

Параметры	Схема	
	пульсирующего дозирования	постоянного дозирования
Время обработки, час/сутки	1,5	24
Дозирование, мг/л	1,36	0,56
Общий объём обработанной воды, тыс. м ³	1,98	31,7
Необходимое количество в фунтах/сутки	22,50	148

Весьма перспективным является применение диоксида хлора, особенно в комбинации с хлором, для обеззараживания воды, используемой в системах капельной ирригации, с целью предотвращения непроходимости распыляющих капилляров [565].

US EPA в 1980 г. впервые зарегистрировало газ ClO₂ как антимикробный агент для стерилизации промышленного и лабораторного оборудования, поверхностей окружающей среды, инструментов и помещений. Как дезинфицирующее средство, рецептура жидкого диоксида хлора впервые была зарегистрирована в США в 1960-х годах и используется в различных областях, в частности:

- отбеливание пульпы, бумаги, текстиля;
- дезодорация;
- обработка бутылок при разливе жидких продуктов;
- обработка медицинских отходов;

- обработка муниципальных отходов;
- содержание животных.

Рамки данной монографии не позволяют подробно остановиться на каждом направлении в отдельности. Вместе с тем, считаем целесообразной схематическую характеристику диоксида хлора и хлорита натрия как отбеливающих агентов, с чего, собственно, и началось их промышленное применение.

Как показано в обзорных работах [218, 233], исследования процессов беления целлюлозы и тканей, выполненные как у нас, так и за границей, показали, что хлориты и двуокись хлора имеют явное преимущество перед гипохлоритами. Так, применение этих веществ позволяет значительно интенсифицировать процесс беления и в то же время сохранить механическую прочность подвергающихся обработке материалов, физико-химические свойства целлюлозы и тканей даже улучшаются. Авторы высказывают убеждение, что по мере дальнейшего совершенствования технических методов получения хлоритов, двуокиси хлора и технологии беления ими, эти вещества будут все шире применяться в целлюлозно-бумажном и текстильном, а возможно и в других производствах.

При исследовании [34] делигнификации сульфатной целлюлозы под действием диоксида хлора с расходами, несколько превышающими «хлорное число» целлюлозы, установлено, что сульфатная целлюлоза может быть делигнифицирована до 10-15 перманганатных единиц, что в 2-3 раза ниже (следовательно - лучше), чем при обработке традиционными хлорированием и щелочной экстракцией. Снижение степени полимеризации целлюлозы составило 10-15% от исходной.

В работе [625] приведены и обсуждены результаты теоретического и экспериментального изучения влияния

усовершенствованной на стадии хлорирования и щелочной экстракции технологии отбеливания бумажной массы на мутагенные свойства образующихся сточных вод, которые связаны в основном с содержанием в них общего органически связанного хлора (ООХ). Показано, что наибольшее уменьшение мутагенных свойств сточных вод (на ~75%) обеспечивается именно на стадии хлорирования путем замены 40 % хлора на диоксид хлора.

Сводные данные по применению диоксида хлора в различных отраслях промышленности согласно [170] приведены ниже (табл. 7.3).

Таким образом, данные литературы о применении диоксида хлора в различных отраслях промышленности, в частности там, где требуется тщательное обеспечение микробиологического качества воды и чистоты технологического оборудования (пищевая промышленность), свидетельствуют о необходимости проведения исследований в этом направлении, разработки соответствующих нормативно-методических документов и внедрения данной технологии в практику.

Таблица 7.3

Применение диоксида хлора в различных отраслях промышленности

Отрасль	Назначение
Подготовка питьевой воды	предокисление; финишная дезинфекция; дезинфекция водораспределительных систем; дезинфекция артезианских, колодезных
Пивоварение и производство напитков	дезинфекция воды для продукта; дезинфекция воды для мытья оборудования и посуды; дезинфекция охлаждающей воды.
Молочная промышленность	дезинфекция водяного пара; дезинфекция воды для мытья контейнеров, форм и оборудования.
Мясная промышленность	дезинфекция воды для мытья контейнеров для перевозки мяса; очистка куриного мяса; воздухоочистители для обработки побочных продуктов.
Сахарная промышленность	дезинфекция водяного пара; обработка сахарной свеклы, чистка.
Целлюлозно-бумажная промышленность	снижение лигнина в целлюлозе; отбеливание; обесцвечивание технической воды для производства бумаги и картона; дезинфекция технической/оборотной воды.
Производство латексных красок	удаление железа и марганца из воды; дезинфекция технической/оборотной воды
Разработка полезных ископаемых, градирни	обработка сточных вод; предотвращение образования микробиологических пленок на теплообменных элементах; дезинфекция охлаждающей воды
Коммунальное хозяйство	окисление органики сточных вод; дезинфекция канализационных установок; воздухоочистители для скрубберов.

РАЗДЕЛ 8. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Экологические критерии концептуального подхода к проблеме обеззараживания воды физико-химическими методами и диоксидом хлора, в частности, должны, по мнению авторов [1, 2, 6], учитывать следующее:

- возможность неблагоприятного влияния на окружающую среду и процессы естественного самоочищения водоемов;
- вероятность появления новых, резистентных и/ли высоковирулентных штаммов микроорганизмов, способных нарушить равновесие естественных микробных биоценозов;
- вероятность потенцирования неблагоприятных эффектов, связанных с появлением новых, более токсичных для окружающих экосистем химических веществ;
- опосредованное возможное отрицательное влияние средств обеззараживания на человеческую популяцию в целом через измененную природную среду.

Оценивая экологическую составляющую применения диоксида хлора как окислителя и дезинфектанта соответственно приведенным выше критериям необходимо подчеркнуть, что хлориты и хлораты - побочные неорганические продукты обработки воды диоксидом хлора - не представляют опасности для окружающей среды: хлориты, имея окислительные свойства, быстро восстанавливаются до хлоридов [491]; хлораты стабильны в водной среде, однако лимитирующим признаком вредности этих соединений является органолептический, а их предельно допустимая концентрации (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-

бытового водопользования составляет 20 мг/дм^3 [163, 191, 729]. Следует отметить, что органические продукты окисления диоксидом хлора безопасны для окружающей среды, так как подвергаются дальнейшему биологическому окислению, если попадают в природные водоемы с неочищенными сточными водами [31, 550].

Основным, наиболее видимым экологическим преимуществом применения диоксида хлора в водоподготовке является отсутствие необходимости перевозки на большие расстояния, хранения и использования больших количеств жидкого хлора в пределах населенных пунктов, что исключает опасность возникновения чрезвычайных ситуаций [81]. Важным экологическим аспектом применения диоксида хлора при водоподготовке в последние годы является привлечение различных вспомогательных факторов для дезинфекции и уменьшения доз химических средств [78].

В работе по изучению утилизации сточных вод цеха диоксида хлора и отбелки целлюлозы [30] установлено, что методом высаливания сульфат натрия может быть удален из сточных вод, представляющих собой смешанные концентрированные растворы сульфата натрия и серной кислоты; в качестве высаливателя используется серная кислота. Изучено влияние ее концентрации, соотношения объемов кислоты и сточных вод, температуры и других факторов на полноту извлечения сульфата натрия, определены оптимальные условия перехода его в твердую фазу. Получаемый при этом сульфат натрия пригоден для использования на данном предприятии в производстве целлюлозы и бумаги; фильтрат после несложной корректировки возвращается в производственный процесс. На основе полученных данных может быть создана новая бессточная технология производства диоксида хлора с

оборотно - повторным использованием воды и серной кислоты.

С данными результатами перекликается анализ исследований частичной или полной замены хлора на диоксид хлора на различных стадиях технологического цикла производства целлюлозы с позиций совершенствования технологии и уменьшения вредного воздействия производства на окружающую среду. Эффективность такой замены определена путем измерения содержания основных хлорорганических соединений в сточных водах и целлюлозе. Сделан вывод, что продолжение работы в этом направлении позволит и в будущем соблюдать природоохранное законодательство и удовлетворять требованиям рынка [436].

Следует отметить, что проблема хлоритов и хлоратов в питьевой воде достаточно разноплановая и различными авторами трактуется по - разному.

Так, в работе [665] приведены результаты выполнения программы мониторинга этих соединений в воде трех водоисточников и 10 предприятий водоподготовки, получающих воду из поверхностных источников (водохранилищ, отстойников). Хлориты и хлораты удалялись в процессе фильтрации через песок, по крайней мере до уровня нг/л. Показано, что хлораты и хлориты могут присутствовать в воде поверхностных водоисточников как их антропогенные загрязнители; эффективным способом их удаления может быть инфильтрация в анаэробных слоях почвы (хотя при этом хлориты могут частично биodeградировать в аэробных условиях). С точки зрения авторов, в настоящее время проблема хлоритов и хлоратов как загрязнителей окружающей среды представляется более важной по сравнению с их образованием как побочных продуктов дезинфекции диоксидом хлора.

В аналитической статье [615] приведены противоречивые данные из различных источников в отношении токсичности диоксида хлора для водных организмов: некоторые исследователи утверждают, что диоксид хлора в несколько раз токсичнее хлора и его побочных продуктов; по другим данным, токсический эффект применения диоксида хлора отсутствует.

Мы склонны считать более правомочной вторую точку зрения относительно безопасности или, по крайней мере, низкой токсичности диоксида хлора и его побочных продуктов (хлоритов и хлоратов) для водной биоты. Это подтверждается, в том числе, следующими данными.

Согласно [689], значения LD_{50} диоксида хлора для мальков и молодняка миног и луфаря в 2-4 раза ниже, чем общего остаточного хлора.

В работе [422] исследовали токсический эффект диоксида хлора в концентрации от 2,5 мкг/л до 250 мг/л на бурые водоросли, морского ежа и рыбу паралабракс, находящихся на ранних стадиях развития. Эти гидробионты относятся к категории наиболее чувствительных к действию ксенобиотиков. Токсическое действие оценивали по степени влияния диоксида хлора на прорастание и длину зародышевой трубочки у водоросли, появление аномалий у ежа и выживаемость мальков рыбы. Установлено, что только высокие концентрации диоксида хлора оказывали токсический эффект на водоросли и ежа. Выживаемость мальков изменялась незначительно.

В другом исследовании [500] диоксид хлора тестировали на взрослых мидиях при однократной, прерывистой или постоянной обработке. Показано, что прерывистое ежедневное введение в воду диоксида хлора в концентрациях 1-5 мг/дм³ в течение 28 дней не инициирует смертность взрослых мидий.

Таким образом, мы склонны считать, что диоксид хлора и его побочные продукты (хлориты и хлораты) при тех дозах, которые апробированы нами для обеззараживания оборотной воды (аналога сточной) и согласуются с данными литературы (см. раздел 6.4.), не представляют существенной опасности для водной среды, что, вместе с тем, подчеркивает необходимость проведения соответствующих эколого-гигиенических исследований.

РАЗДЕЛ 9. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Экономическая группа критериев требует учета себестоимости обеззараженной воды и экономической эффективности внедрение способа в практику водо-подготовки. В общем случае по стоимости технологического оборудования для получения окислителей и себестоимости обеззараживания воды, а также по энергозатратам они располагаются в ряд: хлор-газ < ДХ < озон [331, 373].

Бельгийскими исследователями была проведена оценка стоимости установки для обработки воды станции Тельфер г. Брюсселя по ценам 1981 года [цит. по 210]. Цена на сырье, электроэнергию и трудовые затраты в 1981 году представлены в табл. 9.1, а стоимость обеззараживания воды – в табл. 9.2.

Таблица 9.1

Цены на сырье, электроэнергию и трудовые затраты

Статья расходов	Бельг. франк	Дол.
Сырье за 1 кг		
Раствор хлорита натрия, 25% (по массе)		
Крупные поставки	17	0,43
Поставки в мелкой таре	20	0,50
Хлор жидкий	20	0,50
Соляная кислота, 38%-ная (по массе)	28	0,70
Электричество за 1 кВт час	2,6	0,065
Трудовые затраты за 1 час	580	14,50

Таблица 9.2

Стоимость обеззараживания 1 м³ воды диоксидом хлора

Статья расхода	Бельг. франк
Реагенты	0,22
Реакторы	0,0015
Обслуживание	0,010
Лаборатория и контроль	0,005
Итого	0,24 (0,006 дол.)

Согласно [266] (1974) полная стоимость обработки воды двуокисью хлора в г. Гамильтон (штат Огайо, США) составляет 3 000 \$/год или 0.036/год/на душу населения. Эксплуатационные затраты приблизительно на 50 % выше, чем при обработке жидким хлором.

В другой работе американских авторов [490] (1986 г.) констатировано, что использование диоксида увеличивает затраты на водообработку. Хотя эти затраты могут казаться высокими, дополнительная поставленная стоимость клиенту фактически весьма низка. Например, при изучении этой проблемы Университетом Штата Северная Каролина установлено, что среднее увеличение стоимости воды для города в Штате Южная Каролина составит 1,77 \$/жителя/год [261].

Представительством фирмы ALLDOS Dosiertechnik GmbH (Германия) в Украине произведен расчет стоимости оборудования, расходных реагентов для вторичного обеззараживания 1 м³ питьевой водопроводной воды газообразным хлором и диоксидом хлора в г. Одессе. Мы считаем необходимым привести его полностью.

1. Количество хлораторных станций г.Одесса – 8 станций.

2. Производительность каждой хлораторной станции:

№ №	Название	Мин., кг/час	Макс., кг/час	Конц., мг/л	Объем воды, м ³ /час
1.	№1 ВНС «Главная»	0,5	2	0,8-1,2	1 980
2.	№2 ВНС «Главная»	4,0	9,75	1,5	8 330
3.	«Южная»	3,1	7,44	2,0	6 250
4.	«Котовского»	4,0	9,0	2,0	7 500
5.	«Западная»	0,5	3,0	2,0	2 083
6.	«Жевахова гора»	0,3	0,8	2,0	200
7.	«Столбовая»	0,2	0,5	2,0	525
8.	«Шкодогорка»	0,2	0,5	2,0	375
Итого:		12,6	32,99	1,83	27 243
					490 374

3. Расход хлора:

Вес хлора (кг), используемого в:	Мин.	Средн.	Максим.
Сутки	307,2	549,6	792,0
Месяц	9 216,0	16 488,0	23 760,0
Год	110 592,0	197 856,0	285 120,0

4. Стоимость одной тонны хлора – 1700 грн.

5. Годовая стоимость используемого хлора – среднее значение – 336355,2 грн./год.

6. Общий объем обрабатываемой воды – 176 534 640 м³/год.

7. Стоимость обеззараживания 1 м³ воды хлором – 0,2 коп./м³.

8. Ориентировочная стоимость оборудования для обработки воды диоксидом хлора – 360 000 Евро.

9. Годовая стоимость расходных реагентов 1 937 376 грн.: 24% хлорит натрия (Германия) – 1 685 376 грн.; соляная кислота – 252 000 грн.

10. Стоимость обеззараживания 1 м³ воды диоксидом хлора – 1,1 коп./м³.

11. Разница стоимости обеззараживания 1 м³ воды хлором и диоксидом хлора 0,011–0,002=0,009 грн/м³ (Украина), что ориентировочно эквивалентно 0,05 руб/м³ (Российская Федерация), 0,0018 доллара/м³, 0,0015 евро/м³.

Мы не проводили детальных исследований социально-экономического эффекта внедрения диоксида хлора в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов Украины. Однако, если воспользоваться нашими данными оценки контаминации водных объектов вирусом гепатита А в сопоставлении с динамикой заболеваемости ВГА населения крупных портовых городов Украины, можно получить следующие ориентировочные цифры. По состоянию на 2003-2004 гг. суммарная разница между числом заболевших вирусным гепатитом А в гг. Одесса и Ильичевск составила 41 человек с учетом превалирующей тенденции к снижению, констатированной нами (см. раздел 3.3.2.). Принимая во внимание перенесенное заболевание как гепатит средней тяжести, срок госпитализации которого составляет 21 день; среднемесячную заработную плату одного штатного работника по экономике Украины в целом за 2003-2004 гг. 462,98 и 590,53 грн. соответственно (по материалам Госкомстата /www.ukrstat.gov.ua/), стоимость медикаментов 920 грн., затраты на содержание больного в инфекционном стационаре 63 грн, общий экономический ущерб применительно к одному больному без учета реконвалесценции, реабилитации, а также других факторов составляет порядка 1307 грн. в 2003 г. и 1396 грн в 2004 г. Таким образом, суммарный ориентировочный экономический эффект, обусловленный разницей числа заболевших гепатитом А в данных населенных пунктах, составляет 55 553 грн.

РАЗДЕЛ 10. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Одной из важных сторон применения диоксида хлора в технологиях подготовки питьевой воды является анализ в воде остаточных концентраций диоксида хлора (ДХ) и его побочных продуктов - хлоритов, хлора, хлоратов. При обработке воды диоксидом хлора протекают окислительно-восстановительные реакции этого окислителя с веществами, присутствующими в воде, в результате чего ДХ может восстанавливаться до хлорит-, гипохлорит- и хлорид-анионов. Хлорат-анион может появляться в обработанной воде в результате реакции диспропорционирования ДХ в основной среде, по данным литературы [цит. по 254] в количестве, не превышающем 1 % от введенного ДХ при рН воды ≤ 9 .

Особенностью анализа является совместное присутствие в воде указанных выше кислородсодержащих соединений хлора, а аналитические методы основаны на различных окислительных свойствах этих соединений.

Термины и определения согласно ИСО [219].

Свободный хлор - хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты (HClO), гипохлорит-аниона (ClO^-) и растворенного молекулярного хлора (Cl_2).

Связанный хлор - часть общего хлора, присутствующая в воде в виде неорганических и органических хлораминов.

Общий хлор - хлор, присутствующий в воде в виде свободного и связанного хлора.

Неорганические хлорамины - монохлорамин (NH_2Cl), дихлорамин (NHC1_2), трихлорид азота (NCl_3).

Органические хлорамины - хлорпроизводные органических аминов (NR_3 , NHR_2 , NH_2R).

Диоксид хлора - ClO_2 , присутствует в воде в виде молекулярно растворенного газа.

Хлорит-анион - ClO_2^- , - анион хлористой кислоты HClO_2 .

Хлорат-анион - ClO_3^- - анион хлорноватой кислоты HClO_3 .

Аналитические методы условно разделяют на методы контроля концентрированных растворов диоксида хлора ($> 200 \text{ мг/дм}^3$) и методы контроля остаточных концентраций окислителей – диоксида хлора, хлоритов, хлора, хлоратов, суммарная концентрация которых $\leq 0,007 \text{ ммоль/дм}^3$, а также классифицируют по применяемым для анализа реагентам (табл. 10.1).

10.1. Иодометрический метод [331,629]

Этот метод чаще применяется для анализа водных растворов с концентрацией $\text{ClO}_2 > 200 \text{ мг/дм}^3$ которые вырабатываются в генераторах диоксида хлора в концентрациях $20\text{-}30 \text{ г/дм}^3$ (контроль производительности генераторов диоксида хлора). Концентрированные растворы диоксида хлора для обработки воды питьевого назначения получают при взаимодействии хлорита натрия с соляной кислотой или хлором. Побочными продуктами в этом растворе могут быть хлораты и свободный хлор. Хлориты не должны присутствовать в концентрированных растворах, которые дозируют в питьевую воду.

Принцип метода заключается в титровании выделившегося иода при действии окислителей (соединений хлора) на иодид калия при различных значениях рН.

Таблица 10.1

Аналитические методы контроля диоксида хлора и его побочных продуктов

Название метода	ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-	Cl_2	Основное применение	Примечания, ссылки
1	2	3	4	5	6	7
Контроль производительности генераторов (концентрированные растворы)						
Иодометрический	да, >200 мг/дм ³	да	да	да	все	[331, 629]
Абсорбция при 445 нм	да, 200 – 700 мг/дм ³	нет	нет	нет	все	Селективный метод [331]
Контроль остаточных концентраций окислителей (разбавленные растворы)						
Фотометрический с хлорфеноловым красным	да, 0,02-0,7 мг/дм ³	нет	нет	нет	Питьевая, сточная, проточная вода	Нет мешающего влияния при обычных концентрациях [331]
Фотометрический с хромфиолетовой кислотой (АСVK)	да, 0,1-1,5 мг/дм ³	нет	нет	нет	Питьевая, сточная, проточная вода	Нет мешающего влияния при обычных концентрациях

1	2	3	4	5	6	7
Титриметрический с ДФД	да, 0,05-1,0 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	[331, 70, 630]
Фотометрический с ДФД	да; 0,1-1,0 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	[331, 70]
Амперометрический при рН=7	да; 0,05-1 мг/дм ³	нет	нет	да	Питьевая вода	Cl ₂ + 1/5 ClO ₂ [331]
Ионная хроматография	нет	>0,01 мг/дм ³	>0,03 мг/дм ³	нет	Питьевая, сточная вода	Более достоверный метод после дегазации ClO ₂ [360]
Фотометрический с орто-толидином	да; 0,05-1 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	В присутствии хлоритов не применяется [215]
Фотометрический с тирозином	да; 0,2-10 мг/дм ³	нет	нет	да	Питьевая, сточная вода	[215]

Ниже приводится методика выполнения анализа для концентрированных растворов.

Окисление иодид-иона диоксидом хлора происходит в нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ и ведет к выделению одного моля иода на каждые 2 моля диоксида хлора. Хлориты не реагируют с иодидами в нейтральной среде.

Такие реакции протекают только в кислой среде при $\text{pH} = 2$. В этом случае протекают такие реакции:



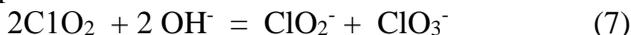
Иод, который образуется в нейтральном растворе, находится в соотношении 1:5 с иодом, который образуется в кислой среде ($\text{ClO}_2 + 5\text{e} = \text{Cl}^-$). Окисление иодида хлором (Cl_2) протекает в нейтральной или кислой среде:



Окисление иодида хлорат-анионом (ClO_3^-) протекает очень медленно и только в сильно кислой среде и в присутствии бромида калия как катализатора:



Предварительно проводят разложение диоксида хлора в щелочной среде:



Примечания. Особое внимание должно быть обращено во время отбора и титрования растворов диоксида хлора во избежание его дегазации.

При отборе концентрированных растворов можно использовать пробоотборную пипетку с двумя кранами, в которой точно разбавляют раствор дистиллированной водой до $0,2-0,5 \text{ г/дм}^3$. Стеклопосуда должна быть из нейтрального стекла.

Реактивы для анализа:

- 1) KI;

2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 N раствор;

3) крахмал, 0,5% раствор: 5 г растворимого крахмала растворить в 1 дм³ кипящей дистиллированной воды, раствор интенсивно перемешать, годен 3 недели;

4) Буферный раствор: 33 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и 132 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 800 см³ дистил. воды, используя 2 N раствор NaOH, доводят pH до 7,05 и далее дистил. водой до 1 дм³.

5) H_2SO_4 , 10% раствор: 57 см³ концентрированной H_2SO_4 (95-97%) добавляют к 900 см³ дистил. воды;

6) H_2SO_4 , 15% раствор: 91 см³ концентрированной H_2SO_4 (95-97%) добавляют к 900 см³ дистил. воды;

7) NaOH, 30% раствор: 300 г едкого натра растворяют в 700 см³ дистил. воды; из-за выделения тепла лучше дать раствору остыть ночь перед использованием;

8) KBr, 10% раствор: растворить 10 г бромистого калия в 90 см³ дистил. воды;

9) HCl, 37% концентрированный раствор.

Проведение анализа. Для количественного определения диоксида хлора, хлора, хлорит- и хлорат-иона должно быть проведено 4 титрования в нейтральной, кислой (титрование А, В и D) и щелочной (титрование С) средах.

Элементарный иод, который выделяется и может в зависимости от концентрации давать раствору окраску от желтой до коричневой, титруют раствором тиосульфата натрия, который превращается в тетраионат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) по уравнению:



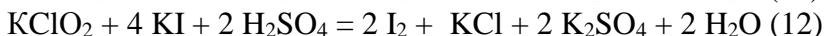
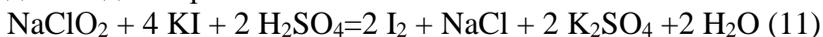
Точка равновесия титрования точно определяется с помощью крахмала как индикатора. В присутствии элементарного иода крахмал образует синий иодно-

крахмальный комплекс, его обесцвечивание и есть точка равновесия.

Титрование А (рН =7,2): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 250-300 см³, помещают 30 см³ дистиллированной воды, 40 см³ буферного раствора и 1 г иодистого калия. Затем добавляют 20 см³ раствора диоксида хлора и оставляют колбу в темноте на 5 мин., после чего раствор титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 см³ крахмала. V_A - объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию свободного хлора и 1/5 диоксида хлора:

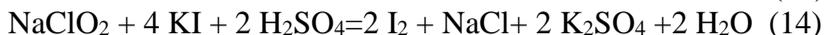
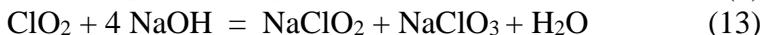


Титрование В (кислая среда): в ту же колбу, где проводилось титрование А, прибавляют 20 см³ 10% -ного раствора серной кислоты, перемешивают и оставляют в темноте на 5 мин. Затем титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия. V_B -объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию хлорит-иона и 4/5 диоксида хлора:

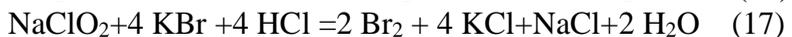


Титрование С (основная среда): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 50 см³, помещают 30 см³ 30 % раствора NaOH, затем 20 см³ пробы, закрывают пробкой и оставляют на свету на 30 мин. В течение этого периода колбу повторно встряхивают до исчезновения желтого окрашивания диоксида хлора и исчезновения белого испарения. После этого содержимое колбы переносят в другую плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 500-см³, (смывая стенки первой колбы дистиллятом), прибавляют 1 г иодистого калия. Затем подкисляют 120 см³ 15%-ного

раствора серной кислоты и оставляют в темноте на 5 мин. Титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 см³ крахмала. V_C -объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию свободного хлора, хлорит-иона и 2/5 диоксида хлора:



Титрование D (кислая среда): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 50 см³, помещают 5 см³ 10% раствора KBr, 25 см³ концентрированной HCl и 20 см³ пробы, закрывают пробкой и оставляют на свету на 20 мин. После этого прибавляют 1 г иодистого калия и оставляют в темноте на 5 мин. Раствор сливают в коническую плоскодонную колбу, объемом 500 см³, которая содержит 30 см³ 30 % раствора NaOH и 100 см³ дистиллированной воды, после чего титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 см³ крахмала. V_{D1} -объем тиосульфата натрия (мл), который пошел на титрование. Такую же процедуру проводят с 20 см³ дистиллированной воды, как контроль (объем тиосульфата натрия = V_{D2}). V_D = V_{D1}-V_{D2}, который эквивалентный содержанию свободного хлора, диоксида хлора, хлорит- и хлорат- ионов:



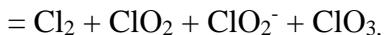
В результате 4-х титрований получают следующую систему уравнений:

$$A = \text{Cl}_2 + 1/5 \text{ClO}_2;$$

$$B = \text{ClO}_2^- + 4/5 \text{ClO}_2;$$

$$C = \text{Cl}_2 + 2/5 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^-;$$

D



где A, B, C и D представляют объемы (см^3) 0,1 N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которые пошли на титрование 20 см^3 раствора диоксида хлора – V_A , V_B , V_C , V_D .

Расчет нормальных концентраций соединений хлора (мг-экв/дм^3):

$$\begin{aligned} \text{ClO}_2 &= [5(A + B - C)/3] \cdot 5 & \text{NaClO}_2 &= [(4C - 4A - B)/3] \cdot 5 \\ \text{Cl}_2 &= [(2A - B + C)/3] \cdot 5 & \text{NaClO}_3 &= [D - (A + B)] \cdot 5 \end{aligned}$$

Эквивалентные молярные массы Cl_2 , ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- для реакций при определенном значении pH и формулы расчета концентраций (мг/дм^3) представлены в табл.10.2:

Таблица 10.2

Формулы расчета концентраций окислителей

Формула	pH	Молярная масса	N_e	M_e	Формула расчета концентрации (мг/дм^3)
ClO_2	7	67,5	1	67,5	-
ClO_2	2	67,5	5	13,5	$13,5 [5(A + B - C)/3] \cdot 5$
Cl_2	2; 7	71	2	35,5	$35,5 [(2A - B + C)/3] \cdot 5$
ClO_2^-	2	67,5	4	16,86	$16,86 [(4C - 4A - B)/3] \cdot 5$
ClO_3^-	<2	83,5	6	13,88	$13,88 [D - (A + B)] \cdot 5$

Иодометрический метод (с различными модификациями) применяют также для анализа разбавленных растворов диоксида хлора.

В работе [411] приведено определение диоксида хлора и хлорит-ионов в питьевой воде. Исследованы чувст-

вительность и специфичность методики фотометрического определения ClO_2 и ClO_2^- , основанной на образовании окрашенного раствора йода при их реакции с иодидом. Реакция для определения ClO_2 проводится при $\text{pH} = 7$ и $2,5$, измерение оптической плотности при 350 нм в кварцевой кювете. При $\text{pH} = 7$ определению ClO_2 не мешает ClO_2^- , стандартный раствор готовится из хлорамина Т, из которого предварительно удаляют свободный хлор добавлением растворов бромид калия и формиата натрия, pH поддерживается фосфатным буфером. Интервал определяемых концентраций $0,01$ - $0,5$ мг/л. При $\text{pH} = 2,5$ определению мешает ClO_2^- , поэтому ClO_2 отделяют продувкой азотом исследуемого раствора с последующим растворением его в воде или определяют его, экстрагируя гексаном, при этом чувствительность метода повышается. Хлорит-ионы определяют в растворе при $\text{pH} = 2,5$ после удаления ClO_2 . Интервал определяемых концентраций $0,002$ - $0,1$ мг/л. В соответствии с окислительно-восстановительными реакциями эквивалент для J_2 равен $M/2$, хлорамина Т- $M/2$, ClO_2 при $\text{pH} = 7$ - $M/1$, ClO_2 при $\text{pH} = 2,5$ - $M/5$, ClO_2^- при $\text{pH} = 2,5$ - $M/4$, где M -молярные массы соответствующих соединений.

Рассмотрена аналитическая методика определения ClO_2 как в растворе реагента, используемого для обработки вод вместо газа Cl_2 , так и в обработанной воде. Методика предусматривает определение ClO_2 , ClO_2^- , Cl_2 и ClO_3^- в течение ≤ 30 минут способом иодометрического титрования (с применением KJ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) при анализе исходного реагента (раствора ClO_2), а также на способе ДФД-титрования (с применением N,N -диэтил- p -фенилендиамина) и соли Мора при анализе воды, обработанной ClO_2) [356].

В статье известного американского исследователя Aieta Е.М. с соавт. [254] анализируются существующие методы

анализа. По мнению авторов в настоящий момент (1984 г.) доступные методы не адекватны для обеспечения надежного определения этих форм в очищенной воде. Так, стандартные методы [629] для определения хлора, двуокиси хлора и хлорита предполагает, что при $\text{pH}=12$ двуокись хлора диспропорционирует на хлориты и хлораты в течение 10 мин. Последние исследования указывают, что диоксид хлора при концентрациях 5-10 мг/л при $\text{pH}=12$ находится в растворе как молекулярный газ от 20 мин до 3 часов. Стандартный метод не включает процедуру для определения остаточной концентрации хлората в обработанной воде.

Авторы описывают процедуру амперометрического или потенциометрического определение йода, образованного окислением иодид-иона двуокисью хлора, хлором, хлоритом и хлоратом; выделившийся иод можно титровать оксидом фениларсина или тиосульфатом натрия. Подготовка образцов и корректировка pH используются, чтобы дифференцировать различные формы хлора.

Аналитический метод для определения двуокиси хлора, хлора, хлорита и хлората, описанный в этой статье, по мнению авторов, является применимым как для продукции генератора двуокиси хлора, так и для измерения остаточных концентраций в обработанной воде.

Пределы обнаружения в питьевой воде составляют приблизительно 0,05, 0,02, 0,02, и 0,25 мг/л для двуокиси хлора, хлора, хлорита и хлората соответственно.

В ряду высоких концентраций, точность достаточная-средние квадратичные отклонения индивидуальных форм определений были менее чем 1% от среднего значения (для расчета массовых балансов генераторов достаточно - 5%).

В «Унифицированных методах исследования качества вод» [215] тоже приведена методика иодометрического определения двуокиси хлора, хлора и хлоритов при их

совместном присутствии, где рекомендуется продувка пробы воды воздухом или азотом для удаления двуокиси хлора и хлор-газа перед определением хлоритов.

Чувствительность метода ≥ 2 мг/л.

В руководстве по анализу сточных вод [95] указано, что при анализе сточных вод различных предприятий, где совместно присутствуют гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионы определению гипохлорит-ионов иодометрическим методом хлораты не мешают независимо от кислотности раствора. Хлориты выделяют иод из иодида калия быстро в минерально-кислом и очень медленно в уксуснокислом растворе в присутствии ацетат-ионов, т.е. при подкислении анализируемого раствора уксусно-ацетатным буферным раствором (рН=4,5). Поэтому проводят два титрования: одно в слабокислой среде сразу же после подкисления анализируемого раствора, другое в минерально-кислой среде. Через некоторое время после добавления кислоты можно отдельно определить содержание гипохлорит-ионов и (по разности между результатами обоих титрований) содержание хлорит-ионов.

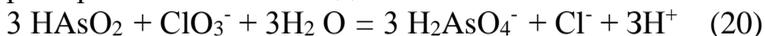
Более точные результаты получаются, если определение гипохлорит-ионов проводить арсенитным методом. Определению этим методом не мешают хлориты, хлораты и перхлораты, но мешают гипобромиты, гипоиодиты, иодиты.

Определение хлорит-ионов. Как указано выше, в минерально-кислых растворах (и в уксуснокислых при достаточной продолжительности взаимодействия) хлориты и гипохлориты вытесняют иод из иодида калия. Хлораты этой реакции не мешают.

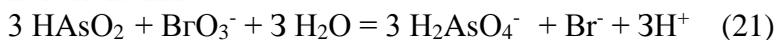
Определение проводят так же, как и определение «активного хлора». С целью упрощения расчета рекомендуется брать для этого определения такой же объем сточной воды, какой был взят для определения гипохлорит-ионов.

Вместо 10 мл 30%-ной уксусной кислоты можно добавлять 10 мл 4 н. серной кислоты и немедленно титровать выделившийся иод.

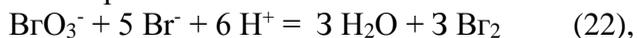
Определение хлорат-ионов. Если к сточной воде, содержащей хлораты, прибавить соляную кислоту и в избытке мышьяковистую, то все хлорат-ионы будут количественно восстановлены мышьяковистой кислотой, которая при этом окислится до мышьяковой кислоты:



Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают броматом калия:



Как только вся мышьяковистая кислота окислится до мышьяковой, первая прибавленная капля раствора бромата вызовет выделение брома:



который обесцвечивает метиловый оранжевый, прибавленный в раствор в качестве индикатора. Исчезновение розовой окраски индикатора хорошо заметно.

Так как вместе с хлорат-ионами титруются гипохлорит- и хлорит-ионы, то на них при расчете результата анализа вводят соответствующую поправку, учитывая содержание этих ионов найденное методами, приведенными выше.

Определение общего содержания хлора и хлорид-ионов. Для определения общего содержания хлора восстанавливают гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионы до хлорид-ионов солью железа (II) в кислой среде. После этого определяют содержание хлоридов добавлением нитрата серебра, избыток которого оттитровывают роданидом аммония в присутствии соли железа (III) как индикатора.

10.2. Метод определения с применением N,N-диэтил-пара-фенилендиаминсульфата (ДФД)

Метод с использованием реактива ДФД является международным стандартным методом определения концентрации различных окислителей в воде [70].

В ГОСТе 18190 [28] приведен «Метод отдельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу Пейлина», который собственно и является методом с использованием ДФД-реактива. Может применяться для определения остаточного диоксида хлора в том случае, если в обработанной воде не образуется свободный хлор.

Комитет дезинфекции EPA (США) в сообщении [334] приводит аналитические методы определения диоксида хлора, хлоритов и хлоратов в водных растворах.

Для контроля остаточных концентраций диоксида хлора в воде согласованы два метода, указанных в 40 CFR §141.131 (c): DPD (ДФД) Метод, 4500-ClO₂ D и Амперометрический метод II, 4500-ClO₂ E.

Для контроля остаточных концентраций хлорит-иона должны использоваться один из трех методов, указанных в 40 CFR §141.131 (b): Амперометрический метод II, 4500-ClO₂ E; метод ионной хроматографии (Метод EPA 300.0) или метод ионной хроматография (Метод EPA 300.1).

Инструкции далее определяют, что амперометрическое титрование может использоваться для ежедневного контроля хлорита в системе водораспределения, а ионная хроматография должна использоваться для ежемесячного контроля хлорита и для дополнительного контроля в системе распределения.

Принцип метода: заключается во взаимодействии всех форм хлора (свободного, связанного хлора, диоксида хлора, хлорит-аниона) с N,N-диэтил-1,4-фенилен-

диаминсульфатом с образованием при рН 6,2-6,5 соединения красного цвета.

ДФД-Метод может быть использован двумя способами:

- 1) титрованием с раствором соли Мора;
- 2) спектрофотометрически - измерением оптической плотности растворов при длине волны 515 нм.

Настоящий метод применим для суммы концентраций всех форм хлора от 0,0004 до 0,07 ммоль/дм³. Для более высоких концентраций исследуемую воду необходимо разбавлять.

При наличии в исследуемой воде всех форм хлора проводится ступенчатое определение каждой из форм.

Мешающее влияние могут оказывать другие соединения, которые способны окислять N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфат: бром, иод, бромамины, иод-амины, озон, перекись водорода, хромат-, перманганат-, нитрат-анионы, катионы железа (III) и меди (II). Для устранения мешающего влияния катионов железа и меди применяют трилон Б.

Ниже приводится методика выполнения анализа [331,630].

Реактивы:

1. Дистиллированная вода без окислителей.
2. Буферный раствор, рН=6,5: последовательно растворяют в дистил. воде 24 г безводного двухзамещенного фосфата натрия (Na_2HPO_4) или 60,5 г двенадцативодного двухзамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$) и 46 г безводного однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4). Добавляют 100 см³ раствора трилона Б с концентрацией 8 г/дм³, затем доводят раствор до 1 дм³ дистил/ водой.
3. Раствор N,N-диэтил-1.4-фенилендиаминсульфата (ДФД) с концентрацией 1,1 г/дм³: растворяют 1,5 г пятиводного ДФД-сульфата или 1,1 г безводного

ДФД- сульфата в дистил. воде. Прибавляют 8 см³ 40%-ной серной кислоты и доводят объем раствора дистил. водой до 1 дм³. Хранят в темноте, в темном стекле в течение месяца.

4. Основной раствор соли Мора ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0,056 N: растворяют 22 г гексагидрата аммоний-железа (II) сернокислого приблизительно в 250 см³ дистил. воды, содержащей 5 см³ концентрированной серной кислоты в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Доводят объем дистил. водой до метки и перемешивают.
5. Рабочий раствор соли Мора используют свежеприготовленный. В мерную колбу на 100 см³ вносят 5 см³ основного раствора соли Мора и доводят объем дистил. водой до метки. Каждый раз перед приготовлением рабочего раствора определяют нормальность основного раствора соли Мора с использованием стандартного 0,1 N раствора бихромата калия в присутствии индикатора N-фенилантрапиловой кислоты. Для этого 25 см³ 0,1 N бихромата калия разбавляют дистил. водой до 250 см³, приливают 20 см³ конц. H_2SO_4 и дают остыть. Затем прибавляют 5-10 капель раствора N-фенилантрапиловой кислоты и титруют раствором соли Мора. Нормальность основного раствора соли Мора равна : $N = 0,1 \times 25 / V$, где V - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора бихромата калия.
6. Раствор N-фенилантрапиловой кислоты: 0,25 г кислоты растворяют в 12 см³ 0,1 N NaOH и разбавляют водой до 250 см³.
7. Иодид калия (KI) кристаллический.
8. Раствор глицина: растворяют 10 г глицина (аминоуксусной кислоты) в 100 см³ дистил. воды.

Раствор хранят в холодильнике и готовят свежий при помутнении.

9. Раствор серной кислоты: растворяют 5 см³ концентрированной H₂SO₄ в 100 см³ дистил. воды.
10. Раствор бикарбоната натрия (NaHCO₃): Растворяют 27,5 г NaHCO₃ в 500 см³ дистил. воды.
11. Безводный трилон Б.

Титриметрический метод анализа. Используют обычное лабораторное оборудование и микробюретку вместимостью до 5 см³ с ценою деления 0,02 см³.

При добавлении в анализируемую воду глицина устраняется окислительное действие свободного хлора наДФД. Поэтому объем раствора соли Мора, расходуемый на это титрование, эквивалентен только 1/5 содержания диоксида хлора в воде. При добавлении буферного раствора следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен для доведения рН до 6,2-6,5.

Определение начинают сразу же после отбора проб.

1) Определение диоксида хлора. Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ 5 см³ буферного раствора, 5 см³ раствора ДФД, 200 мг трилона Б, перемешивают и прибавляют 100 см³ анализируемой воды, в которую добавили 2 см³ раствора глицина. Перемешивают и быстро титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Объем V₁, см³ - объем раствора соли Мора, пошедший на титрование, эквивалентен содержанию 1/5 диоксида хлора.

2) Суммарное определение диоксида хлора, свободного хлора и связанного хлора. При значениях рН 6,2-6,5 анализируемой воды в присутствии КИ окислительное действие наДФД оказывают диоксид хлора, свободный и связанный хлор. При добавлении буферного раствора следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен для доведения рН до 6,2-6,5 анализируемой воды.

Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ 5 см³ буферного раствора, 5 см³ раствора ДФД, 1 г кристаллического KI, прибавляют 100 см³ анализируемой воды. Перемешивают, оставляют на 2 мин., а затем титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Объем V₂, см³ - объем раствора соли Мора, израсходованный при титровании, эквивалентен суммарному содержанию 1/5 диоксида хлора, свободного и связанного хлора.

3) Суммарное определение хлорит-аниона и диоксида хлора. При значении рН 2-3 анализируемой воды окислительное действие на ДФД оказывают хлорит-анион и 4/5 содержания диоксида хлора в воде.

К уже оттитрованной пробе добавить 2 см³ H₂SO₄. Следует убедиться, что значение рН анализируемой воды составляет 2-3. Через 2 минуты добавляют 5 см³ раствора бикарбоната натрия. Следует убедиться, что значение рН анализируемой воды составляет 6,2-6,5. Продолжить титрование раствором соли Мора до обесцвечивания раствора. Объем V₃, см³ - объем раствора соли Мора, израсходованный при титровании, эквивалентен суммарному содержанию 4/5 диоксида хлора и хлорит-аниона.

Формулы расчета концентраций соединений хлора приведены в табл.10.3.

10.3. Другие методы

Работа [326] посвящена методам анализа в питьевой воде оксихлорированных соединений, получаемых при использования ClO₂ для обеззараживания воды.

Методы анализа разделены на 2 группы.

Таблица

10.3

Расчет концентраций соединений хлора (мг/дм³)

Титрование	Форма окислителя, которые реагируют		Определяемая форма окислителя	Формула расчета концентраций	Молярная эквивалентная масса (M _э), мг/ммоль
I-V ₁	$\text{ClO}_2 + e^- = \text{ClO}_2^-$	1/5 ДХ	Диоксид хлора	$5 V_1 \times N_{\text{соли}} \times M_{\text{э}} \times 10$	13,5
II- V ₂	$\text{ClO}_2 + e^- = \text{ClO}_2^-$ $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_3 + \text{Cl}^-$	1/5 ДХ+ свободный + связанный хлор	∑ свободного и связанного хлора	$(V_2 - V_1) \times N_{\text{соли}} \times M_{\text{э}} \times 10$	35,5
III-V ₃	$\text{ClO}_2^- + 4e^- + 4 \text{H}^+ = \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$		Хлориты (ClO ₂ ⁻)	$(V_3 - 4 V_1) \times N_{\text{соли}} \times M_{\text{э}} \times 10$	16,86

Первая группа основана на применении восстанавливающих агентов, таких как KI, оксид мышьяка или органических красителей типа диэтил-п-фенилендиамина (ДФД).

Вторая группа методов основана на применении специфических реагентов, в частности, красителей, которые при окислении изменяют окраску. В работе использованы красители: кислотный хромовый фиолетовый К (АСVK), метилоранж и хлорфеноловый красный (ХФК), которые специфичны только для ClO_2 .

Приведены условия определения на УФ-спектрофотометре «Hewlett Packard 8540 A». Проведено исследование зависимости оптической плотности стандартных растворов Cl_2 и ClO_2 для каждого из красителей при различном значении pH. Представлен графический материал.

В статье [393] обсуждены вопросы образования хлорит- и хлорат-ионов и применяемые аналитические методы их определения. В частности, рассматриваются в сравнительном аспекте метод амперометрического титрования и метод ионной хроматографии.

Обзор основных методов, применяемых для определения микрограммовых количеств ClO_2 , ClO_2^- , Cl_2 и ClO_3^- представлен в работе [493]. Рассмотрена роль подобных определений для контроля хлорных производств, в частности, синтеза ClO_2 . Для каждого из перечисленных веществ приведены наиболее точные и селективные методы определений. Для определения ClO_2 предложены 3 метода: фотометрический с ХФК, амперометрический и хемилюминесцентный. Для определения ClO_2^- рассмотрено 2 варианта определений: прямой и косвенный. Для 1-го варианта рекомендованы поляро-графический и вольтамперометрический методы. Косвенное определение ClO_3^- может быть осуществлено путем определения

эквивалентных количеств ClO_2 , суммы $\text{Cl}^- + \text{ClO}_2$ и др. Для определения ClO_3^- наиболее эффективен иодометрический метод. Приведен ряд методик для определения всех приведенных форм хлора. Оценена точность рассмотренных методов.

В работе [570] приведены методы непрерывного определения диоксида хлора в воде. В связи с распространением диоксида хлора в качестве дезинфицирующего вещества, имеющего значительные преимущества перед газообразным хлором, появилась необходимость обеспечения оперативного контроля концентрации этого реагента. Для этой цели могут быть использованы колориметрия и электрохимические методы анализа. Колориметрический анализ производится с реактивомДФД, который в присутствии диоксида хлора дает красное окрашивание с интенсивностью, прямо пропорциональной концентрации исследуемого вещества. Оптическую плотность определяют при длине волны 535 нм. Возможно создание непрерывно работающего фотоколориметра, основанного на этом методе с чувствительностью 1 мкг/л. В качестве электрохимических методов анализа могут быть применены амперометрические методы с открытой 2-х электродной системой, с потенциостатированием и с мембранной электрохимической ячейкой. Все они основаны на измерении плотности тока, протекающего через электрод, которая пропорциональна концентрации диоксида хлора. Наиболее перспективным считается метод, в котором электроды отделены от раствора полупроницаемой мембраной, через которую диффундирует диоксид хлора. На основании этой схемы разработана измерительная ячейка CDE 1,2 с областью измерений 5-500 мкг/л.

Спектрофотометрический метод определения диоксида хлора с **хлорфеноловым красным (ХФК)** дает возможность количественно определять концентрацию остаточного диоксида хлора после обработки в воде в присутствии хлоритов, хлоратов и гипохлоритов [331].

Принцип метода основан на окислительной реакции диоксида хлора с ХФК с расщеплением ароматического соединения и последующим обесцвечиванием. 1 моль ХФК реагирует с 2 молями ClO_2 . Измеряют оптическую плотность раствора после добавления ХФК на длине волны 575 нм.

Мешающее влияние могут оказывать галогенсодержащие оксиданты, такие как хлораты, броматы, хлориты, хлорамины в высоких концентрациях; свободный хлор при $\text{pH}=7$ и гипохлорит-анион при $\text{pH}=9$, которые реагируют с ХФК, давая голубую окраску, однако реакция протекает медленнее на 5-10 мин., чем с ClO_2 ; нитриты, нитраты и другие сильные анионы в концентрациях более, чем 1 г/дм^3 .

Метод используется для анализа природной, питьевой воды и только частично для сточных вод. Предел обнаружения диоксида хлора - $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Для концентраций превышающих $0,7 \text{ мг/дм}^3$ пробы разводятся. Анализ должен производиться непосредственно после отбора проб, т.к. концентрация ClO_2 уменьшается со временем в присутствии веществ, способных окисляться, и под действием света.

Принцип **колориметрического метода с хромфиолетовой кислотой (АСVK)** заключается в обесцвечивании 1,5-бис-(4-метилфениламино-2-натрий сульфонат)-9,10-антрахинона (АСVK) при $\text{pH}=8,1-8,4$ [331]. Чувствительность метода – $0,04 - 2,5 \text{ мг/л } \text{ClO}_2$.

Измеряют оптическую плотность анализируемых растворов при 550 нм.

В

работе [497] приведено определение остаточного озона или диоксида хлора в воде с АСВК.

Для определения остаточного O_3 или остаточного ClO_2 предложено использовать индикатор кислотный хромовый фиолетовый К, известный как краситель для аналитических целей под названием ализариновый фиолетовый ЗR. Обесцвечивание этого красителя в буферном растворе аммиак-хлористый аммоний при рН 8,1-8,5 является специфичным для обоих окислителей. Определению не мешает хлор (0-2 мг/л), хлорамины в тех же концентрациях, хлориты (0-3 мг/л), хлораты (0-2 мг/л). Определение проводят при 548 нм. Предел обнаружения 0,02 мг/л, стандартное отклонение 0,01 мг/л для обоих окислителей. Поскольку метод свободен от влияния сопутствующих в очищенной воде примесей, он рекомендован для определения остаточных концентраций O_3 и ClO_2 в очищенной питьевой воде.

Для определения ДХ в присутствии хлора и хлоритов, что наиболее распространено в практике водоснабжения, предлагается не очень чувствительный тирозиновый метод, которым можно определять ClO_2 в концентрации не ниже 0,3 мг/дм³ [215]. ДХ реагирует с тирозином при рН 4,6-4,8, причем смесь приобретает желто-оранжевую окраску, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию ClO_2 . Определению мешают свободный хлор, который устраняют добавлением малоновой кислоты. Хлориты не мешают определению.

Для определения ДХ в присутствии хлора (но не хлоритов) предлагается более чувствительный метод с о-толидином. Этим методом можно определять ClO_2 в концентрациях от 0,05 мг/л и выше. Относительно точные результаты получают только при строгом соблюдении условий определения, особенно интервалов времени между

отдельными операциями. ДХ дает при рН 1,9 желтую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию ClO_2 . Определению мешают свободный хлор, который удаляют малоновой кислотой. Хлориты реагируют подобно ДХ [215].

Изучен метод хемилюминесцентного анализа ClO_2 в воде с помощью проточной мембранной ячейки. Исследовано влияние рН реактива и проб, скорости потока и температуры. При значении рН=10 реактива и проб устраняется мешающее влияние HClO и гипохлорит-ионов. Чувствительность метода в пределах 0,05-1,50 мг/л ClO_2 . Установлено, что описываемый метод дает возможность селективного измерения содержания ClO_2 в присутствии Cl_2 . Метод пригоден для определения ClO_2 в водопроводной, речной и сточной воде [595].

Непрерывный контроль хлора и диоксида хлора в распределительной сети. Рассмотрены методы определения Cl_2 и ClO_2 в воде. Рекомендовано использовать метод 3-х электродной амперометрии с проточным датчиком [456].

При контроле производства двуокиси хлора применена автоматизированная система фирмы Spectra Tec. (США) со встроенными спектрофотометрами для измерения содержания ClO_2 . Прибор оснащен радиоизотопным источником излучения, приемным устройством и преобразователем сигналов. Используют прибор для определения концентрации ClO_2 , в процессе производства и в сточных водах [537].

Приведены методы аналитического контроля диоксида хлора, а также его производных хлоритов и хлоратов в процессе обработки природных вод [658].

Применение ClO_2 в технологии водоподготовки требует тщательного аналитического контроля ClO_2 и его производных в обрабатываемой воде, что может быть осуществлено, например, методом УФ-спектрометрии на

длинах волн 260 и 359 нм с использованием модифицированных реактивов о-толидина, Fe(II)-о-толидина и HCl-о-толидина. Этот способ обеспечивает возможность изучения кинетики поведения этих соединений в воде на различных стадиях ее обработки. Контроль ClO_2 и ее производных в растворах применяемых реагентов может быть осуществлен иодометрическим способом в сочетании с УФ-фотометрическим. Указано, что эффективное извлечение из воды ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- обеспечивается применением свежего активного угля.

Фирма Procheck, Höganäs, Швеция, изготовила автоматизированную установку Procheck CLD для непрерывного измерения концентрации химикатов при производстве ClO_2 . Систему используют для определения содержания H_2SO_4 , NaClO_3 и ClO_2 при производстве ClO_2 по методу Mathieson на установке SVP-Lite. Окупаемость стоимости оборудования - 1 год за счет экономии химикатов и энергии [296].

В работе [554] описаны современные методы определения остаточного количества обеззараживающих веществ в питьевой воде с использованием ДФД.

Предложен метод хронопотенциометрии на платиновом электроде для исследования закономерностей осцилляционных явлений в системе $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ в водных сернокислых растворах с различными добавками [666].

В странах ЕС рекомендуется [360] определять остаточные концентрации хлоритов и хлоратов методом жидкостной хроматографии.

ОБСУЖДЕНИЕ

Назвав так эту главу, мы заведомо даем понять заинтересованному читателю, что приглашаем его к дискуссии. Изложив существующие данные литературы и материалы некоторых наших исследований, в том числе аналитического характера [145, 146, 151, 154-156], мы предлагаем обсудить правомочность тех преимуществ диоксида хлора, которые позволяют рассматривать его как разумную альтернативу хлору в водоподготовке.

“Инфекционные болезни, которые вызваны патогенными бактериями, вирусами и простейшими или паразитарными агентами, являются наиболее типичными и широко распространенными факторами риска для здоровья, связанными с питьевой водой» [182]. Это мнение экспертов ВОЗ объясняет тот факт, что эффективное обеззараживание (уничтожение патогенных микроорганизмов) было и должно оставаться приоритетом номер один в питьевой водоподготовке.

Обеззараживание питьевой воды в современных условиях – комплексная проблема, которая включает, в том числе, следующие гигиенические критерии [1].

- безусловная эффективность бактерицидного действия на вегетативные и споровые формы микроорганизмов, вирусы, патогенные простейшие;
- наличие последствия, которое определяет эпидемическую надежность способа (отсутствие явления реактивации, эффективность обеззараживания воды по отношению к вторичному микробному загрязнению);
- отсутствие гигиенически ощутимых изменений физико-химического состава и органолептических свойств обработанной воды при сохранении показателя ее физиологической полноценности;

- отсутствие явлений деструкции и трансформации химического состава обеззараженной воды, ее токсического действия в ближайшем и отдаленном будущем на организм человека;
- наличие дополнительных благоприятных эффектов (дезодорация, снижение мутности, цветности, концентрации органических и неорганических загрязнителей, др.).

В вышеприведенном материале мы попытались подчеркнуть соответствие диоксида хлора современным гигиеническим критериям как окислителя, используемого для подготовки питьевой воды.

Вместе с тем, с нашей точки зрения, обсуждение было бы неполным, если бы мы не остановились конспективно на некоторых ключевых аспектах применения в водоподготовке хлора и озона, как «родственных» диоксиду хлора дезинфектантов – окислителей.

В этом плане полезным, с нашей точки зрения, является исторический экскурс в 1911 год, когда применение хлорной извести предотвратило эпидемию холеры. Эта работа [15] представляет интерес прежде всего предвосхищением проблем, которые были констатированы значительно позже. Так, авторы отмечают 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».

Что касается роста и размножения хлорустойчивых микроорганизмов, то мы достаточно обстоятельно рассмотрели этот вопрос в разделе, посвященном состоянию проблемы микробной контаминации источников водоснабжения и питьевой воды. Хотя еще совсем недавно (1977 г.) в СССР было сформулировано мнение о том, что при соблюдении условий обеззараживания согласно ГОСТ 2874-73 [721] бактерицидное действие свободного и связанного хлора будет удовлетворять требованиям санитарного законодательства [196].

Проблема образования галогенорганических соединений - ГОС (синонимы галогенсодержащие, галоидсодержащие, органогаалоиды, органогаалолены, тригалометаны), возникшая в начале 70-х годов XX века, явилась основной причиной поиска альтернативных средств обработки и обеззараживания питьевой воды и до настоящего времени является едва ли не основным аргументом оппонентов хлорирования. После того, как J.Rook [586] в 1974 г. впервые установил взаимосвязь хлорирования воды с идентификацией в ней хлороформа и других ГОС, а Т.А.Bellar с соавтор. [276] изучили распространенность этих соединений в питьевой воде США, последовали углубленные исследования данной проблемы в трех направлениях: 1) определение «реальных» концентраций тригалометанов в воде «у крана», исследования причин их появления, связи с природным составом воды и ее антропогенными химическими примесями; 2) эпидемиологические исследования, цель которых состояла в установлении возможных корреляций между наличием тригалометанов (или конкретных их концентраций) в питьевой воде, способами ее обеззараживания и уровнем заболеваемости или смертности соответствующих групп населения раковыми заболеваниями; 3) постановка экспериментов по

выяснению токсикодинамики, канцерогенности, мутагенности и тератогенности тригалометанов.

По материалам американских и западноевропейских исследователей содержание ГОС в питьевой воде может достигать 800 мкг/л и более [223, 349, 569]. При этом, обнаруживаются токсичные и канцерогенные дигалоацетонитрилы, средние молярные концентрации которых составляют 10% средних молярных концентраций ТГМ [547]. В настоящее время ГОС обнаружены в самых различных водах: от охлаждающей воды ядерных реакторов [431] до прохладительных напитков [243]. Согласно результатам диссертационного исследования [184], питьевая вода 32 городов Советского Союза не соответствовала ОБУВ по хлороформу в 62 % и рекомендациям ВОЗ – в 72 % случаев. Эта проблема актуальна и для пользующихся бассейнами с хлорированной водой: обследование 127 таких лиц показало наличие в плазме хлороформа (средние значения 7,5 нмоль/л, колебания 0,8-25,1 нмоль/л), уровни которого коррелировали с концентрацией хлороформа в воде бассейна и окружающем воздухе [255].

В работе [32] показано, что интенсивность роста концентрации хлороформа с увеличением дозы хлора определяется количественными и качественными параметрами содержащихся в воде органических веществ.

Анализ результатов онкоэпидемиологических исследований взаимосвязи хлорирования питьевой воды и рака у населения, проведенных в различных штатах США, в том числе, Луизиане [391] и Висконсине [434] позволил сформулировать суждение о существовании повышенного риска рака мочевого пузыря, толстой и прямой кишки для тех, кто потребляет питьевую воду, содержащую тригалометаны [691]. Согласно [92], по данным Национального онкологического института США порядка 1,6 %

от общего числа случаев рака печени и 1,4 % - рака почек может объясняться наличием ГОС в питьевой воде.

Широкий спектр токсического влияния и отдаленных последствий при потреблении хлорированных питьевых вод объясняется результатами экспериментальных и поисковых работ. Так, у крыс, которые получали с пищей 7 мл раствора гипохлорита натрия (концентрация 8 мг/мл), хлороформ обнаруживался в желудке, при этом в плазме идентифицирована уксусная кислота [515]. В остром токсическом опыте на мышах показано, что внутрижелудочное введение хлороформа, дихлорбромметана, дибромхлорметана и бромформа вызывает жировую инфильтрацию печени, геморрагические изменения в почках, надпочечниках, легких, головном мозге [303]. Показано токсическое действие галометанов на культуры клеток человека и обезьян [525]. Исследование [352] показало тесную взаимосвязь наличия галогенированных углеводов в питьевой воде Нового Орлеана и плазме крови его жителей.

Анализируя данные литературы и результаты собственных исследований, авторы статьи [119] приходят к выводу, что при дезинфекции воды хлором образуются не только идентифицируемые ТГМ, но и целый спектр летучих и нелетучих хлор- и бромсодержащих, углеводов, обладающих мутагенностью.

Предполагается, что мутагенное действие обусловлено в основном нелетучими углеводородами.

Экологическая опасность хлора и его органических производных для водной биоты показана в многочисленных работах. В частности, непрерывное воздействие хлора в концентрации 0,05 мг/л угнетало вес ростков водного растения *Myriophyllum spicatum* и общий сухой вес растений на 30 %, длину ростков - на 16 %, уровень хлорофила А - на 25 % (при концентрации 0,1 мг/л) по сравнению с

контролем [624]. Установлено, что число моллюсков при воздействии ТГМ в концентрации 0,005 мг/л за 60 дней снижалось на 86 %, при этом в печени моллюсков отмечено разрастание соединительной ткани за счет альтерации печеночных клеток [479].

Общие и частные аспекты значимости проблемы образования ГОС в питьевой воде представлены в работах [166-169, 174].

Уже в начале XX века стало известно о возможности использования озона для очистки и обеззараживания воды [21, 207, 208]. Согласно современным данным литературы, отраженных в работах [162, 172, 175, 441], озон является наиболее сильным обеззараживающим агентом среди окислителей, оказывая высокое бактерицидное, вирулицидное, спороцидное и протозооцидное действие.

Технология озонирования воды достаточно широко применяется при очистке природных вод за рубежом. Традиционным является использование озона для обеззараживания воды, главным образом в начале традиционной технологической схемы [42, 404, 646]. Для эффективного обеззараживания питьевой воды необходимо введение дозы озона, достаточной для достижения остаточной концентрации озона 0,4 мг/дм³, которая должна поддерживаться на протяжении 4 мин. [404].

Оптимальные условия применения озона для обработки природных вод зависят от качества исходной воды: рН, концентрации общего органического углерода (ООУ), соотношения легко и трудно окисляемых органических соединений, мутности, цветности. Дозы озона, которые обычно применяются в водоподготовке, колеблются в пределах от 2 до 10 мг/дм³ [128].

Теоретически применение озона в обработке поверхностных вод возможно в нескольких точках технологической линии, но приоритетными являются

предокисление озоном с последующей адсорбцией на активных углях; “озон + гранулированный активный уголь (ГАУ)” - признак современной технологии подготовки питьевой воды [459, 526]. Согласно [526], водоочистная станция Mont-Valerien, которая обрабатывает воду из р.Сена ниже г.Парижа, работает на таком принципе, при этом обеззараживание воды перед подачей в водораспределительную систему производится диоксидом хлора.

Вместе с тем озонирование также не лишено недостатков. Быстрый распад озона в обработанной воде ограничивает его применение в качестве конечного дезинфицирующего средства. При $\text{pH}=7,6$ и $20\text{ }^\circ\text{C}$ остаточный озон в концентрации $0,4\text{ мг/дм}^3$ распадается менее чем за 1 час [128, 404].

Так, результаты исследований [628], проведенных на экспериментальной модели системы водоснабжения, показали, что, хотя после озонирования дозой $1,5\text{ мг/л}$ вода оставалась стерильной в течение месяца, при прохождении воды через модельную водоразводящую сеть длиной 1200 м происходило заражение воды и значительный рост микроорганизмов. Следует отметить, что после того, как в стерильную озонированную воду вносили популяции водных бактерий, их рост становился более выраженным, чем без озонирования (в контроле). Авторы приходят к выводу, что продукты окисления природной органики (в том числе, гуминовых кислот), как легкоокисляемые, являются более адекватными питательными веществами для бактерий, чем первичная органика.

Это согласуется с данными [300] о том, что органические вещества микроводорослей, образующиеся после озонирования воды, являются биodeградируемым растворенным органическим углеродом – источником питания *E.coli* в системах водораспределения.

В связи с изложенным, возникает вопрос о

необходимости сохранения микробиологического качества воды в распределительных сетях. При удовлетворительном состоянии и небольшой длине сети, а также низких температурах озонированной воды, микробиологическое качество сохраняется в процессе транспортировки воды потребителю без дополнительных мер. Возможно также повторное обеззараживание воды озоном непосредственно в границах города [24, 42, 128]. Однако в подавляющем большинстве случаев для обеспечения качества воды в распределительных сетях используется хлор (хлорамины, гипохлориты) и диоксид хлора в низких концентрациях. 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 [5, 13, 26, 368 434].

В работе [536], 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 [27, 72, 199, 222], 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 [25, 99]. В обзоре [313] обобщены данные в этой области исследований.

Показано, что мутагенные и, возможно, канцерогенные побочные продукты могут формироваться при определенных условиях озонирования [48, 337, 501]. Согласно данным, опубликованным в работе [660], семь из 28 озонированных органических соединений обладают мутагенной активностью. В результате исследования [100] установлено, что озонирование толуола приводит к образованию 10 и более других веществ, среди которых идентифицированы более опасные и токсичные, чем исходный. Об актуальности данной проблемы констатировано в обобщающей статье [673].

Определенную гигиеническую значимость представляют собой броматы, которые образуются при озонировании вод, содержащих бромид-ионы. Броматы не проявляют мутагенной активности (при исследовании их экспресс-методами). Вместе с тем, установлено с высокой достоверностью, что они вызывают рак почек у грызунов. Достоверность риска заболевания раком при употреблении содержащей броматы воды, рассчитанная на математических моделях, очень высока и составляет 10^{-5} (1 на 100 000) при содержании 0,5 мкг/дм³. Такая же вероятность установлена для концентрации в воде хлороформа 30 мкг/дм³ и бромдихлорметана 280-716 мкг/дм³ [501]. Согласно [63] MCL (максимально допустимый уровень загрязнения) бромата в питьевой бутилированной воде США составляет 0,01 мг/дм³.

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)пи-рен 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 [617, 660, 673]. По мнению авторов [617], 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.

Таким образом, хлор и озон как окислители и дезинфектанты, обладая рядом преимуществ, определивших их внедрение в технологии водоподготовки, характеризуются существенными недостатками, что инициирует пересмотр вопроса об их гигиенической адекватности.

Данные представленных нами токсикологических исследований (см.Раздел 4) значимости влияния диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов) на организм человека свидетельствуют, с одной стороны, о существенной противоречивости результатов различных авторов, повлиявшей, в определенной степени, на

нормирование этих веществ в питьевой воде различных стран; с другой – о необходимости пересмотра данных нормативов для стран постсоветского пространства в соответствии с критериями и принципами пересмотра ПДК веществ в объектах окружающей среды [46]. Согласно этой концепции, обоснована необходимость использования зарубежной информации и перехода от нормирования на основе эмпирических данных к планированию исследований с учетом закономерностей “структура-активность”, новых критериев опасности. В основу положены приоритетные эколого-гигиенические критерии: высокая стабильность в окружающей среде и способность к биоаккумуляции. Обоснована необходимость, с учетом изложенного, пересмотра более 200 наименований, включенных в перечни ПДК для водных объектов и атмосферного воздуха населенных мест. Коррекция ПДК не требует дополнительных экспериментов и может быть осуществлена на основании научно-организационных мер.

Например, для хлорита (0,2 мг/л) мы до настоящего времени ориентируемся на *рекомендации* (выделено нами) ВОЗ [182] и Перечень ПДК и ОБУВ 1983 года [163]. В настоящее время в США, где, как известно, существует жесткая контролируемая система нормирования, ПДК этого соединения для питьевой бутылированной воды составляет 1,0 мг/л [63], а анализ данных литературы позволил сформировать вполне обоснованное суждение [477] о том, что содержание хлорита на уровне 1,5-1,7 мг/л в питьевой воде является безопасным для здоровья человека.

Образование хлоритов и хлоратов в питьевой воде нельзя относить только к технологиям обеззараживания воды диоксидом хлора. Образование этих соединений возможно при озонировании воды, содержащей остаточные концентрации хлора, при озонировании воды, содержащей

хлориды в значительных концентрациях, при использовании гипохлорита натрия, полученного электрохимическим путем, при прямом электролизе воды.

Принципиальный вопрос обсуждаемой проблемы – вектор развития методологии оценки риска в странах постсоветского пространства, в том числе, оценка критериев опасности загрязнения окружающей среды [123]. С этой точки зрения, трудно не согласиться с мнением академика РАМН Ю.А.Рахманина [173], утверждающего, что давно пора отказаться от задач некой модификации или адаптации международно признанной методологии оценки риска, что на практике сводится к ее примитивизации.

В качестве примера важности указанной проблемы автор ссылается на некоторые предложения по пересмотру существующих ПДК ряда химических веществ. В последние годы оценка возможного риска здоровью вошла в качестве обязательного компонента установления безопасных уровней воздействия, рекомендуемых ВОЗ для питьевой воды [686], а также широко используется, в частности, в США при нормировании химических веществ, загрязняющих питьевую воду. В исследованиях, проведенных Красовским Г.Н., Егоровой Н.А. [44] с учетом последних научных данных и значений зарубежных стандартов были пересмотрены гигиенические нормативы 29 веществ в воде. В том числе, были также пересмотрены или установлены впервые с учетом канцерогенной активности (допустимый уровень риска был принят в соответствии с рекомендациями ВОЗ равным 1×10^{-5}) гигиенические нормативы для 16 химических канцерогенов, при этом для ранее нормированных веществ канцерогенный риск снизился в 10-366 раз.

Принципиально проблемным вопросом, связанным с характеристикой риска здоровью, является вопрос о соотношении понятий „безопасность и „приемлемость”.

Теоретически любое воздействие, отличающееся от нуля, может привести к повышению вероятности нарушений состояния здоровья. В связи с этим возникает необходимость введения в гигиене окружающей среды давно существующего в радиационной гигиене понятия о приемлемом риске – таком риске, который не требует дополнительных мер по его снижению и незначителен по отношению к рискам, существующим в повседневной жизни или деятельности людей.

Хотя некоторые гигиенисты, как огня, бояться этого термина, избежать этой проблемы или умолчать о ней невозможно. Значения приемлемого риска используются ВОЗ при разработке рекомендаций по допустимым концентрациям химических веществ в питьевой воде, применяются практически во всех развитых странах для установления государственных и региональных нормативов [173].

Апробация и научное обоснование схемы этапного регламентирования в воде различных по структуре химических веществ и определение ее эффективности позволили установить [76], что использование схем ускоренного нормирования [43, 45, 84] целиком удовлетворяет гигиеническим требованиям, позволяет уменьшить материальные затраты и сократить, примерно в 10 раз, время на обоснование гигиенических регламентов для воды водоемов хозяйственно-питьевого водопользования.

Если учесть эти факты, то возникает вполне справедливый вопрос, можно ли отказываться от внедрения диоксида хлора в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения лишь только потому, что существует более чем гипотетическая угроза, скажем, системе гемопоеза конкретного потребителя в то время, когда существует реальная и чуть ли не ежедневно фиксируемая угроза для этого же потребителя заболеть, скажем, гепатитом А или

ротавирусным энтеритом. Ответы на эти вопросы лежат на поверхности, тем более, что мы начали наше обсуждение с констатации именно приоритетности обеспечения эпидемической безопасности питьевой воды.

Однако, с нашей точки зрения, даже при условии такого жесткого нормирования, токсикологическая значимость диоксида хлора и его производных для организма конкретных потребителей весьма незначительна.

В связи с изложенным, мы считаем необходимым повторно процитировать следующее мнение экспертов ВОЗ относительно содержания хлоритов (0,2 мг/л) в питьевой воде: «Эта величина рассматривается как временная, поскольку применение диоксида хлора в качестве обеззараживающего средства может приводить к превышению ориентировочной величины для хлорита, но трудности, связанные с соблюдением рекомендуемой величины, никогда не должны ставить под угрозу необходимое обеззараживание» [182].

Многочисленные данные литературы свидетельствуют, что проблема микробной контаминации водоемких источников и питьевой воды не только не решена, но с расширением и углублением исследований в данном направлении становится более острой и многоплановой.

Как видно из представленного обзора литературы и результатов собственных исследований, биоцидный эффект диоксида хлора находится в широком диапазоне рН по отношению к различным микробиологическим объектам [140, 160, 225, 331, 331]. Эффективность диоксида хлора как оптимального окислителя обусловлена также таким принципиально важным химическим свойством, как отсутствие хлорирующего действия на молекулы органических соединений, - он действует на растворенные в воде восстановители как окислитель, то есть акцептор электронов [83, 90, 118].

Мы попытались проанализировать исследования по механизму действия диоксида хлора на бактериальную клетку. Если отталкиваться от тех весьма ограниченных данных в доступной литературе, мы склонны предположить, что пусковым механизмом является мембраноповреждающее действие с нарушением систем проницаемости клеточной мембраны, последующим проникновением диоксида хлора в клетку и разрушением деятельности ее структур [426]. Это может рассматриваться как гипотеза до тех пор, пока не появятся безусловные, не требующие двойного толкования данные о молекулярных механизмах действия диоксида хлора.

Мы уделили определенное внимание анализу предшествующих условий роста микроорганизмов, накладывающих отпечаток на некоторые фенотипические характеристики тех штаммов микроорганизмов, которые идентифицируются в питьевой, природных и сточных водах. Это однозначно свидетельствует о необходимости адекватного методологического и методического подхода к оценке бактерицидного эффекта различных дезинфектантов и диоксида хлора, в частности. Это означает, что внедрение диоксида хлора как средства обеззараживания воды должно предполагать оценку уровней его бактерицидного эффекта и на лабораторные штаммы тест-культур, и на «дикие», которые обнаружены в данном конкретном объекте обеззараживания (воде).

Суммируя результаты изучения данных литературы и собственных исследований по изучению бактерицидного и бактериостатического действия диоксида хлора по отношению к мезофильным бактериям, следует выделить чрезвычайно важное преимущество диоксида хлора по сравнению с озоном - наличие пролонгированного действия (последствия). В отличие от хлора и озона диоксид хлора проявляет двухстадийное окислительное и биоцидное

действие. На первой стадии протекают быстрые реакции окисления, инактивации микроорганизмов, при этом диоксид хлора восстанавливается в основном до хлорит-ионов, частично до хлорид-ионов. На второй стадии протекают медленные реакции окисления, инактивации микроорганизмов под действием хлорит-ионов, которые обуславливают бактериостатическое и пролонгированное действия диоксида хлора [22, 56, 140].

В этом контексте представляется чрезвычайно важным такое принципиальное преимущество диоксида хлора перед хлором и озоном как удаление биопленок и микробных обрастаний систем питьевого и технического водоснабжения и, как следствие, предотвращение образования таковых. Для обеспечения оптимального эпидемиологического состояния водоразводящих сетей централизованных систем водоснабжения, которые в подавляющем большинстве городов стран постсоветского пространства находятся в неудовлетворительном санитарно-техническом состоянии, такое свойство диоксида хлора является едва ли не определяющим перспективу его внедрения.

Результаты натурных исследований в процессе гигиенической апробации внедрения диоксида хлора в конкретные технологические схемы водоподготовки показывают, что диоксид хлора во всех случаях обеспечивал эпидемическую безопасность воды после очистки при обеззараживании ее дозами диоксида хлора, которые не превышали $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Подробное освещение нами проблемы вирусного и паразитарного загрязнения питьевой воды неслучайно и мы попытались это обосновать. Учитывая высокую хлоррезистентность вирусов, особенно тех, которые представляют наибольшую эпидемическую опасность (энтеровирусы, ротавирусы, вирус гепатита А), а также

возбудителей паразитарной природы (ооцист криптоспоридий, цист лямблий, гьярдий), вопрос замены хлора достаточно очевиден. Если рассматривать диоксид хлора как такую замену, то в качестве примера следует напомнить о следующем. При уровнях контаминации ротавирусом человека (тип 2 Wa) 10^5 /л диоксид хлора в дозе 0,2 мг/л обеспечивал инактивацию при экспозиция 2 мин и рН=6,0, которая, как известно, является наименее приемлемой для эффективного воздействия этого реагента) [323]. Что касается ооцист криптоспоридий как наиболее опасных паразитарных возбудителей, то, как свидетельствуют данные [449], при воздействии диоксида хлора достигалась более чем 90 %-ая инактивация при концентрации 1,3 мг/л за 60 мин., тогда как для такого уровня инактивации хлора и монохлорамина требовалось 80 мг/л за 90 минут.

Эпидемиологическая составляющая нашей работы была посвящена оценке взаимосвязи заболеваемости населения вирусным гепатитом А и обеззараживанием питьевой воды диоксидом хлора. Наши данные, согласуясь с литературными о «водной» обусловленности этого опасного инфекционного заболевания как результирующей неудовлетворительного санитарно-технического состояния систем питьевого водоснабжения, позволили установить, что г. Ильичевск, по сравнению с данными по Украине, Одесской области и г. Одесса, отличается тенденция к снижению заболеваемости данной инфекцией, которая превосходила в 1,8 - 2 раза аналогичный показатель на других указанных территориях. Наличие корреляции снижения заболеваемости населения г. Ильичевска гепатитом А с отсутствием маркеров вируса гепатита в водопроводной воде этого города за последние пять лет является косвенным подтверждением эффективного вирулицидного действия диоксида хлора и позволяет отнести его к дезинфектантам, обеспечивающим эпидемиологическую безопасность питьевой воды.

Мы преднамеренно выделили отдельной главой рассмотрение проблемы сравнительной эффективности диоксида хлора в контексте его сопоставления с другими распространенными средствами (озоном, хлором и хлораминами). В этом плане привлекательность диоксида хлора как средства обеззараживания воды, с нашей точки зрения, состоит в оптимальном соотношении биоцидной эффективности, стабильности и последствия как основополагающих критериев оценки химических дезинфектантов [418]. Такое сочетание позволяет рассматривать диоксид хлора как озон, лишенный недостатков.

С позиций современного уровня знаний можно заключить, что диоксид хлора как бактерицидное средство является адекватной альтернативой хлору в виду приведенных выше его свойств [33, 140, 165, 331, 373, 375].

Технологическая часть монографии, посвященная различным аспектам промышленного использования диоксида хлора, может показаться излишне обстоятельной, но поскольку мы изначально стремились показать универсальность этого окислителя, такой подход нам представляется вполне правомерным. Анализ общих и частных вопросов применения диоксида хлора в водоподготовке показывает, что это средство оптимизирует качество питьевой воды на всех стадиях технологического процесса.

Так, на стадии предокисления природной воды введение диоксида хлора улучшает процесс коагуляции, снижает концентрации органических соединений и неорганических восстановителей, улучшает органолептические показатели воды (вкус и запаха), инактивирует бактерии и вирусы. На стадии предокисления природной воды диоксидом хлора традиционно применяются дозы диоксида хлора 1-5 мг/дм³, после чего необходимо удаление избытка хлоритов,

которые эффективно устраняются активным углем, обработкой воды восстановителями или окислителями (см. Разделы 2 и 6).

Проведенные нами исследования процесса преокисления природной воды низкими дозами диоксида хлора ($\leq 0,5$ мг/дм³) показали, что достаточными дозами диоксида хлора на стадии преокисления являются величины, которые соответствуют поглощению окислителя за 30 мин., а последующая коагуляция поливалентными ионами металлов приводит к значительному снижению концентрации образовавшихся хлорит-ионов (см. Раздел 6).

На стадии постобеззараживания диоксидом хлора воды в РЧВ обеспечивается соответствие ее микробиологического качества нормативным требованиям, сохранение его в водораспределительной системе, удаление биопленок и микробных обрастаний систем водораспределения и, как следствие, предотвращение образования таковых.

Применение растворов диоксида хлора для дезинфекции водоочистного оборудования, в том числе сорбентов, ионообменных смол и др. фильтрующих материалов нам кажется очень перспективным. «Обростание» активных углей и других сорбентах микроорганизмами, в том числе условно-патогенными *Pseudomonas aeruginosa*, приводит к инфицированию воды и сокращает срок использования фильтрующих материалов. Экспериментальные и натурные исследования подтвердили эффективность применения растворов диоксида хлора в концентрациях 2-10 мг/дм³ для дезинфекции фильтров с активным углем при их «обростании» бактериями (мезофильными, БГКП, *Pseudomonas aeruginosa*). Такая дезинфекция приводит к длительному бактериостатическому эффекту благодаря адсорбции хлоритов на поверхности активного угля [140, 143].

Результаты гигиенической апробации применения диоксида хлора для обеззараживания воды в системе оборотного водоснабжения ЗАО «Запорожжкокс» [141, 147] показывают, что сочетание бактерицидной эффективности этого дезинфектанта с пролонгированным действием позволяет при дозе 2 мг/л, вводимой двукратно с интервалом 8-24 часа, обеспечить обеззараживание оборотной воды, что также сопоставимо с данными литературы [519, 675]. В результате проведенных исследований разработана и внедрена схема двухстадийного обеззараживания воды в системе оборотного водоснабжения с максимальным использованием окислительного потенциала диоксида хлора.

Нам кажется очень перспективным применение диоксида хлора для обеззараживания сточных вод локальных объектов, в особенности тех, которые входят в группу повышенного эпидриска (инфекционные больницы, системы водоотведения международных аэропортов, места компактного проживания мигрантов, пр.).

Применение диоксида хлора в различных отраслях промышленности освещено нами конспективно, что неудивительно, так как эта тема заслуживает отдельного анализа. Весьма перспективным, с нашей точки зрения, является использование диоксида хлора в пищевой промышленности, особенно когда идет речь об обеспечении эпидемической безопасности скоро-портящихся продуктов питания и надлежащей санитарной обработки систем технологического водоснабжения. Эта сфера применения для наших стран совершенно не разработана, тогда как во многих странах мира диоксид хлора широко применяется для этих целей (см. таблицы раздела 7). Можно предположить, что такое «вторичное» применение диоксида хлора, в том числе в различных отраслях пищевой

промышленности, получит свое развитие после становления «первичного» - в технологиях водоподготовки.

Экологическому аспекту использования диоксида хлора мы уделили, на первый взгляд, недостаточно внимания. Вместе с тем, как известно, вопросы экологической безопасности являются приоритетными при внедрении любой, в том числе, водоочистной технологии. Если отталкиваться от тех немногочисленных данных литературы, которыми мы располагаем, мы склонны считать, что диоксид хлора является средством, безвредным для окружающей среды. Например, если попытаться экстраполировать данные о полной выживаемости мидий под воздействием диоксида хлора в концентрации 1-5 мг/л [500] и рассматривать этот моллюск как биологический тест-объект экосистемы Черного моря, то можно предположить, что дробное двукратное обеззараживание диоксидом хлора в дозе 2 мг/л [140, 141, 147] вторично очищенных сточных вод не окажет токсического воздействия на морскую биоту постольку, поскольку остаточная концентрация диоксида хлора будет по крайней мере в 10 раз меньше вводимой и уменьшится до следовой при разведении морской водой.

Не являясь экономистами, мы не сочли возможным подробное освещение этого аспекта применения диоксида хлора, сославшись на существующие расчеты внедрения данной технологии в г. Одесса. Наши данные по социально-экономическому обоснованию в этом аспекте весьма конспективны. Однако, если учесть ориентировочный (то есть далеко не полный) экономический эффект только по одному г. Ильичевск, где за два последних года за счет снижения числа больных гепатитом А сэкономлено порядка 56 тыс. грн, то суммарный эффект только по населенным пунктам Украины, где питьевая вода является

эпидемически опасной, представляется весьма существенным.

В экономическом контексте следует констатировать наиболее распространенное мнение оппонентов диоксида хлора относительно отсутствия производства собственного хлорита натрия. Подобного рода возражения, с нашей точки зрения, лежат в плоскости известной поговорки: «Кто хочет что-то сделать – ищет средства, кто не хочет ничего делать – ищет причины». По нашему мнению, говорить об отсутствии отечественного хлорита натрия при существующей многопрофильной химической индустрии в постсоветских странах - это именно «искать причины». А можно пойти по пути такой страны как Италия, где в настоящее время работает порядка 4000 генераторов диоксида хлора, а химическая корпорация «Caffarro» не только полностью обеспечивает внутренние потребности в хлорите, но и является крупнейшим мировым экспортером этого реагента. Это еще одно подтверждение того, что внедрение данной технологии в общепринятую практику хозяйственно-питьевого водо-снабжения населенных пунктов является задачей государственного масштаба. Это тем более актуально ввиду того, что в Украине, например, внедрение высоко-эффективных технологий водоочистки декларируется соответствующими законами [52, 55]. Таким образом решение этих проблем, как было отмечено нами во Введении, это “первый вид ресурсов, финансирование», который «является областью занятий правительств».

Наша задача состояла в том, чтобы внести посильный вклад в реализацию второго вида ресурсов, а именно “передачи знаний тем, кто в них нуждается».

В заключение мы хотели бы вернуться к тому, с чего начали это обсуждение – к приглашению к дискуссии. Не так давно соавтор этой работы опубликовал статью [109], посвященную критическому анализу некоторых пуб-

ликаций по диоксиду хлора, которую завершала редакторская ремарка о целесообразности обмена мнениями по данному вопросу. К сожалению, отклика не последовало. В этой связи, мы считаем, что недавняя публикация [202], посвященная анализу диоксида хлора как альтернативного метода хлорирования воды, дает весьма ограниченное представление о данной проблеме, по крайней мере, с точки зрения многоаспектности обширного мирового опыта применения данного реагента. Нам также трудно согласиться с мнением авторов относительно того, что отечественный вклад в решение данной проблемы не пошел дальше «стадии НИР». Данная работа тому подтверждение.

Поэтому мы выражаем надежду, что наш скромный труд получит объективную оценку специалистов тех областей знаний, которые представлены здесь. Если это произойдет, мы будем считать свою миссию выполненной.

Мы искренне признательны за помощь и поддержку в создании этой книги директору нашего института проф. Гоженко А.И., сотрудникам лаборатории гигиены окружающей среды, института, Одесской областной СЭС и глубокоуважаемым рецензентам академику РАМН Рахманину Ю.А. и проф. Прокопову В.А.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды // Гигиена и санитария.-2001.- № 2.-С.11-20.
2. Авчинников А.В., Жук Е.Г., Рахманин Ю.А., Михайлова Р.И. Методика комплексной гигиенической оценки комбинированных физико-химических способов обеззараживания воды// Тез. докл. IV Междунар. Конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2000).-М.: Сибико Инт.- 2000.- С.735-736.
3. Амвросьева Т.В., Поклонская Н.В., Казинец О.В. и др. Значение питьевой воды в эпидемической заболеваемости энтеровирусными инфекциями в Республике Беларусь // Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.- С.782-783.
4. Алексеев Л. А. Дезинфекция при подготовке водопроводной воды // Химия и технология воды. - 1990. - 12, № 8. - С. 754 - 756.
5. Алексеева Л.П. Влияние озонирования и хлорирования на образование хлороформа //Химия и технология воды.-1986.-Т.8.- № 5.-С.62-64.
6. Альшин В.М., Волков С.В., Гильбух А.Я. и др. Достоинства и недостатки промышленных методов обеззараживания воды // Водоснабжение и санитарная техника.- 1996.-№ 12.- С.2-6.
7. Асратян А.А., Кожевникова Л.К., Казарян С.М. и др. Этиологическая структура острых вирусных гепатитов в Республике Армения // Эпидемиология и инфекционные болезни.-2004.-№ 3.-С.40-42.
8. Багдасарьян Г.А., Мышляева Л.А., Недачин А.Е. Распространение энтеровирусов в воде водоемов разных

климатических зон страны // Гигиена и санитария.-1982.- №5.-С. 11.13.

9. Балашова В.В., Горяинова Г. С. Повреждение систем водоснабжения биообрастаниями // Водоснабжение и санитарная техника.- 1991.-№ 6.- С.24-25.

10. Бедулевич Т.С., Светлакова М.Н., Трахтман Н.Н. Новые данные относительно применения двуокиси хлора для обеззараживания воды // Гигиена и санитария.-1953.-№ 10.-С. 14-17.

11. Бережнов С.П., Мухарська Л.М., Падченко А.Г., Ємець М.А. Питання епідеміології та профілактики інфекційних хвороб // Інфекційні хвороби.-2002.- № 2.- С.80-84.

12. Безр С.А., Воронин М.В., Новосильцев Г.И. Вода внутренних водоемов мегаполисов как среда обитания паразитов и фактор распространения паразитозов // Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.- С.774-775.

13. Бо Д., Герасимов Г.Н. Практика озонирования в обработке питьевых вод // Водоснабжение и санитарная техника.- 2000.-№ 1.- С.26-29.

14. Бондаренко В.І., Задорожна В.І., Доан С.І., Бура Т.О. та ін. Забруднення вірусами водопровідної води // Вода і водоочисні технології. – 2002.- № 1.- С. 56-60.

15. Брновицкий Г.Ю., Дзерговский С.К. Результаты обеззараживания воды Дона раствором хлорной извести на Ростовской водопроводной станции // Русский врачь.-1911.- № 41.-С.7-11.

16. Васильев К.Г., Рейнару И.К., Ягодинский В.Н. Аналитическая эпидемиология.-Таллин: «Валгус».-1977.- 295 с.

17. Васильева Т.В., Иваница В.А., Панченко Н.Н. и др. Оценка токсичности и мутагенности некоторых приоритетных компонентов загрязнения в бактериальной тест-

системе *Salmonella typhimurium* TA 100// Технические и системные методы экологического мониторинга.– Труды Ин-та кибернетики НАН Украины, 1998. – С.64-68.

18. 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.

19. Величковский Б.Т. Главнейшая задача экологии человека в России //Гигиена и санитария.-2003.-№ 3.-С.6-9.

20. Вигдорович В.Н., Исправников Ю.А., Нижаде-Гавгани Э.А. Проблемы озонпроизводства и озонобработки и создание озоногенераторов второго поколения.- М.-С.Пб.:«Экоинформ-система»-«Озонит»,1994.-112 с.

21. Войтенко А.М., Петренко Н.Ф., Заморова М.А., Шутько М.В. Факторы, влияющие на УФ-обеззараживание воды в водоочистных устройствах//Сб. научн. ст. «Перспективные направления развития экологии, экономики, энергетики». - Одесса: ОЦНТЭИ. - 1999.- С.43-49.

22. Войтенко А.М., Петренко Н.Ф., Заморова М.А. и др. Обеззараживающее действие диоксида хлора на мезофильную микрофлору воды // Экологические проблемы городов и рекреационных зон: Сб. науч. ст.-Одесса: ОЦНТЭИ, 1999.- С.255-260.

23. Войтенко А.М., Петренко Н.Ф., Созинова Е.К. и др. Обработка блоков водоочистных устройств диоксидом хлора // Вода и здоровье-2000.- Сб. науч. ст. - Одесса: ЦНТЭИ, 2000. – С. 42-44.

24. Герасимов Г.Н. Обеззараживание коммунальных питьевых вод: необходимость и возможности // Водоснабжение и санитарная техника.-2000.-№ 10.-С.32-36.

25. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф. Озонирование как метод подготовки питьевой воды:

- возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Химия и технология воды.-1995.-Т.17.-№1.-С.3-33.
26. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Горчев В.Ф. и др. Эффективность сочетания окислительных и коагуляционных методов в процессах очистки днепровской воды // Химия и технология воды.-1998.-Т.20.-№ 5.-С.476-492.
27. Городинский С.М. К характеристике озона как промышленного яда // Гигиена и санитария. - 1955. - № 2. - С.28-32.
28. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Метод определения остаточного активного хлора // Вода питьевая. Методы анализа. Издание официальное.- М.: Издательство стандартов, 1976.- С. 70-76.
29. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора / С изменением № 1.- М.: Госстандарт, 1989.-14 с.
30. Грицан Д.Н., Кобзар Л.С., Невзоров М.И., Чеканова Л.И. Утилизация сточных вод цеха диоксида хлора и отбелки целлюлозы // Химия и технология воды.-1991.-Т.13, № 10.- С. 933-936.
31. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. -Л.: Химия, 1979.-160 с.
32. Гюнтер Л.И., Алексеева Л.П., Хромченко Я.Л. Влияние условий хлорирования воды на образование хлороформа // Химия и технология воды- 1985. - № 6. - С.65-70.
33. Дегремон. Технические записки по проблемам воды /Под ред. к.т.н. Т.А.Карюхиной, И.Н.Чурбановой.-М.: Стройиздат, 1983.- Т.1, 2.-1064 с.
34. Демим В.А., Федорова Э.И., Пестова К.Ф. Делигнификация сульфатной целлюлозы диоксидом хлора // Тез. докл. 1 Совещ. «Лесохимия и орган. синтез».- Сыктывкар, 1994. - С. 79.

35. ДСаПіН № 383 “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”.- Київ: МОЗ України -1996.- 21 с.
36. Державні санітарні правила для молокопереробних підприємств ДСП 4.4.4.011-98 № 11 11.09.1998 г.
37. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г. по качеству воды, предназначенной для потребления человеком Опубликовано 5 декабря 1998 г. Official Journal of the European Communities. Вступила в силу 25 декабря.1998 г.
38. Доан С.І., Бондаренко В.І., Задорожна В.І. Стічні води-фактор передачі вірусних інфекцій // Вода і водоочисні технології. - 2002.- № 1.- С. 61-66.
39. Доан С.І., Задорожна В.І., Бондаренко В.І. Роль води різного виду у розповсюдженні ентеровірусних інфекцій // Мат-ли. наук.-практ. сем. “Актуальні питання якості води в Україні.- Київ, 2004.- С.49-56.
40. Доан С.І., Задорожна В.І., Бондаренко В.І. Роль морської води в поширенні ентеровірусних інфекцій // Вода і водоочисні технології. – 2002.- № 2-3.- С. 41-46.
41. Доливо-Добровольский Л.Б., Кульский Л.А. Химия и микробиология воды.- Киев: Вища школа. – 1971.- 264 с.
42. Драгинский В.Л. Озонирование при подготовке питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника.- 1993.-№ 2.-С.5-6.
43. Егорова Н.А. Прогнозирование параметров токсичности отдельных групп химических соединений на основе зависимости структура – активность // Гигиена и санитария.-1980.-№ 11.-С.82-84.
44. Егорова Н.А. Экологический риск и здоровье человека: проблемы взаимодействия / Мат-лы научной сессии отделения профилактической медицины РАМН.-М., 2002.- С.38-40.

45. Жолдакова З.И., Красовский Г.Н., Дура Д., Кох Р. и др. Методические рекомендации по использованию расчетных методов прогнозирования параметров токсичности химических веществ в воде // Гигиеническая оценка вредных веществ в воде. М., 1987.- С. 3-17.
46. Жолдакова З.И., Харчевникова Н.В. Критерии и принципы пересмотра ПДК веществ в объектах окружающей среды. // Тезисы докл. IV Междун. конгресса "Вода: экология и технология" ЭКВАТЭК-2000.- М.: Сибико Инт., 2000. - С.749.
47. Журков В.С., Соколовский В.В., Рахманин Ю.А., Можяева Т.Е. Оценка суммарной мутагенной активности химических загрязнений воды // Стандарты и качество.- 1995.- № 11.-С.31-32.
48. Задорожная В.И., Бондаренко В.И. Питьевая вода – фактор передачи энтеровирусов // Мед. Вести.- 1998.- № 2.- С.10.
49. Задорожная В.И., Бондаренко В.И. Энтеровирусы в бытовых сточных водах Украины // Химия и технология воды.- 1980.-№4.-С.436-440.
50. Задорожная В.И., Бондаренко В.И., Маричев И.Л. Загрязнение питьевой воды энтеровирусами в Украине // Химия и технология воды.-1997.-Т.19, № 3.-С.320-325.
51. Задорожна В.І., Бондаренко В.І., Доан С.І. та ін. Характеристика вірусної контамінації води відкритих водоймищ України // Вода і водоочисні технології. – 2002.- № 1.- С. 52-55.
52. Закон України “Загальнодержавна програма “Питна вода України” на 2006-2020 роки” № 2455-ІУ від 03.03.2005.
53. Закон України “Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення” № 4004-ХІІ від 24.02.1994.

54. Закон України “Про захист населення від інфекційних хвороб” № 1645 - III, від 12.05. 2000.
55. Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” №2918-III від 10.01. 2002.
56. Заморова М.А., Петренко Н.Ф. Экспериментальные исследования эффективности обеззараживания диоксидом хлора воды при ее вторичном загрязнении // Сб. науч. ст. «Экология городов и рекреационных зон»:-Одесса: Астропринт, 1998.- С.246-249.
57. Зарубин Г.П., Новиков Ю.В. Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. - М.: Медицина.- 1976.- 192 с.
58. Засыпка Л. И., Бешко Н. И., Мельник Л. П., Хреновская Г.И. О зарегистрированных положительных находках ооцист криптоспорицидий с предметов окружающей среды в Одесской области // Мат-лы 2-й междунаучно-практ. конференции по совершенствованию системы санэпиднадзора на транспорте «Санэпиднадзор на транспорте-99».-Ильчевск: ОЦНТЭИ.- 1999.-С.247-248.
59. Зембицкий Ф.К. Очистка химическимъ способомъ воды для питья. - Дис. на степень доктора медицины.- СПб.- 1886.-86 с.
60. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. - М: Стройиздат, 1975.- С.146-175.
61. Зубкова Н.Л., Василенко В.В., Кракович А.В., Задорожна В.І. та ін. Забрудненність ентеровірусами води різного виду водокористування // Мат-ли наук.-практ. конф. Міжнар. водного форуму “АКВА УКРАЇНА-2003”. - Київ, 2003. – С.165-166.
62. Зубкова Н.Л., Кракович А.В., Василенко В.В. та ін. Питна вода як фактор передачі збудників інфекційних хвороб // Вода і водоочисні технології. – 2004.- № 1.- С. 33-37.

63. Зуев Е.Т., Фомин Г.С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности.-Москва:“Протектор”,2003.-320 с.
64. Зыкова Т.А., Айдинов Г.В., Иванова О.Е., Еремеева Т.П. Контроль вирусологической безопасности зон массового рекреационного водопользования // Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.- С.793-794.
65. Иваница В.А., Псахис И.Б. Биология крипто-споридий // Информационный бюллетень АВТ - Вып. 4. – Одеса: Ветаком, 2001. – С. 25-30.
66. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии. Справочник.-М: Медицина, 1977.-240.
67. Инструкция по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении: № 723а-67: Утв. зам. Главного санитарного врача 25.11.1967/ МЗ СССР. - М., 1969.- 17 с.
68. Инструкция по применению озона для обеззараживания технологического оборудования в локальных системах водоподготовки. Санитарно - гигиенические и технологические требования. Утв.Гл.врачом Одесской обл.СЭС.- Одесса, 2000.- 21 с.
69. Инструкция по санитарной обработке оборудования на предприятиях молочной промышленности. Согласовано с Зам. Гл. Госсанврача СССР 21.11.1977г.
70. ИСО 7393-1: 1985. Качество воды. Определение свободного и общего хлора. Ч.1. Титриметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилен-диамина // В кн. Г.С. Фомин. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандар-

там. Энциклопедический справочник.– 2-е изд., перераб. и дополн.– М., 1995.–С.134-139.

71. Казанцева В.А. Эпидемиологическое и санитарно-гигиеническое значение вирусологических исследований объектов окружающей среды // Энтеровирусы: Обще-теоретические и медицинские аспекты. Тез. докл. Всесоюз. конф.-К., 1991.- С. 3-9.

72. Кирьянова Е.В, Шлепинка Т.Г, Мазаев В.Т. Гигиенические аспекты озонирования питьевой воды // Тез. докл. Всесоюзного научно-технического семинара «Обеззараживание питьевой воды», Нижний Новгород, 25-27 июля 1991г.-М.,1991.- С.2-3.

73. Климентьев И.Н., Филонов В.Н., Бабич И.В. Актуальный вопрос водоснабжения г. Одессы – вирусное загрязнение водоисточника и водоразводящей сети // Вода и здоровье-2001: Сб. науч. ст. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. - С.102-104.

74. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод // Изд-во литературы по строительству.- М.- 1971.-582с.

75. Козишкурт Е.В., Воронина Е.Г. Эпидемиология вирусного гепатита А в современных урбоэкологических комплексах // Мат-ли науково-практ. конф., присвяченої 100 річчю кафедри загальної гігієни Одеського ДМУ (1903-2003 рр.).- Одеса: Видавництво «Чорномор'я».-2003.-С. 195-198.

76. Кондратюк В.А., Гунько Л.М., Лотоцькі Т.В. Погляд на проблему прискороного нормування хімічних речовин у воді // Довкілля та здоров'я.-2001.-№ 1(32).-С.8-10.

77. Коорите А. К применению двуокиси хлора в процессе очистки природной воды // Ученые записки Тартуского госуниверситета.- Труды по химии.-1972.-Т.8.- С.58-61.

78. Корженяк И.Г., Ромашин О.П., Харитонов В.Н., Миркис В.И. Экологические аспекты использования хлора

и диоксида хлора при подготовке питьевой воды и очистке сточных вод // Хим. пром. -1997. - № 9. - С. 623-627.

79. Корженяк И.Г. Сравнительная оценка технологий получения диоксида хлора // Вод. и сан. техн. -2000.-№ 10.- С.5-7.

80. Корженяк И.Г., Ромашин О.П. Получение диоксида хлора для обеззараживания и очистки питьевых и сточных вод // Хим. пром.-1994.-№ 11.-С.28-33.

81. Корженяк И.Г., Ромашин О.П., Миркис В.И. Применение диоксида хлора в качестве дезинфицирующего средства для обработки воды // Вод. и сан. техника.-1997.-№ 10.-С.10-13.

82. Корчак Г.И., Ключко В.И., Саганевич Л.В. Качество воды и заболеваемость вирусным гепатитом А // Мат-ли науково-практичних конференцій Міжнародного водного форуму “АКВА УКРАЇНА-2003”. - Київ, 2003. – С.218-219.

83. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. - Часть 2. –М.: «Мир», 1969.- 494 с.

84. Красовский Г.Н., Жолдакова З.И., Егорова Н.А. Методические основы ускоренного гигиенического нормирования вредных веществ в воде // Проблемы пороговости в токсикологии. - М., 1979.- С.27-50.

85. Крятов И.А., Скворцов А.Ф., Комарова И.С. Гигиенические аспекты использования окислителей для очистки питьевой воды, содержащей нефть / В кн.: Гигиенические аспекты охраны окружающей среды.- М., 1978, вып. 6, с. 133-135.

86. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод.- Киев: Вища школа. – 1986.-367 с.

87. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды.- Киев: Наукова думка. - 1971.- 562 с.

88. Кульский Л.А., Калинийчук Е.М., Маляревский. Технологическая схема получения двуокиси хлора на

водопроводах / В сб. «Интенсификация и автоматизация процессов регулирования качества воды». Под. ред. В.М.Глушкова и Л.А.Кульского. - Киев: Инст. техн. инф., 1962.- С.173-179.

89. Кульский Л.А., Шевченко М.А., Калинийчук Л.М. Методы улучшения запаха и вкуса питьевой воды. – М., 1961.– 99 с.

90. Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды.- Киев: Наукова думка.-1991.-568 с.

91. Кумисбаева Ж.Н., Жаикбаев Н., Шкуратов И.Х. О роли ротавирусов в инфекционной патологии (обзор литературы) // Здравоохранение Казахстана.-1983.-№ 3.-С. 10-13.

92. Левентон О.Л. Хлорирование воды, содержащей органические вещества //Гигиена и санитария.-1980.- № 1.- С.52-53.

93. Лецких Е.С., Кравченко Г.А., Несытых А.В., Новоселов В.Я. Получение диоксида хлора – перспективного реагента для обеззараживания воды // Тез. докл. IV Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2000).-М.: Сибико Инт.- 2000.- С. 372-373.

94. Лопатин С.А., Нарыков В.И., Раевский К.К. и др. Современные проблемы водоснабжения мегаполисов и некоторые перспективные пути их решения // Гигиена и санитария. - 2004. - № 3. - С.33-35.

95. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.-448 с.

96. Лурье Ю.Ю. и др. Окисление фенола двуокисью хлора в природных и сточных водах // Водоснабжение и санитарная техника.-1973.-№ 4.-С.7-11.

97. Лысенко А.Я., Лавдовская М.В. СПИД – ассоциируемые инфекции и инвазии. - М., 1992. – 267 с.

98. Львов Д.К. Вирусные гепатиты // Вестник РАМН.-1996.- № 6.-С.25-30.

99. Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Беззубов А.А. и др. Гигиеническая оценка трансформации органических веществ в воде под действием озона // Тез. докл. IV Вещдунар. конгресса «Вода: экология, технология» (ЭКВАТЕК-2000), 30 мая – 2 июня 2000 г. – М.: Сибико ИНТ. – 2000. – С. 376 – 377.
100. Малышева А.Г. Неучтенная опасность воздействия химических веществ на здоровье человека // Гигиена и санитария.-2003.-№ 6.-С.34-36.
101. Мамонтова Л.М., Авдеев В.В., Марков А.В. Мониторинг микробных сообществ водных экосистем // Гигиена и санитария. - 2001. - № 2. - С.33-35.
102. Маляренко В.В., Гончарук В.В. Свободные радикалы, образующиеся при озонировании воды // Химия и технология воды. - 2002. - Т.24, № 1. -С. 3-21.
103. Марзеев А.Н. Коммунальная гигиена.- М.: Медгиз.- 1951.-620 с.
104. Меркурьева Р.В. Системная лабилизация мембран клеточных структур как биохимический критерий мембраноповреждающего действия факторов окружающей среды // Вопросы медицинской химии.-1982.-№ 2.-С.35-39.
105. Методические указания по гигиене хозяйственно-питьевого водоснабжения морских судов № 1975-79: М. – 35 с.
106. Методические указания по дезинфекции озонотом воды и систем водоснабжения судов № 4684-88: М. – 18 с.
107. Можяева Т.Е., Журков В.С., Сокольский В.В. и др. Суммарная мутагенная активность (СМА) питьевой воды и способы водоподготовки из поверхностных водисточников // Тез. докл. II Междунар. конгресса «Вода: экология, технология» (ЭКВАТЕК-1996).– М.: Сибико Инт.– 1996.– С. 510-511.
108. Мокиенко А.В. Гигиеническое обоснование способа автономной дезинфекции воды и систем водоснабжения

- озоном на морских судах: Дис... канд. мед. наук: 11.01.1990. – М., 1990. – 120 с.
109. Мокиенко А.В. Диоксид хлора: критический анализ некоторых публикаций // Вода і водоочисні технології.-2003.-№ 3(7).-С.68-71.
110. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Хлориты в питьевой воде (Обзор литературы и результатов собственных исследований) // Питьевая вода.-№ 6.-2004.-С.17-22.
111. Мокієнко А.В., Засипка Л.І., Бешко Н.І., Мельник Л.П. До питання про гігієнічну значущість контамінації води ооцистами криптоспоридій // Збірка тез доповідей наук.-практ.конф.“Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України”.- Київ, 2005 – С. 177-178.
112. Мороз А.Ф., Анциферова И.Г., Баскаков Н.В. Синегнойная инфекция. - М.: Медицина.- 1988.- 256 с.
113. Мусабаєв Е.І., Дусчанов Б.А., Хударганова Х.Р. Епідеміологічна характеристика захворюваності на вірусні гепатити у Хорезмській області // Інфекційні хвороби.-2002. - № 4.-С.35-38.
114. Національний план дій з гігієни довкілля на 2000-2005 роки. Схвалений Постановою Кабінету Міністрів України № 1556 від 13.10. 2000.
115. Недачин А.Е., Лаврова Д.В., Дмитриева Р.А., Доскина Т.В. Изучение циркуляции энтеровирусов в воде различного типа // Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.- С.786.
116. Некрасова Л.С., Горбань Є.М. Стан і перспективи розвитку наукових досліджень у галузі боротьби з інфекційними хворобами в Україні // Інфекційні хвороби.-1997.-№ 4.-С.5-9.

117. Немцева Н.В., Бухарин О.В. Микробиологические критерии оценки качества питьевой воды // Гигиена и санитария. - 2003. - № 3. - С.9-11.
118. Неницеску К. Общая химия.-М.: “Мир”-1968.-815 с.
119. Новиков Ю.В., Ноаров Ю.А. О значении тригалометанов в питьевой воде // Гигиена и санитария. - 1984. - № 4. - С.51-55.
120. Новиков Ю.В., Тулакин А.В., Цыплакова Н.В., Сайфутдинов М.М. Эколого-гигиенические проблемы безопасности питьевого водоснабжения // Вестник РАМН.-2002.-№ 3.-С.34-38.
121. Новосильцев Г.И., Сергиев В.П., Романенко Н.А.и др. Оценка загрязненности воды водоисточников цистами и ооцистами кишечных патогенных простейших. // Тез. докл. IV Междунар. конгресса “Вода: экология и техноло-гия” (ЭКВАТЭК-2000).-М.:Сибико Инт.- 2000.- С. 764-765.
122. О государственной политике по предупреждения распространения в России вирусных гепатитов // Военно-медицинский журнал.-2001.-№ 5.-С.46-51.
123. Онищенко Г.Г. Критерии опасности загрязнения окружающей среды//Гигиена и санитария.-2003.-№ 6.-С.3-4.
124. Онищенко Г.Г. Санитарно-эпидемиологическая обстановка в Байкальском регионе и ее влияние на здоровье населения // Гигиена и санитария.-2005.-№ 1.-С.3-5.
125. Онищенко Г.Г. Основные задачи по обеспечению санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации//Вестник РАМН.-2002.-№ 11.-С.28-38.
126. Онищенко Г.Г. Устойчивое обеспечение питьевой водой населения России для профилактики заболеваемости инфекционными и неинфекционными заболеваниями// Гигиена и санитария.-2003.-№ 2.-С.3-6.
127. Онищенко Г.Г. О заболеваемости инфекционными гепатитами в Российской Федерации и медико-социальных

мерах по предупреждению их распространения среди населения // Вестник РАМН.-2001.- № 8.-С.31-34.

128. Орлов В.А. Озонирование воды.-М.: Стройиздат, 1984.-84 с.

129. Орлов С.В. Опыт внедрения технологии обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в системе централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Нижнего Тагила // Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.- С.514-515.

130. Павлинова И.И., Минц О.Д., Мышковский А.С. Использование диоксида хлора для обеззараживания вод // Сб. докл.Междунар.конгресса «Экология, технология, экономика, водоснабжение, канализация» (ЭТЭВК-2001). – Ялта-Харьков, 2001. – С. 56-59.

131. Пак З.П., Лобачева Г.В. Токсикологическая значимость окислителей в загрязнении питьевой воды // Химия и технология воды.- 1986.-Т.8, № 3.-С.59-64.

132. Пантелют Г.С., Слепцов Г.В., Лисогор Е.С., Рубчевский В.Н. Внедрение технологии бессточного замкнутого оборотного водоснабжения ОАО «Запорожжокс» //Вод. и сан. техн. - 2000.- № 12. - С.13-14.

133. Петраков І.Ю. Дотримання вимог санітарного законодавства у забезпеченні населення держави доброякісної питною водою // Матер. наук.-практ. сем. “Актуальні питання якості води в Україні.- Київ, 2004.- С. 4-13.

134. Петренко Н.Ф, Мокиенко А.В., Созинова Е.К. Диоксид хлора: гигиеническое обоснование внедрения в технологии водоподготовки // Мат.-ли ХІУ з'їзду гігієністів України „Гігієнічна наука та практика на рубежі століть”.- Дніпропетровськ, 2004 .- С. 177-119.

135. Петренко Н.Ф, Мокиенко А.В., Шутько М.В., Винницкая Е.Л. Перспективы внедрения диоксида хлора для обеззараживания воды в системах хозяйственно-

питьєвого водоснабження населених пунктів України // Мат.-ли. наук.-практ. конференцій Міжнар. водного форуму “АКВА УКРАЇНА-2003”. - Київ, 2003. – С.165-166.

136. Петренко Н.Ф. Гігієнічна оцінка застосування діоксиду хлору для знезаражування води із підземних джерел //Актуальні проблеми сучасної медицини.-2002.- Т.2, вип. 1.-С.62-64.

137. Петренко Н.Ф. Влияние некоторых соединений на эффективность обеззараживания воды диоксидом хлора // Сб. науч. ст. «Экология, экономика, рынок». - Одесса: ОЦНТЭИ, 1999.- С.98-101.

138. Петренко Н.Ф. Гигиеническая оценка обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в портах // Вісник морської медицини.-2001.-№ 1(13).-С. 92-97.

139. Петренко Н.Ф. Гігієнічна оцінка застосування діоксиду хлору для знезаражування води із поверхневих джерел // Вісник морської медицини.- 2002.- № 1(17).-С. 84-90.

140. Петренко Н.Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки. – Дис. ... канд. біол. наук. - 14.02.01 – гігієна (біологічні науки).- Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеєва АМН України, Київ, 2002. –164 с.

141. Петренко Н.Ф. К обоснованию применения диоксида хлора в системах водоснабжения и водоотведения объектов транспорта // Мат-лы Междунар. науч.-практ. конф. государств – членов СНГ “Государ-ственный санитарно-эпидемиологический надзор на транс-порте”. – 2002.- С. 243-247.

142. Петренко Н.Ф. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора для обработки воды из поверхностного водоемисточника г.Алушта // Гигиена населенных мест.-2001.-Вып.38, Т.1.-С.211-216.

143. Петренко Н.Ф. Способ дезинфекции активированного угля Декларационный патент на винахид. – 54905А. – С02F1/72. – 17.03.2003. – Бюл. № 3.
144. 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.
145. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Шутько М.В., Винницкая Е.Л. Внедрение диоксида хлора для обеззараживания воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения городов Украины //В сб. мат-лов Междунар. конгресса и технической выставки «ЭТЭВК-2005».-С.162-167.
146. Петренко Н.Ф., Войтенко А.М. Діоксид хлору як засіб оптимізації питної водопідготовки // Вода і водочисні технології.-2004.-№ 1(9).-С.38-43.
147. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. К обоснованию применения диоксида хлора для обеззараживания бытовых сточных вод // Довкілля та здоров'я.-2004.-№ 1.-С.14-17.
148. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Перспективы внедрения диоксида хлора как окислителя и дезинфектанта в некоторых отраслях промышленности Украины // Мат-ли наук.-практ. конф., присвяч. 100-річчю кафедри загальної гігієни Одеського ДМУ (1903-2003 рр.).-Одеса: вид-во «Чорномор'я».-2003.-С. 195-198.
149. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Винницкая Е.Л., Лагода О.В. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора в системе централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Кременчуг // Гигиена населенных мест.-2004.-Вып.43.-С.89-97.
150. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Шутько М.В. К вопросу о возможности применения диоксида хлора для дезинфекции локальных систем водоснабжения и техноло-

гического оборудования // Гигиена населенных мест.-2003.- Вып.41.-С.92-95.

151. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф. Аспекты применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки (презентация монографии) // В сб. мат-лов междунар. конгресса и технической выставки «ЭТЭВК-2005».- С.154-161.

152. Петренко Н.Ф., Мокієнко А.В., Котлик Л.С. та ін. Санітарно-вірусологічна оцінка води, що знезаражена діоксидом хлору // Мат-ли науково-практ. конф., присвяченої 100 річчю кафедри загальної гігієни Одеського ДМУ (1903-2003 рр.).- Одеса: вид-во «Чорномор'я».-2003.-С. 95-101.

153. Петренко Н.Ф. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора для обработки воды в системе централизованного хозяйственно-питьевого назначения г.Желтые Воды// Гигиена населенных мест.-2003.-Вып.42.-С.92-95.

154. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора как альтернативный дезинфектант в водоподготовке //Мат-ли наук.-практ.конф.ІІ Міжнар. водного форуму “АКВА УКРАЇНА-2004”, К.:СПД Коляда О.П.-2004.-С.181-182.

155. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: обобщение мирового и отечественного опыта применения // Тез. докл. VI-го междунар.конгресса “Вода: экология и технология”(ЭКВАТЭК-2004).-М.: Сибико Инт.- 2004.-С.461-462.

156. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. К анализу мирового и отечественного опыта применения диоксида хлора // Гигиена населенных мест.-2004.-Вып.44.-С.84-90.

157. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Бадюк Н.С. Обеззараживание воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Севастополя диоксидом хлора.

Перспективы внедрения // Гигиена населенных мест.-2005.- Вып.46.-С.75-82.

158. Писько Г.Т., Толстопятова Г.В., Белянина Т.В. и др. Обоснование предельно допустимой концентрации хлорита натрия в воде водоемов // Гигиена и санитария.-1980.-№ 4.- С.6-8.

159. Пейчев Т., Семов Б. Механизъм на образуване на манганози отложения във водопроводните мрежи и съоръжения. // Тр. водоснабж., канализ. и сан. техн..- 1983.- 16, № 1.- 45-53.

160. Полинг Л. Общая химия.-М.: “Мир”-1964.-584 с.

161. Порядок впровадження ДСанПіНу «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». МВК 2.2.4.4.-99.

162. Потапченко Н.Г., Савлук О.О., Горчев В.Ф., Косинова В.Н. Обеззараживающее действие озона в воде на *Escherichia Coli* 1257 // Химия и технология воды.-1997.- Т.19.-№ 3.-С.315-320.

163. 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.

164. Про внесення змін до Закону України “Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення” № 3037-111 від 07.02.2002.

165. Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д. Гигиенические аспекты применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении // Химия и технология воды. - 1997.-Т.19, № 3.-С.275-288.

166. Прокопов В.О., Чичковська Г.В., Бардик Ю.В., Зоріна О.В. Моніторинг питної води України щодо вмісту у ній хлороформу // Гігієни населених місць.- 2003.-Вып.42.- С.80-85.

167. Прокопов В.А., Высоцкий С.П., Требелев В.В., Трубицин А.Н. О влиянии качества питьевой воды на здоровье человека //Мат-лы Междунар. науч.-практ. конф. «Вода и здоровье». -Одесса:«Астропринт».-1998.- С. 29-34.
168. Прокопов В.О., Бардик Ю.В., Поліщук О.М. Трихлоретилен: утворення, вміст та поведінка у питній хлорованій воді // Гигиена населенных мест. - Киев, 2003.- Вып. 41.-С. 75-81.
169. Прокопов В.О., Чичковська Г.В., Поліщук О.М. та ін. Особливості утворення хлороформу та трихлоретилену при обробці води поверхневих джерел гіпохлоритом натрію // Гигиена населенных мест. - Киев, 2004.- Вып. 44.-С. 71-75.
170. Псахис Б.И. Диоксид хлора в водоподготовке: за и против // Информационный бюллетень АВТ - Вып. 5. – Одеса: Ветаком, 2003. – С. 65-78.
171. Псахис Б.И., Псахис И.Б. Применение диоксида хлора в обработке воды // Вісник ОДАБА - Вип.11. – Одеса: Астропринт, 2003. – С.184-189.
172. Разумовский С.Д. Озон в процессах восстановления качества воды // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева.-1990.-Т.35, № 1.-С.77-88.
173. Рахманин Ю.А., Новиков С.М., Румянцев Г.И. Методологические проблемы оценки угроз здоровью человека факторов окружающей среды // Гигиена и санитария.-2003.-№ 6.-С.5-10.
174. Рахманин Ю.А., Штанников Е.В., Ильин И.Е. и др. Изучение опасности галогенизированных органических соединений, образующихся в процессе хлорирования воды // Гигиена и санитария. - 1985. - № 3. - С.4-7.
175. Рахманин Ю.А., Стрикаленко Т.В., Мокиенко А.В., Стоянова Н.В. Применение озона для дезинфекции систем водоснабжения, инфицированных синегнойной палочкой // Гигиена и санитария.-1990.-№ 11.-С.32-33.

176. Романенко Н. А., Падченко И. К., Чебышев Н. В. Санитарная паразитология: руководство для врачей. - М., 2000.
177. Романенко Н.А. Новосильцев Г.И. Санитарно-паразитологические показатели качества питьевой воды // Стандарты и качество. - 1995. - № 11. -С.33-36.
178. Романенко Н.А., Сергиев В.П., Рахманин Ю.А. О необходимости включения ооцист криптоспоридий в число показателей эпидемической безопасности питьевой воды // Гигиена и санитария.- 2001.-№ 1.-С.18-19.
179. Романенко Н.А. Гигиенические вопросы профилактики паразитарных болезней // Гигиена и санитария. - 2003- № 3- С. 16-18.
180. Романенко Н.А. Роль воды в передаче возбудителей кишечных паразитарных инфекций // Сб. матер. V Межд. конф. «Вода и напитки».- Москва, 2005.- С. 34-36.
181. Руководство по гигиене водоснабжения / Под ред. С.Н.Черкинского. - М.: Медицина, 1975. - 328 с.
182. Руководство по контролю качества питьевой воды // 2-е изд. – Том 1. Рекомендации.- Женева: Изд-во ВОЗ, 1994. – 258 с.
183. Русанова Н.А. Подготовка питьевой воды с учетом микробиологических и паразитологических показателей // Ж.НИИ КВОВ.- 1997. - С.13-14.
184. Рыжова И.Н. Гигиеническая оценка потенциальной опасности загрязнения питьевой воды централизованных водопроводов высокоприоритетными галогенсодержащими соединениями. Автореферат дис. канд. мед. наук.- М.,1986.- 18 с.
185. Санитарные правила для предприятий винодельческой промышленности. Утв. Зам. Главного госсанврача СССР 10.07.1972.

186. Санитарные правила для предприятий пивоваренной и безалкогольной промышленности № 3244-85 от 09.04.1985 г.
187. Санитарные правила для предприятий по изготовлению мороженого. Утв. Зам. Гл. госсанврача СССР 15.06.1971 г.
188. Санитарные правила для предприятий по обработке и розливу питьевых минеральных вод № 4416-87 от 30.07.87 г.
189. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630-88.-М.: МЗ СССР.- 1988.-69 с.
190. Санітарно-епідеміологічна ситуація у водопостачанні // Вода і водоочисні технології.-2001.-№ 1.-С.10-15.
191. СанПиН № 4631-88. Санитарные правила и нормы охраны прибрежных вод морей от загрязнения в местах водопользования населения. Утверждены Заместителем министра здравоохранения СССР, Главным санитарным врачом СССР Приказом от 06.07.1988 г. (№ 4631-88).
192. СанПиН 2.1.4.559-96 “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества”. - М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996.- 111 с.
193. СанПиН 2.1.4.027-95 Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов хозяйственно-питьевого назначения.
194. СанПиН № 01.2.002.-93 Гігієнічна оцінка водоочисних пристроїв, призначених для застосування в практиці питного водопостачання.- К.: МОЗ України, 1993.- 18 с.
195. Сегельман А.Л. Использование двуокиси хлора на Томском водопроводе с целью устранения хлорфенольного запаха // Гигиена и санитария .-1954.-№ 10.-С.46-47.

196. Семенова А.А. Бактерицидное действие свободного и связанного хлора применительно к требованиям ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» // Гигиена и санитария. - 1977. - № 1. - С.15-18.
197. Сергевнин В.И., Кудреватых Е.В., Сармометов Е.В. и др. Оценка контаминации водных объектов кишечными вирусами в сопоставлении с динамикой заболеваемости населения // Гигиена и санитария.- 2003.-№ 1 .-С. 15 -17.
198. Скворцов А.Ф. Сравнительная гигиеническая оценка сильных окислителей, предлагаемых для глубокой очистки питьевых вод от некоторых химических веществ /В кн. Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. М., 1978, вып. 6, с. 135.
199. Скворцов А.Ф. и др. К вопросу о гигиенической оценке озона в питьевой воде / В кн. Гигиенические аспекты охраны окружающей среды.-М.,1978.-Вып.6.-С.130-132.
200. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды.-1991.- Т.13, №11.-С.1013-1022.
201. Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования // Химия и технология воды.- 1990.- Т. 12, № 4.-С.1013-1022.
202. Слипченко В.А., Слипченко А.В. Исследование альтернативных методов хлорирования воды. Диоксид хлора // Вода і водоочисні технології. – 2004.- № 4(12).- С. 31-60.
203. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды.- Л.: "Химия", 1982.- 168 с.
204. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
205. Солонина О.М. Епідеміологія та профілактика гепатиту А на сучасному етапі // Інфекційні хвороби.-2001.- № 1.-С.51-54.

206. Соколова Н.Ф. Троицкий И.И., Шульцова Н.К. Эффективность двуокиси хлора как дезинфектанта в отношении спорообразующих бактерий в воде // Тр. Центр. науч.-иссл. дез. инст.-1969.-№ 20.-С.179-186.
207. Стерилизація питъевых водъ помощью озона. Способ общества «Sanudor». Доклад гг. Ogier и Vonrap.-1906.
208. Стерилизація питьевой воды. Доклад С.Л.Рашковича на IV съезде русских зодчих.-СПб.-1911.
209. Стшалка К. Перспективные информационные технологии и проблемы управления рисками на пороге нового тысячелетия: Мат-лы докл. Междунар. экологического симпозиума в рамках научных чтений "Белые ночи-2000". В 2т.- СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2000. - Т.1, ч.1. - С.368-372.
210. Сыркина И. Г., Ульяновкина Г. С., Абрамова В. И. Дезинфицирующие средства // Обз. инф. НИИ техн.-экон. исслед. Хим.пром-сть. Серия хлор.пром-сть.-М.,1986.-88 с.
211. Съериковъ Г.А. Къ вопросу объ обезвреживаніи и стерилизаціи воды металлами.-Дис. на степень доктора медицины.-С.-Петербургъ, Тип. Гл. упр. уделов.-1908.-65с.
212. Трахтман Н.Н. Двуокись хлора в дезинфекции воды. // Гигиена и санитария. - 1946. - № 10. - С.10-13.
213. Трахтман Н.Н. Окислительно-восстановительные потенциалы и бактерицидное действие хлора и хлор-содержащих соединений // Гигиена и санитария.-1949. - № 2.-С.13-19.
214. Тулакин А.В., Новиков Ю.В. Современные гигиенические проблемы надежности транспортировки питьевой воды// Тез. докл. IV междунар. конгресса "Вода: экология и технология" (ЭКВАТЭК-2000)/- М.: Сибико Инт., 2000. - С.777-778.
215. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. М: СЭВ.-1987 г.

216. Ухудшение качества питьевой воды / Экспресс-информация.- Серия “Водоснабжение и канализация”. И-т экономики жилищно-коммунального хозяйства АКХ им. К.Д. Памфилова // 1990.- Выпуск 10 (23).- 5 с.
217. Фальковская Л.Н. Водоснабжение в США (обзор) // Водоснабжение. Научные труды.- АКХ им. К.Д. Памфилова. – М., Л. – 1963. – С. 158-165.
218. Флис И.Е. О некоторых свойствах и способах получения двуокиси хлора и хлоритов в связи с их практическим применением // Журнал прикладной химии.- 1956.-Т.29, № 5.-С. 633-645.
219. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / 2-е изд., перераб. и дополн.- М.: “Протектор”, 1995.- 624 с.
220. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник.- М.:Изд-во “Протектор”, 2000.- 848 с.
221. Фридлянд С. А., Каган Г. З. Экспериментальные данные к обоснованию остаточных концентраций диоксида хлора в воде // Гигиена и санитария.- 1971.- № 11.-С.18-21.
222. Эглите М.Э. К вопросу о гигиенической оценке атмосферного озона // Гигиена и санитария. - 1968. - № 1. - С.17-22.
223. Эльпинер Л.И., Васильев В.С. Проблемы питьевого водоснабжения в США.-М.: Наука, 1983.-168 с.
224. Эрисманъ Ф. Краткій учебникъ по гигиене. - М.- 1896.-234 с.
225. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л.Кнунянц/ М.:“Советская энциклопедия”.-1983 г.-792 с.
226. Хлопинъ В.Ф., Добровольскій К.Э. Обеззараживаніе питьевой воды посредством озона въ примененіи къ

улучшенію водоснабженія С-Петербурга.-СпБ: Тип. М-ва внутренних дел.-1907.- 44 с.

227. Храменков С.В., Малышев Б.В. Результаты испытаний обеззараживания воды р. Москвы диоксидом хлора // Водоснабжение и санитарная техника.-2000.- № 10.- С.2-4.

228. Чайка Н. А., Бейер Т. В. Криптоспоридиоз и СПИД.- Л., 1990. -219 с.

229. Чеканов А.В., Панасенко О.М., Осипов А.Н. и др. Взаимодействие гипохлорита с гидропероксидом жирной кислоты приводит к образованию свободных радикалов // Биофизика.-2005.-Т. 50, вып. 1.- С. 13-19.

230. Черкинский С.Н., Трахтман Н.Н. Обеззараживание питьевой воды. - М.: Медгиз, 1962. – 276 с.

231. Черкинский С.Н., Рябченко В.А., Русанова Н.А. О контроле эффективности обеззараживания питьевой воды по остаточному хлору применительно к ГОСТ 2874-73 // Гигиена и санитария. - 1978. - № 8. - С.16-19.

232. Черкинский С.Н. Санитарно-показательное значение кишечной палочки при различных условиях обеззараживания воды в отношении энтеровирусов // Гигиена и санитария. - 1971. - № 3. - С.7-10.

233. Чернышев А.С., Штуцер В.В., Семенова П.Г. Хлориты, их получение, применение и свойства // Успехи химии.- 1956.-Т.25, № 1.-С. 90-104.

234. Шевелев Ф.А., Орлов Г.А. Водоснабжение больших городов зарубежных стран.-М.:Стройиздат, 1978.- 351 с.

235. Шевченко М.А. Перспективы использования окислителей в технологии обработки воды // Химия и технология воды.-1980.- Т.2, № 5.- С.440-449.

236. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды.-Киев: Наукова думка.-1973.- 150 с.

237. Шевченко М.А., Калинийчук Е.М., Барановская А.Н. Обработка двуокисью хлора природной воды, загрязненной фенолами // Украинский химический журнал.-1963.-Т.29, № 12.-С.1332-1336.
238. Шевченко М.А., Калинийчук Е.М., Власова Л.П. Оценка хлора и его двуокиси для обработки природной воды, загрязненной фенолами // Украинский химический журнал.-1966.-Т.XXXII, № 11.-С.1235-1238.
239. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки.- Киев: Наук. думка, 1979.-177 с.
240. Штанников Е.В., Подземельников Е.В., Степанова Н.Ю. Гигиеническое изучение трансформации ядохимикатов в процессе хлорирования воды // Гигиена и санитария.-1978.-№ 7.-С.18-21.
241. Штанников Е. В., Морозов Я. М. Обеззараживание воды двуокисью хлора // Гигиена и санитария.- 1978.- № 6-С. 23-26.
242. 6 Internationale DLG Weltmarkt für Molkerei- und Getränketechnik in Frankfurt. -Braindustrie.- 1984.- 69, № 20.- 1519-1520, 1522, 1524.
243. Abdel Rabam Ch.S. The presence of Trihalomethanes in soft drink // J. Appl. Toxicol. – 1982. - № 2/3. - С.165-166.
244. Abdel-Rahman M.S., Couri D. H., Bull R.J. Kinetics of ClO₂ and Effects of ClO₂- and ClO₃- in Drinking Water on Blood Glutathione and Hemolysis in Rat and Chicken // Jour. Envir. Pathol. Toxicol.- 1980.-№ 3.- P. 431-440.
245. Abdel-Rahman M.S., Couri D. H., Bull R.J. Toxicity of Chlorine Dioxide .in Drinking Water // Jour. Amer. College of Toxicol.- 1984.- № 3.-P.-277-290.
246. Abdel-Rahman M.S., Couri D. H., Jones J.D. Chlorine dioxide metabolism in the rat // Jour. Envir. Pathol. Toxicol.- 1980.-№ 3.- P. 421-430.

247. Adams B. L., Bates T. C., Oliver J. D. Survival of *Helicobacter pylori* in a Natural Freshwater Environment // Applied and Environmental Microbiology.-2003.-V.69, №.12.- P. 7462-7466.
248. Advantages of chlorine dioxide for water // Filtr. and Separ. - 1990. - 27, № 6. - C. 386.
249. Agbabica F., Herteman P., Jaret J.C. et al. Study of indigenous virus removal at different stages in a drinking water plant treating river water // Water. Sci. Technol.- 1985.- Vol. 17, № 10.- P.211-218.
250. Aieta E. M., Berg J. D., Roberts P. V., Cooper R. C. / Comparison of chlorine and chlorine dioxide in wastewater disinfection // J. Wat. Pollut. Control Fed..-1980.-№ 52.-P. 810-822.
251. Aieta E., Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. // J.AWWA. - 1986. – V. 78, №.6. - P.62-72.
252. Aieta E.M. et al. Dose-Response Comparisons for Chlorine and Chlorine Dioxide in Disinfection of Wastewater // Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.- 1980.- V. 3.- P.311-320.
253. Aieta E.M., Roberts P.V. Disinfection with Chlorine and Chlorine Dioxide // Jour. Environ. Engrg. Div.-ASCE.- 1983.- №10.-P.783-790.
254. 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.
255. Aggazzoti G., Fantuzzi G., Tartoni P.L., Predieri G. Plasma Chloroform concentrations in swimmers using indoor swimming pools // Arch. Environ. Health.-1990.-V.45, № 3.- P.175-179.
256. Akin E.W., Hoff J.C., Lippy E.C. Waterborne Outbreak Control: Which Disinfectant? // Environ. Health Perspectives.- 1982.-V.46, № 7.- P. 134-140.

257. Akin E.W., Benton W.H., Hill W. F. Enteric Viruses in Ground and Surface Waters: A Review of Their Occurrence and Survival. // Proc. Thirteenth Water Quality Conf., Univ, of Ill. - 1971.
258. Alitchkow D. Simulation of chlorine residual concentration in drinking water distribution system // Water supply and water quality.- IY Int. Conf.- Krakow, 2000.-P.55-60.
259. Alvarez M.E., O'Brien R.T. Mechanisms of Inactivation of Poliovirus by Chlorine Dioxide and Iodine // Appl. environ. microbiol.- 1982.-V. 44, № 5.- P. 1064-1071.
260. 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.
261. An Evaluation of Alternative Oxidant and Disinfectant Treatment Strategies for Controlling Trihalomethane Formation in Drinking Water. USEPA Coop. Agreement CR811108 (Sept. 1983).
262. Anderson A.C. et al. A Brief Review of the Current Status of Alternatives to Chlorine Disinfection of Water// Amer. Jour. Public Health.- 1982.-V.72, № 11.-P.1290-1296.
263. Anesio A. M., Hollas C., Granéli W., Laybourn-Parry J. Influence of Humic Substances on Bacterial and Viral Dynamics in Freshwaters // Applied and Environmental Microbiology.- 2004.-V.70, №.8.-P. 4848-4854.
264. Angus K.W., Sherwood D., Hutchinson G., Campbell I. Evaluation of the effect of 2-aldehyde-based disinfectants on the infectivity of faecal cryptosporidia for mice // Res. Vet. Sci.- 1982.-№ 33.-P.379-381.
265. Aston H.N. Chlorine Dioxide Use in Plants on the Niagara Border // J.AWWA. - 1947. - V. 39, № 7. - P. 687-690.
266. Augenstein H.W. Use of Chlorine Dioxide to Disinfect Water Supplies//J.AWWA.- 1974.-V. 66, № 123. - P. 716-717.

267. Avery B.K., Lemly A. Cryptosporidium: A Waterborne Pathogen. - 1998.- P.1-6.
268. Backlund P., Kronberg L., Tikkanen L. Formation of Ames mutagenicity and the strong bacterial mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon and other halogenated compounds during disinfection of humic water // Chemosphere.-1988.-N 17.-P. 1329.
269. Backlund P., Kronberg L., Pensar G., Tikkanen L. Mutagenic activity in humic water and alum flocculated humic water treated with alternative disinfectants // Sci. Total Environ.-1985.-№ 47.- P. 257-264.
270. Bagdusary'yan G. A. Investigation of Riverwater for Enteroviruses // Hyg. and San.- 1968.-N10.- P. 33-40.
271. Baylis J.R. Bacterial aftergrowth in Water Distribution System // Water Works Sewerage.-1930.-N10.-P.335-341.
272. Baker K.H., Hegarty J.P., Redmond B. et al. Effect of Oxidizing Disinfectants (Chlorine, Monochloramine, and Ozone) on Helicobacter pylori // Applied and Environmental Microbiology.-2002.-V.68, №2.-P. 981-984.
273. Bell J. B., Smith D. W. Wastewater disinfection: evaluation of significant factors // Environ. Technol. Lett.-1982.- 3, № 7- 319-328.
274. Ben Amor H., de Laat J., Doré M. Mode d'action du bioxyde de chlore sur quelques composés organiques azotés en milieu aqueux dilué // Environ. Technol. Lett.- 1985.- 6, № 11.- 489-504.
275. Bellamy W., Carlson K., Pier D. et al. Determining Disinfection Needs // J.AWWA.-2000.- V.5. - P.44-52.
276. Bellar T.A., Lichtenberg J.J., Kroner R.C. The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters // J. AWWA.-1974.-V.66, № 12.-P.703-706.
277. Beltran F. J., Encinar J. M., Garcia-Araya J. F., Montero T. Oxidation in water of styrene and methylstyrenes with

chlorine dioxide // An. quim./Real soc. esp. quim.-1992. - 88, № 1. - 54-61.

278. Beltran F.J., Gonzalez M., Garcia-Araya J. F. Formacion de THMs en la cloracion de sustancias humicas. Efectos del ozono y del dióxido de cloro // Ing. Quim. (Esp.). - 1991. - 23, № 262. - 217-223.

279. Ben Amor H., De Laat J., Dore M. Mode of action of chlorine dioxide on organic compounds in an aqueous medium. Chlorine dioxide consumption and reaction on phenolic compounds // Wat. Res.- 1984.-V. 18, № 12.- P.1545-1560.

280. Benarde M.A., Israel B. M., Olivieri V. P., Granstrom M. L. Efficiency of Chlorine Dioxide as a Bactericide // Appl. environ. microbiol.-1965.-V. 13, N 5.- P. 776-780.

281. Benarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P. Chlorine Dioxide Disinfection Temperature Effects // Appl. environ. microbiol.- 1967.-V.15, N1.-P.159-165.

282. Benarde M.A., Snow W. B., Olivieri V. P., Davidson B. Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide // Appl. environ. microbiol.- 1967.-V. 15, N 2.- P. 257-265 256

283. BenHei F.J., Beltran-Heredia J., Gonzalez T., Lara P. Oxidation of Fenuron by chlorine dioxide // J. Environ. Sci. and Health. A.- 1992.- 27, № 3.-643-662.

284. Bercz J.P., Jones L., Garner L. et al. Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the nonhuman primate // Environ. Health Perspect.- 1982.- № 46.- 47-55.

285. Berg J.D., Aieta E.M., Roberts P.V. Effectiveness of Chlorine Dioxide as a Wastewater Disinfectant // Progress in Wastewater Technology.- EPA 600/9-79-018.-Cincinnati, Ohio.-1979.

286. Berg J. D., Hoff J. C., Roberts P. V., Martin A. Resistance of bacterial subpopulations to disinfection by chlorine dioxide//J. AWWA. - 1988. – V.80, № 9.- C. 115-119.

287. Berg J. D., Matin A. , Roberts P.V. Effect of Antecedent Growth Conditions on Sensitivity of Escherichia coli to Chlorine Dioxide // *Appl. environ. microbiol.*- 1982.-V. 44, N 4.- P. 814-819.
288. Berg J.D. et al. Effect of Chlorine Dioxide on Selected Membrane Functions in E. coli // *Jour. Appl. Bacteriol.* -1986.- V.47, N 3.-P.234-245.
289. Berg J.D. et al. Significance of Subpopulations of Legionella pneumophila and E. coli Resistant to Disinfection by Chlorine Dioxide// *J.AWWA.*-1985.-V. 77, N.5.-P.261-270.
290. Berg J.D., Aieta, E.M., Roberts P.V. Comparison of Viral and Bacterial Indicators of Disinfection in Wastewater with Chlorine Dioxide // *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.*- 1980.- V. 3.- P.145-151.
291. Berg J.D., Matin A., Roberts P.V. Disinfection Resistance of Legionella pneumophila E. coli Grown in Continuous and Batch Culture// *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.*- 1985.- V. 5.- P.123-132.
292. Berg J.D., Matin A., Roberts P.V. Growth of Legionella pneumophila in Continuous Culture and its Sensitivity to Chlorine Dioxide//*Amer. Soc. for Microbiol.*- Washington, D.C.-1984.-15 p.
293. Bergeon Th., Cleret D., Zagoury J. et al. Post-desinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore. Qualite de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation // *Eau. ind. nuisances.* – 1997.- N 158.- P.82-89.
294. Berman, D., Hoff J. Inactivation of simian rotavirus SA-11 by chlorine, chlorine dioxide and monochloramine // *Appl. environ. microbiol.*- 1984.- V. 48, № 4.- P. 317-323.
295. Berndt H., Linneweh H.J. Comparative Quantitative Studies on the Bactericidal Activity of Chlorine Dioxide and Chlorine // *Arch. Hyg. Bakteriol.*- 1969.- № 41.-P.153159. - *Chemical Abstracts.*- 1969.- № 71.- 1952E.

296. Big savings through improved chlorine dioxide analysis // *Pulp and Pap. Int.* - 1995 .- 37, № 6 .- P. 112 .
297. Bilozor S. Stan prac ba-dawczych nad zagadnieniem trojhalometanow w Polsce // *Biul. Inst. gosp. przestrz. i komun.*- 1987.- 13, № 11-12.-P. 34-38.
298. Biodynamics Inc. A subchronic (3 month) oral toxicity study in the dog via gavage administration with sodium chlorite.- Report no. 86-3114.- Prepared for sodium chlorate task force.- Oklahoma City, OK., East Millstone, NJ.- Biodynamics Inc.- 1987.
299. Biodynamics Inc. A subchronic (3 month) oral toxicity study in the rat via gavage administration with sodium chlorite.- Report no. 86-3112.- Prepared for sodium chlorate task force.- Oklahoma City, OK., East Millstone, NJ.- Biodynamics Inc.- 1987.
300. Bouteleux C., Saby S., Tozza D., et al. Escherichia coli Behavior in the Presence of Organic Matter Released by Algae Exposed to Water Treatment Chemicals // *Applied and Environmental Microbiology.*-2005.-V.71, № 2.-P. 734-740.
301. Bourbigot M.M., Hascoet M.C., Levi Y. et all. Role of ozone and granular activated carbon in the removal of mutagenic compounds // *Environ. Health Perspect.* -1986.- № 69.-P.159-163.
302. Bourbigot M.M. Dodin., Lherition R. La flore bacterienne dans un reseau de distribution // *Wat.res.*-1984.- V.18., № 5.-P.585-591.
303. Bowman F.G., Borzeleca J.F., Munson A.E. The toxicity of some halomethanes in mice // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* - 1978.- V.44, N 1.-P.213-215.
304. Brauch H.-J., Baldauf G., Sontheimer H. Untersuchungen zur Bildung chlorjrganischer Verbindungen bei der Chlordioxidbehandlung huminsaurehaltiger Wasser // *Vom Wasser.*- 1981.- B. 56.- S.25-34.

305. Brigano F. A. O., Scarpino P.V., Cronier S., Zinh M.L. Effects of particulates on inactivation of enteroviruses in water by chlorine dioxide, In A.D. Venosa (ed.), Progress in wastewater disinfection technology. Environmental Protection Agency publication no. EPA-600/9-79-018. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.-1979.-P. 86-92.
306. Bryden A. S., Davies H.A., Hudley R.C., Flewett T.H. Rotavirus enteritis in the West Midlands during 1974 // *Lancet*.- 1975.- № 3.-P.241-243.
307. Bukhari Z., McCuin R. M. Immunomagnetic Separation of *Cryptosporidium parvum* from Source Water Samples of Various Turbidities // *Appl. environ. microbiol.*- 1998. - V.64, № 11. - P.4495-4499.
308. Bull R.J. Health effects of drinking water disinfectants and disinfectant by-products// *Environ. Sci. and Technol.*-1982.-16, № 10.- 554-559.
309. Bull R. J. Toxicological problems associated with alternative methods of disinfection // *J. AWWA*.- 1982.- V.74, N 12.- P.642-643.
310. Bull R.J. Key Health Issues With Alternate Disinfectants // *Proc. Intern. Symp. "Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues"*.- 1998.-P. 27-44.
311. Cabanes P.-A., Wallet F., Pringuez E., Pernin P. Assessing the Risk of Primary Amoebic Meningoencephalitis from Swimming in the Presence of Environmental *Naegleria fowleri* // *Applied and Environmental Microbiology*.-2001.- V.67, N.7.-P. 2927-2931.
312. Cacciò S. M., Giacomo M. D., Aulicino F. A., Pozio E. *Giardia* Cysts in Wastewater Treatment Plants in Italy // *Applied and Environmental Microbiology*.-2003.- V.69, N.6.-P. 3393-3398.
313. Camichal H.G., Winder C., Borges S.H. et al. The health implications of water treatment with ozone // *Life Sci*.-1982.- V.30, N 2.-P.117-129.

314. Campbell I., Tzipori S., Hutchison G., Angus K.W. Effect of disinfectants on survival of *Cryptosporidium* oocysts // *Vet. Rec.*-1982.-№ 111.-P.414-415.
315. Carlson M. A., Hoehn R. C., Knocke W R Hair D. H. Experiences with the use of chlorine dioxide and potassium permanganate preoxidants for trihalomethane and manganese control // *Annu. Conf.- Denver (Colo)*, 1986.- 319-345.
316. Carlson S., Haesselbarth U., Langer R. Water disinfection by means of chlorine: killing of aggregate bacteria // *Zbl. Bact. Reihe.*-1975.- V.161, N 3.-233-237.
317. Carlton B.D., Smith M.K. Reproductive Effects of Alternate Disinfectants and Their By-products // *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.*- 1985.-V. 5.- P.234-242.
318. Carson L A., Favero M.S., Bond W.W., Petersen N.J. Factors affecting the comparative resistance of naturally occurring and subcultured *Pseudomonas aeruginosa* to disinfectants // *Appl. environ. microbiol.*- 1972.-V. 23, N 5.- P. 863-869.
319. Carson L.A., Petersen N.J., Favero M.S., Agüero S.M. Growth characteristics of atypical mycobacteria in water and their comparative resistance to disinfectants // *Appl. environ. microbiol.* -1978.- V. 36, N 6.-P. 839-846.
320. Chang C.-Y., Hsieh Y.-H., Hsu S.-S. et al. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide // *J.Hazardous Mater.*- 2000.- 79, N 1-2.- 89-102.
321. Chauret C.P., Radziminski C.Z., Lepuil M. et al. Chlorine Dioxide Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and Bacterial Spore Indicators // *Applied and Environmental Microbiology.*-2001.- V.67, N.7.-P. 2993-3001.
322. Chen T. Spectrophotometric determination of micro-quantities of chlorate, chlorite, hypochlorite and chloride in perchlorate // *Anal. Chem.*- 1967.-№ 39.-P.804-813.

323. Chen Y.-S., Vaughn J. M. Inactivation of Human and Simian Rotaviruses by Chlorine Dioxide // *Appl. environ. microbiol.*- 1990.- V. 56, № 5.- P. 1363-1366.
324. Chen Y.S.R., Sproul O. J. , Rubin A.J. Inactivation of *Naegleria gruberi* cysts by chlorine dioxide // *Wat. Res.*- 1985.- V. 19, № 6.- P.783-789.
325. Chen A.S.C., Larson R. A., Snoeyink V. L. Reactions of chlorine dioxide with hydrocarbons: effects of activated carbon//*Environ. Sci.and Technol.*-1982.- V.16, № 5.- 268-273.
326. Chiswell B., O'Hailoran K.R., Rauchle G. P. Analysis of oxychlorine species of potable water // *Austral. Water and Wastewater Assoc. 13th Fed Conv., Canberra.*- Prep. Pap. - Barton, 1989. -V.1. 2 - P. 465-469.
327. Christ D., Roeske W. Chlordioxid für die Wasseraufbereitung-Herstellung, Dosierung und Messung // *BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau.*- 1985.- 36, № 12.- 457-460.
328. Christ D., Roeske W. Chlordioxid für die Wasseraufbereitung-Chlorit/Salz-säure-Verfahren // *BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau.*- 1987.- 38, № 11.- 414-417.
329. Chlordioxid-Sinnvolle Alternative zu Chlor. -*Chem.-Anlag.+Uerfahren.*- 1987.- 20, № 8.- 75.
330. Chow B.M., Roberts P.V. Halogenated byproduct formation by chlorine dioxide and chlorine // *J.Environ Eng.*- 1981.-N 107.-P. 104.
331. Chlorine dioxide. Monograph.- *Industrie Chimiche Caffaro.* - 1997.- 92 p.
332. Clark T.F. Chlorine tolerant bacteria in water distribution system // *Public Works.*- 1984 V.115, N 6.-P.65-67.
333. Coin L., Menetrier M. L., Lobonde J., Hannoun M. C. Modern Microbiological and Virological Aspects of Water Pollution // *Advances in Water Pollution Research.*-1965.- Pergamon Press, Elmsford, N. Y.

334. Committee Report - Disinfection at Large and Medium-Size Systems. AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee//J.AWWA. - 2000. - V. 92, №1 - P.32-43.
335. Condie L. W., Bercz J. Health effects of drinking water disinfectants and disinfection by-products // Trace Subst. Environ. Health.-XX: Proc. Univ. Mo. 20th Anna Conf.-Columbia, Mo.- 1986.- P.139-153.
336. Cookson J. T. Virus and Water Supply //J. AWWA.-1974.-V.66, № 12.- P.707-711.
337. 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.
338. Couri D. et al. Assessment of Maternal Toxicity, Embryotoxicity and Teratogenic Potential of Sodium Chlorite in Sprague-Dawley Rats // Envir. Health Perspectives.-1982.- V. 46.- P.25-30.
339. Couri D. H., Abdel-Rahman M.S. Effect of Chlorine Dioxide and Metabolites on Glutathione-Dependent System in Rat, Mouse, and Chicken Blood // Jour. Envir. Pathol. Toxicol.-1980.- № 3.-P. 451-460.
340. Couri D., Abdel-Rahman M.S., Bull R.J. Toxicological Effects of Chlorin Dioxide, Chlorite and Chlorate // Envir. Health Perspectives.- 1982 .- № 46.-P.13-21.
341. Cronier S. et al. Chlorine Dioxide Destruction of Viruses and Bacteria in Water // Water Chlorination: Environ-mental Impact and Health Effects.- 1978.- V. 2.- P.345-351.
342. Cursons R. T. M. et al. Effect of Disinfectants on Pathogenic Free-Living Amoebae in Axenic Conditions // Appl. environ. microb.-1980.-N. 40.-P.62-70.
343. Daniel F.B., Condie L.W., Robinson M. et al. Comparative Subchronic Toxicity Studies of Three Disinfectants // J.AWWA. - 1990. – V. 82, N.10. - P. 61-69.
344. De Constantin S., Pascal O., Block J. C., Dollard M. A. La flore bacterienne dans les reseaux de distribution:

- comparaison de deux études // Water supply.-1986.- V.4, № 3.- 199-215.
345. Dernas M., Choupeaux J., Pouillot M., Masschelein W.J. Le dioxyde de chlore, un oxydant efficace pour la désinfection des eaux résiduaires urbaines // Eau, ind., nuisances.- 1997 .- № 204 .- C. 63-70 .
346. Disinfectant - Disinfection by-products Rule (D-DBP), H₂O, 24, 109, 1993.
347. Doggett M. S. Characterization of Fungal Biofilms within a Municipal Water Distribution System // Applied and environmental microbiology.- 2000.-V. 66, N 3.- P. 1249-1251.
348. Donovan D.J., Malley J.P.Jr., Grotton B.J., Risser T.M. Chlorine Dioxide Regeneration in Distribution Systems // Ann. Conf.Proc.AWWA, Water Quality.- AWWA, 1999.-P.833-863.
349. Dore M., Merlet M., Blanchard T. Contribution a l'étude de la détermination des conditions de formation des haloformes // Water res.-1978.- V.12, N 6.-P.427-437.
350. Dore M., Pouillot M., Dernas M. L'utilisation du bioxyde de chlore dans le traitement des eaux potables // Eau, ind., nuisances. - 1991. - № 145. - C. 66-64.
351. Dowling L.T. Chlorine Dioxide in Potable Water Treatment // Water Trtmt. & Exam.- 1974.-V.23, № 2.-P.190-197.
352. Dowty B., Carlisle D., Laseter J. Halogenated hydrocarbons New Orleans's drinking water and blood plasma // Science.-1975. - V.187, № 1.-P.75-77.
353. Drinking water regulations and health advisories. - Office of Water USEPA. - Washington. - 1993.
354. Drouot N. Two generation reproduction and developmental neurotoxicity study with sodium chlorite in the rat // Industrial Toxicology Department Elf Atochem S.A. 2nd European Chlorine Dioxide Symposium.- Paris.-1999.- P.233-240.
355. Duchesne D., Lafrance P. L'emploi du bioxyde de chlore à ville de lavai // Sci. et techn. Eau.- 1987.-V.20, № 1.-P. 12, 13, 15, 19.

356. Duchesne D., Lafrance P. Méthodes d'analyses du bioxyde de chlore // Sci. et techn. Eau.-1986.-19, № 1.- 73-74, 77-78.
357. Dvenat M., Pouiltot M. L'action du dioxyde de chlore en préoxydation et en désinfection des eaux // Eau, ind., nuisances.-1994.- № 172. – P.44-48.
358. Dwarkanath A., Rominson J., Millard P. Sity uses two-pronged strategy for THM control // Public Works.- 1986.- V.117, № 6.- P.60-61.
359. DWI List of substances, products and processes approved under regulation 25 and 26 for use in connection with the supply of water for drinking, washing, cooking or food production purposes // Drinking Water Inspectorate (DWI).- London.- 1996.
360. EN ISO 10304-4:1999. Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 4. Определение хлората, хлорида и хлорита в воде с малыми степенями загрязнения.
361. Einsatz von Chlordioxid in der Wasseraufbereitung // Brauindustrie. - 1988.-B. - 73, № 8. - С. 816 - 818.
362. Estes M.K., Palmer E.L., Obijeski J.F. Rotaviruses: a review // Curr. Top. Microbiol. Immunol.-1983.-№ 105.-P.123-184.
363. Falkinham J.O., Norton C.D., LeChevallier M.W. Factors Influencing Numbers of Mycobacterium avium, Mycobacterium intracellulare, and Other Mycobacteria in Drinking Water Distribution Systems // Applied and Environmental Microbiology.-2001.-V.67, № 3.-P. 1225-1231.
364. Falkinham J.O. Factors Influencing the Chlorine Susceptibility of Mycobacterium avium, Mycobacterium intracellulare, and Mycobacterium scrofulaceum // Applied and Environmental Microbiology.-2003.-V.69, № 9.-P. 5685-5689.
365. Farroh K. Research on Viruses in Water // Review Immunology Therapie Antimicrobienne.-1966.-№ 30.- P.355-365.

366. Favero M.S., Drake C.H. Factors influencing the occurrence of high members of iodine-resistant bacteria in iodinated swimming pools // *Appl. environ. microb.* –1966.- V. 14, N 4.- P. 627-635.
367. Fayer R., Ungar B.L.P. *Cryptosporidium* spp. and Cryptosporidiosis // *Microbiological Reviews.* - 1986. – V.50. - P. 458-483.
368. Fawell A.K. Carcinogenic micropollutants in drinking water-risk and regulation // *Water Sci. and Technol.*-1992.- Vol.25.- N 11-P. 473-479.
369. Federal Publications Inc., *Practical Food Law, Course Manual.*-1993.-P. 44, 50, 55-56, 83, 356-358.
370. Feng Y.Y., Ong S. L., Hu J.Y. et al. Effect of Particles on the Recovery of *Cryptosporidium* Oocysts from Source Water Samples of Various Turbidities // *Applied and Environmental Microbiology.*-2003.- V.69, N.4.-P. 1898-1903.
371. Finch G.R., Liyanage L.R.J., Gyurek L.I. et.al. Synergistic Effects of Multiple Disinfectants // *AWWA Research Foundation.* - 2000. – 360 p.
372. Fleischacker S.J., Randtke S.J. Formation of Organic Chlorine in Public Water Supplies // *J.AWWA.*-1983.-V.75, № 3.- P.132-143.
373. Flessinger F., Richard Y., Montiel A., Musquere P. Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide // *Sci. Tot. Environ.*- 1981.-V.18.- P. 245-261.
374. Foliquet J.M., Schwartzbrod L., Gaudin O.G. La Pollution Virule Les Eaux Usees, de Surface et D'alimentation // *Bull. Of the World Health Organization.*- 1966.-35 p.
375. Francesconi A., Longhi A. Chlorine Dioxide as Alternative Disinfectant in Drinking Water Treatment. // *H₂O-China.* - 2001. - № 6 - P. 46 -63.
376. Fraser D.W. Potable water as a source for legionellosis // *Environm. Health Perspect.* -1985.- V.62.-P.337-341.

377. French C.L., Yaun S.S., Baldwin, L.A. et al. Potency ranking of methaemoglobin-forming agents // Jour. Appl. Toxicol. 1995.-V.15, № 3.-P. 167-173.
378. Gallagher D.L., Hoehn R.C., Dietrich A.M. Sources, Occurrence and Control of Chlorine Dioxide By-Product Residuals in Drinking Water // AWWA-AWWARF, 1999. – 184 p.
379. Gallaher M.M., Herndon J.L., Minis L.J. et al. Cryptosporidiosis and surface water // Am. J. Public Health.-1989.-V. 79, № 1.- P. 39-42.
380. Gautier J. P., Pouillot M. Un bactéricide efficace pour le traitement des slimes en papeterie: le bioxyde de chlore // Eru. ind., nuisances. - 1989. - № 127. – 45-47.
381. Geissek D.F. et al. Design Optimization of High-Rate Disinfection Using Chlorine and Chlorine Dioxide // Jour. WPCF.- 1979.-№ 51.-P.351-360.
382. Geissek D.F., Garveb S.R. High Rate Disinfection: Chlorine and Chlorine Dioxide // Jour. Environ. Engrg. Div. ASCE.- 1977.- № 66.-1089-1092.
383. Gennaccaro A.L., McLaughlin M.R., Quintero-Betancourt W. et al. Infectious Cryptosporidium parvum Oocysts in Final Reclaimed Effluent // Applied and Environmental Microbiology.-2003.- V.69, N.8.-P. 4983-4984.
384. Gerba C.P., Rose J.B., Haas C.N., Crabtree K.D. Waterborn rotavirus: a risk assessment // Wat. Res.- 1996.-V. 30, № 12.- P. 2929-2940.
385. Ghandbaki E.H. et al. Reactions of Chlorine and Chlorine Dioxide with Free Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Triglycerides // Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.- 1983.- V. 4.- P.256-263.
386. Gilpin R.W., Dillon S.B., Keyser P. et al. Disinfection of circulating water systems by ultraviolet light and halogenation // Wat. res.-1985.- V.19, № 7.-P.839-848.

387. Glabisz U. The reactions of chlorine dioxide with components of phenolic wastewaters-summary. Monograph.- Politechnic University Szczecin, Poland, 1968.-44 p.
388. Glaze W.H., Waliace I.L., Wilcox D. et al. Pilot scale evaluation of ozone - granular activated carbon combinations for trihalomethane precursor removal // Treat. Water Granular Activ. Carbon. Symp. - Washington, D.C. - 1983. - P.303-318.
389. Gordon G., Emmert G. L., Bubnis B. Bromate Ion Formation in Water When Chlorine Dioxide is Photolyzed in the Presence of Bromide Ion//Proc.1995 Water Quality Technology Conference; Part II.- AWWA,1998.- P.1985-1992.
390. Gordon G., Sloopmaekers B., Tachiyashiki S., Wood D.W. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide//J.AWWA.-1990.-V.82, № 4.-P.160-165.
391. Gottlieb M.S., Carr J.R., Clarkson J.R. Drinking water and cancer in Louisiana. A retrospective mortality study // Am. J. Epidemiol. -1982.-V.116, № 4.-P.652-667.
392. Green D.C., Stumpf P.K. A note on the enzymatic method of estimating chlorine //J.AWWA.- 1946.- V.38, № 4.- P.1306-1308.
393. Gregory D. Dealing With Chlorine Dioxide by-Products // Option. AWWA. - 1998. - V.5. -P.6-7.
394. Griese M. H., Hauser K., Berkemeier M., Gordon G. Using reducing agents to eliminate chlorine dioxide and chlorite ion residuals in drinking water // J.AWWA.- 1991.- V. 83, № 5.- P. 56-61.
395. Guarda L.A., Stein S.A., Cleary K.A., Ordonez N.G. Human Cryptosporidiosis in the acquired immunodeficiency syndrome//Arch. Pathol. Lab. Med.- 1983.- № 107.-P.562-566.
396. H.R. 4679 Antimicrobial Regulation Technical Correction Act of 1998, Congressional Record-Senate, S.1226. - 1998.
397. Haag H.B. The Effect on Rats of Chronic Administration of Sodium Chlorite and Chlorine Dioxide in the Drinking Water//Rept. to Mathieson Alkali Works.-1949.-12 p.

398. Haas C. N., Engtebrecht R. S. Physiological alterations of vegetative microorganisms resulting from chlorination // *J. Water Pollut. Control Fed.*- 1980.-№ 52.-P.1976-1989.
399. Haas C. N., Rose J. B. Development of an action level for *Cryptosporidium*// *J. AWWA.*- 1995.- V.87, N 9.- P. 81-84.
400. Haas C.N., Rose J. B. Distribution of *cryptosporidium* oocysts in a water supply // *Wat. Res.*- 1997.-V. 31, № 9.- P. 2318-2326.
401. Haller J.F., Northgraves W.W. Chlorine Dioxide and Safety // *TAPPI.*-1955.-N 38.-P.199.
402. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free radical in biology and medicine. Oxford University Press, 1999.
403. Halvorsrud J., Orstavik I. An epidemic of rotavirus-associated gastroenteritis in a nursing home for the elderly // *Scand. J. Infect. Dis.*- 1980. - № 12.-P.161-164.
404. Handbook of ozone technology and applications V. 2. Ozone for drinking water treatment /Ed. R. G. Rice, A. Netzer //Boston etc.: Ann. Arbor Science Publ., 1984.-378 p.
405. Harakeh M., Butler M. Inactivation of Viruses in Municipal Effluent by Chlorine Dioxide // *Viruses and Wastewater Treatment* . -Pergamon Press, New York.-1981.- P.142-149.
406. Harakeh M., Butler M. Inactivation of human rotavirus, SA11 and other enteric viruses in effluent disinfectants // *J. Hyg.*- 1984.- № 93.-P.157-163.
407. Harrington R. Update on Chlorite Toxicology Studies // *Proc. Intern. Symp. Chlorine Dioxide: Drinking Water, Process Water, and Wastewater Issues.* - 1999. - P.53-60.
408. Harrington R.M., Romano R.R., Don Gates, Irvine L. Development toxicity of sodium chlorite in the rabbit // *Journal of the American College of Toxicology.*- 1995.-V.14, N 2.-P. 108-116.
409. Harrington R.M., Romano R.R., Don Gates, Ridgway P. Subchronic toxicity of sodium chlorite in the rat // *Jour. Amer. Coll. Toxicol.*- 1995.-V.14, N 1.-P. 21-28.

410. Harrington, R.M., Schertzer H.G., Bercz J.P. Effects of chlorine dioxide on thyroid function in the African green monkey and the rat // *Jour. Toxicol. Envir. Health.*- 1986.-№ 19.-P.23-30.
411. Härtung G., Quentin K.-E. Bestimmung von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser // *Z. Wasser- und Abwasser-Forsch.*- 1984.- 17, № 2.-S. 50, 55-57, 59-62.
412. Hauchman F.S., Noss C.I., Olivieri V.P. Chlorine dioxide reactivity with nucleic acid // *Wat. Res.*-1986.-V.20, № 3.-P.357-361.
413. Heffernan W.P, Guion C., Bull R.J. Oxidative Damage to the Erythrocyte Induced by Sodium Chlorite In Vivo // *Jour. Envir. Pathol. Toxicol.*- 1979.- № 2.- P.1487-1493.
414. Heffernan W.P, Guion C., Bull R.J. Oxidative damage to the erythrocyte induced by sodium chlorite in vitro// *Jour. Envir. Pathol. Toxicol.*- 1979.- № 2.- P.1501-1510.
415. Helene B., Prevost M. Evolution of Oxidants and Disinfection By-Products in Distribution Systems // 1998 Ann. Conf. Proc. AWWA; Conf. Proc.- *Wat. Res.*- 1999.-P.153-165.
416. Hemstapat V., Foegeding P.M. Chlorine Dioxide Inactivation of Bacillus and Clostridium Spores and Involvement of the Spore Coat in Resistance // *Proc. 45-th Ann. IFT Mtg.*- 1985.- P.35-40.
417. Herzner J.A., Nickols D., Ashe C.R., Thomas D.E. Enhanced Disinfection for New York City Using Chlorine, Ozone and Chlorine Dioxide // *Conf. Proc.: 1999 Ann, Conf. Proc; AWWA, Chicago, 1L.* - 1999.-26 p.
418. Hoff J.C. Inactivation of microbial agents by chemical disinfectants // *US EPA 600/286/067.*-1986.
419. Hoff J.C., Geldreich E.E. Comparison of the Biocidal Efficiency of Alternative Disinfectants // *J. AWWA.*- 1981.- V.73, №1.-P.40-45.

420. Hoff J.C., Geldrieck E.E. Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants // Proc. AWWA Seminar. – Atlanta Georgia, 1980. – P. 234 – 256.
421. Holzel H., Cubitt D.W., McSwiggan D.A. et al. An outbreak of rotavirus infection among adults in a cardiology ward // J. Infect.- 1980. -№ 2.-P.33-37.
422. Hose J. E., Fiore D. D., Parker H. S., Sciarrota T. Toxicity of chlorine dioxide to early life stages of marine organisms // Bull. Environ. Contam. and Toxicol.- 1989. – V.42, № 3. – P.315-319.
423. Howe E.W., Aieta E.M., Liang S., McGuire M.J. Removal of Chlorite Residuals With Granular Activated Carbon: A Case Study. // Proc. Conf . Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. - AWWA, Denver, CO. -1999.- 8 p.
424. Hrubec G., Hart M.J., Marsman P., Luijten J.A. Impact of chlorine, chlorine dioxide and ozone on the oxidation of NTA during drinking water treatment // Bull. Environm. Contam. Toxicol.-1984.-V.33.-P.548 555.
425. Huang J., Wang L., Ren N. et al. Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in water // Wat.Res.- 1997.-V.31, № 3.-P.445-460.
426. Huang J., Wang L., Ren N. et al. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water // Wat. Res.- 1997.-V. 31, № 3.- P.607-613.
427. Hubachcova J., Zacek I., Sladeckova A. Drinking water quality changes during the transport in distribution system // Water supply and water quality.- IY Int. Conf.- Krakow, 2000.- P.1149-1152.
428. Hung T., Chen G., Wang C. et al. Waterborne outbreak of rotavirus diarrhea in adults in China caused by a novel rotavirus // Lancet.- 1984. - №1.-P.1139-1142.
429. Hunt S. M., Werner E. M., Huang B. et al. Hypothesis for the Role of Nutrient Starvation in Biofilm Detachment //

Applied and environmental microbiology.- 2004.-V. 70, N 12.- P. 7418-7425.

430. Hurst G.H., Knocke W.R. Evaluating Ferrous Iron for Chlorite Ion Removal // J. AWWA, 1997.-V.8.-P.98-105.

431. Hollod G.J., Wilde E.W. Trihalomethanes in chlorinated cooling water of nuclear reactor // Bull. Environm. Contam. Toxicol. - 1982 - № 28. - C.404-408.

432. Isaac-Renton J.L., Fogel D., Stibbs H.H., Onngerth J.E. Giardia and Cryptosporidium in drinking water // Lancet.-1987.-№ 1.-P.973-974.

433. Isaac-Renton J., Bowie W. R., King A. et al. Detection of Toxoplasma gondii Oocysts in Drinking Water // Applied and Environmental Microbiology.-1998.- V.64, N.6.-P. 2278-2280.

434. Jacangelo J.G., Patania N. L., Keagan R.M. Ozonation: assessing its role in the formation and control of disinfection by - products//J. AWWA.-1989.-81, N 8.-P. 74-86.

435. Janda V., Švecová M. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody // Chem. Listy. -2000. -94, № 10.- 905-908.

436. Johnson D., Conkle J., Hashimoto S., Minday M. Simpson Tacoma: ClO₂ + quality, too // Pima Mag. - 1992 . - V.74, № 2 . - C. 32-35.

437. Jun W. L., Zuobin Y., Xinpei C. et al. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide // Wat. Res.-1996.-V. 30, № 10.- P.2371-2376.

438. Jungmann R., Hiepe T. Occurrence and diagnosis of Cryptosporidiosis in newborn calves // Monatsh. Veterinaer med. -1983.- № 38.-P.299-300.

439. Kanarek M.S., Young T.B. Drinking water treatment and risk of cancer death in Wiskonsin // Environ. Health. Perspect. .-1982.- № 46.-P.179-186.

440. Kanitz S., Franco Y., Patrone V. et al. Association between drinking water disinfection and somatic parameters at birth// Environmental Health Perspectives.- 1996.-V.104, № 5.- P.516-5256.

441. Kanjo J., Kimata I., Lseki M. et al Effects of co-existing substances on the inactivation of cryptosporidium spp. oocysts with ozone // IV Intern. Confer. "Water Supply and Water Quality, Krakow-Poland, 11-13 september, 2000.-P.787-796.
442. Katz A., Narkis N. Removal of chlorine dioxide disinfection by products by ferrous salts // Wat. Res.-2001.- Vol. 35, № 1.- P. 101-108.
443. Katz A., Narkis N., Orshansky F. et al. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times // Wat. Res.- 1994.-Vol. 28, № 10.- P.2133-2138.
444. Kemp P.J., Okimoto N. Subtoxic Chlorine Dioxide Treatment to Prevent Fouling in Once-Through Sea Water Cooled Surface Condensers // Proc. Int. Water Conf., Pittsburgh.- 1982.-P. 234-240.
445. Khaboas R.F., McKinlea T.W., Goodman R.A. et al. Pseudomonas aeruginosa serotype 09 New cause of whispool-associated dermatitic// Am. J. Med. -1983.- V.74.,N1.-P.73-77.
446. Knox W.E., Stumpf P.K., Green D.E., Auerbach V.H.. The inhibition of sulfhydryl enzymes as the basis of the bactericidal action of chlorine //J. Bacteriol.-1948.-№ 55.- P.451-458.
447. Kolter K. Die Aufbereitung von Ruhrwasser im Wasserwerk Witten der Gelsenwasser AG // GWF. Wasser/Abwasser.- 1985.- 126, № 5.- S. 227-233.
448. Kooij D., Lieferloo J.H.M., Schellard J., Hiemstra P. Maintaining quality without a disinfectant //J.AWWA.- 1999.- V. 91, N 1. - P. 55-64.
449. Korich D.G., Mead J.R., Madore M. S. et al. Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Chlorine, and Monochloramine on Cryptosporidium parvum Oocyst Viability // Appl. environ. microb.- 1990.- V. 56, N 5.- P. 1423-1428.
450. Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. Chlorine Dioxide-Related By-Product Models for Drinking Water

- Treatment // 1999 Ann. Conf. Proc. AWWA. Conf. Proc. – AWWA, 1999. – 16 p.
451. Kronberg L., Chrisjman R. F. Chemistry of mutagenic by-products of water chlorination // *Sci. Total Environ.*- 1989.- № 81-82.- P. 219-230.
452. Kuch A., Sontheimer H. Instationäre Korrosion-Eine Ursache der Rostwasserbildung in Wasserverteilungsnetzen. // *GWF. Wasser/Abwasser.*- 1980.- 127, № 12.- 621-629.
453. Kurokawa Y. et al. Studies on the Promoting and Complete Carcinogenic Activities of Some Oxidizing Chemicals in Skin Carcinogenesis // *Cancer Letters.*-1984.-№ 24.- P.299-304.
454. Kurokawa Y., Takayama S., Konishi Y. et al. Long term in vivo carcinogenicity tests of potassium bromate, sodium hypochlorite and sodium chlorite conducted in Japan // *Environ. Health Perspect.*- 1986.- № 69.- 221-230.
455. Kurokawa, Y., Imazawa T., Matsushima M. et al. Lack of promoting effect of sodium chlorate and potassium chlorate in two-stage rat renal carcinogenesis // *Journal of the American College of Toxicology* .- 1985.- № 64.- 331-340.
456. Kurz D. Kontinuierliche Chlor- und Chlordioxid-Überwachung im Verteilernetz // *Gas - Wasser - Abwasser.*- 1987.- 67, № 5.- S. 305-308.
457. Lafrance P., Duchesne D., Arcouett N., Prevost M. The Use of ClO₂: Case Study of Laval// *Proc. Intern. Symp. Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues.*-AWWA-1998.-P.147- 162.
458. Lalezary S., Pirbazari M., McGnre M.J. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds // *J. AWWA.*- 1986.- 78, № 3.- 62-69.
459. Langlais B.A., Legube B., Beuffe H., Dore M. Study of the nature of the by-products formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozone // *Environ. Sci and Technol.*-1992.-V.25, № 12.-P.135-143.

460. Långmark J., Storey M. V., Ashbolt N. J., Stenström T.-A. Accumulation and Fate of Microorganisms and Microspheres in Biofilms Formed in a Pilot-Scale Water Distribution System // *Applied and environmental micro-biology.*- 2005.-V. 71, N 2.- P. 706-712.
461. Lauer L. Wasserautbereitung ist vor allem Anlagentechnik // *Ind.-Anz.*- 1985.-107, № 96.-S. 26-28.
462. Lauer W. C. , Lohman S. R. , Rogers S.E. Experience With Chlorine Dioxide at Denver's Reuse Plant // *J.AWWA.* - 1986.- V. 78, N.6. - P. 79-87.
463. Lauer W. C., Rogers S.E., Ray J.M. Denver's potable water reuse project current status // *Future Water Reuse. Proc. 3rd Symp.* -Denver, Colo.- 1985.- V. 1.- P.316-336.
464. Lechevallier M.W., Cawthon C.D. , Lee R.G. Factors Promoting Survival of Bacteria in Chlorinated Water Supplies // *Appl. environ. microb.*- 1988a.-V. 54, N 3.- P. 649-654.
465. LeChevallier M.W., Cawthon C.D. Lee R.G. Inactivation of biofilm bacteria // *Appl. environ. microb.*- 1988b.-V. 54, N 12.- P. 2492-2499.
466. LeChevallier M.W., Norton W.D., Lee R.G. Occurrence of *Giardia* and *Cryptosporidium* spp. in Surface Water Supplies//*Appl. Environ. Microbiol.*- 1991.-V. 57, № 9.- P.- 2610-2617.
467. Le Dantec C., Duguet J.-P., Montiel A. et al. Occurrence of Mycobacteria in Water Treatment Lines and in Water Distribution Systems // *Applied and Environmental Microbiology.*-2002.-V.68, N 11.-P. 5318-5325.
468. Leclerc H., Ogher C. Les eaux usees des hopitaux et leur importance epi-de-miologique // *Rev. Epidem. Med. Soc. Sante.* - 1974. - Publ. 22. - P.185-189.
469. Lefebvre E., Croue J. P. Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation // *Rev.sci.eau.*-1995. - V.8, № 4.- 463-479.

470. Leiand D., McAnulty J., Keene W., Stevens G.A. Cryptosporidiosis outbreak in a filtered-water supply// J.AWWA.- 1993.- V.85, N 6.- P. 34-42.
471. Lienhart R. L'utilisation du bioxyde de chlore dans le traitement de l'eau potable // Eau, ind., nuisances.-1988.- № 118.- 27-28.
472. Lillard H.S. Levels of Chlorine and Chlorine Dioxide of Equivalent Bactericidal Effect in Poultry Processing Water // Jour. Food. Sci. -1979.- № 44.-P.1594-1602.
473. Limoni B., Teltsch B. Chlorine dioxide disinfection of drinking water – an evaluation of a treatment plant // Wat. Res.- 1985.-V.19, № 12.- P.1489-1495.
474. Limoni B., Choshen E., Rav-Acha Ch. Determination of oxidants formed upon disinfection of drinking water with chlorine dioxide// J.Envir.Sci.Hlth. -1984.- V.19.-P.943-957.
475. Lindgren B.O., Svahn C.M., Widmark G. Chlorine dioxide oxidation of cyclohexene // Acta chem. Scand.- 1965.- N 19.-P.7-13.
476. Linhares A.C., Pinheiro F.P., Freitas R.B. et al. An outbreak of rotavirus diarrhea among a nonimmune, isolated South American Indian community// Am. J. Epidemiol.- 1981.- № 113.-P.703-709.
477. Lipiak D., Drouot N. Skutki zdrowotne zastosowania ClO₂ do dezynfekcji wody pitnej // IV Międzynarodowa Konferencja “Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”.- Krakow- Poznan (Poland). - 2000. – P.79-96.
478. Liyanage L.R J. , Finch G.R., Belosevic M. Effect of aqueous chlorine and oxychlorine compounds on Cryptosporidium parvum oocysts // Environ. Sci. and Technol. - 1997. – V.31, № 7. - P. 1992-1994.
479. Lockle D.M., Schacter A.J., Christian J.J. Effects of chloroform, tetrachlorethylene and tri chlorethylene on survival growth and liver of Poecilia sphenols // Bull. Environm. Contam. Toxicol. - 1983. - № 30. - C.199-205.

480. Lodder W. J., de Roda Husman. A. M. Presence of Noroviruses and Other Enteric Viruses in Sewage and Surface Waters in The Netherlands // Applied and Environmental Microbiology.- 2005.- V.71, N 3.-P. 1453-1461.
481. Logsdon G. S., Juranek D., Mason L. et al. Roundtable cryptosporidium // J. AWWA. -1988.- V.80, № 3.-P.14-27.
482. Longley K. E, Moore B. E., Sorter C. A. Disinfection efficiencies of chlorine and chlorine dioxide in a gravity flow contactor//J.Wat. Pollut.Contr.Fed.-1982.-54, № 2.-P.140-145.
483. Longley L. E., Moore B., E. Sorter C. A. Comparison of chlorine and chlorine dioxide as disinfectants // J.Wat. Pollut.Control Fed..-1980.-№ 52.-P. 2098-2105.
484. Lu Y., Redlinger T.E., Avitia R. et al. Isolation and Genotyping of Helicobacter pylori from Untreated Municipal Wastewater // Applied and Environmental Microbiology.-2002.- V.68, N 3.-P. 1436-1439.
485. 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.
486. Lubbers J.R., Bianchine R.G. Effects of Acute Dose Administration of Chlorine Dioxide, Chlorate and Chlorite to Normal Healthy Male Volunteers // Jour. Environ. Pathol. Toxicol.- 1984.- № 5.-P.215-218.
487. Lubbers J.R., Chauchan S., Miller J.K., Bianchine R.G. Effects of Chronic Administration of Chlorine Dioxide, Chlorate and Chlorite to G-6-PD Deficient Healthy Adult Male Volunteers//Jour. Environ. Pathol. Toxicol.-1984.-№ 5.- P.239-242.
488. Lubbers J.R., Chauchan S., Miller J.K., Bianchine R.G. The Effects of Chronic Dose Administration of Chlorine Dioxide, Chlorate and Chlorite to Normal Healthy Adult Male Volunteers//Jour. Environ. Pathol. Toxicol.- 1984.- № 5.-P.-229-238.

489. Lykins B.W., Goodrich J.A., Hoff J.C. Concerns with using chlorine-dioxide disinfection in the USA // Aqua.-1990.- V. 39, N 6.- P. 376-386.
490. Lykins B.W., Griese M.H. Using chlorine dioxide for trihalomethane control//J.AWWA.-1986.-Vol.78, №6.-P.88-93.
491. Lykins B.W., Koffskey W.E., Miller R.G. Chemical Products and Toxicologic Effects of Disinfection // J.AWWA. - 1986. – V. 78, N.11. - P. 66-75.
492. Madore M. S., Rose J.B. , Gerba C. P. et al. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts in sewage effluents and selected surface waters // J. Parasitol. –1987.-№ 73.-P.702-705.
493. Madec C., Quentel F., Courtot-Coupez J., Dore M. Principales méthodes analytiques applicables au dosage de traces de chlore, de chlorite et de chlorate lors du traitement des eaux douces par le dioxyde de chlore // Analisis.- 1987.- 15, № 2.- 69-76.
494. Magara Y., Sasaki T., Kozasa H. et al. Disinfection and Disinfection By-products; Special Subject 5: Comparative Study of Disinfectants for Water Supply // Conf. Proc. «20th Intern. Water Supply Congress and Exhibition», AWWA. - 1998. - P.511-516.
495. Mayack L. A., Soracco R. J., Wilde E. W., Pope D. H. Comparative effectiveness of chlorine and chlorine dioxide biocide regimes for biofouling control //Wat. Res.- 1984- V.18, № 5. – P. 593-599.
496. Masschelein W.J. Chlorine dioxide, Chemical Oxidation, Technologies for Nineties // Technomic.- 1991.
497. Masschelein W.J., Fransolet G., Lawj ge P., Savoir R. Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK- an update version // Ozone: Sci. and Eng. - 1989. – V.11, № 2. –P. 209-215.
498. Masschelein W.J. Experience With Chlorine Dioxide in Brussels: Generation of Chlorine Dioxide // J.AWWA. - 1984. – V. 76, N.1. - P. 70-76.

499. Martiny A. C., Jørgensen T. M., Albrechtsen H.-J. et al. Long-Term Succession of Structure and Diversity of a Biofilm Formed in a Model Drinking Water Distribution System // Applied and environmental microbiology.- 2003.-V. 69, N 11.- P. 6899-6907.
500. Matisoff G., Brooks C.L., Bourland B.I. Toxicity of Chlorine Dioxide to Adult Zebra Mussels // AWWA, 1998. - V.8.- P.93-106.
501. Matsudo H., Yamamori H., Sato T. et al. Mutagenicity of ozonation products from humic substances and their components // Water Sci. and Technol.-1992.-Vol.25.- N 11.-P. 363-370.
502. Matthews R. E. F. The classification and nomenclature of viruses. Summary of results of meetings of the International Committee on Taxonomy of Viruses in The Hague, September 1978 // Intervirology.- 1979. - № 11.-P.133-135.
503. McCarty J.A. Chlorine Dioxide for the Treatment of Water Supplies // Jour. NEWWA.- 1944.-№ 58.-P.252-260.
504. McCauley P.T., Robinson M., Daniel F.B., Olson G.R. The effects of subchronic chlorate exposure in Sprague-Dawley rats // Drug and Chemical Toxicology.- 1995.-V.18.-N.2-3.- P.185-191.
505. McDermott J. H. Virus Problems and Their Relation to Water Supplies// J.AWWA. - 1974. -V. 66, N 12. - P. 716-717.
506. McDonald J. Question of the Month - Chlorine Dioxide Might Lower Your THMs//Opflow. AWWA -1998 . - V.9.-P.3.
507. Medema G.J., Wondergem E., van Dijk-Looyaard A.M., Havelaar A.H. Effectivity of Chlorine dioxide to Control Aeromonas in Drinking Water Distribution Systems // Water Sci. Techn.-1997. - V.2.- P.325-326.
508. Meier J.R. et al. Evaluation of Chemicals Used for Drinking Water Disinfection for Production of Chromosomal Damage and Sperm-head Abnormalities in Mice // Envir. Mutagen.- 1985.- № 7.-P.201-210.

509. Meisel J.L., Perrera D.R., Meligro C., Rusin C.E. Overwhelming watery diarrhea associated with *Cryptosporidium* in an immunosuppressed patient // *Gastroenterology*.- 1976.-№ 70.- P.1156-1160.
510. Metcalf T. G., Stiles W. C. Viral Pollution of Shellfish in Estuary Waters // *Jour. Of the San. Engrg. Div. ASCE*. – 1968.- N 94.-P.595 – 601.
511. Meurman O. H., Laine M.J. Rotavirus epidemic in adults // *N. Engl. J. Med.* -1977. - № 296.-P.1298-1299.
512. Michael G.E, Miday R.K., Bercz J.P. et el. Chlorine dioxide water disinfection: A prospective epidemiology study // *Archives Envir. Health*.- 1981.- V.36, №1.-P.20-27.
513. Milbauer, R., Grossowicz N. Effect of growth conditions on chlorine sensitivity of *Escherichia coli* // *Appl. environ. microb.* –1959.- V. 7, N 1.-P. 71-74.
514. Miller W.G., Rice R.G., Robinson C.M. et al. An assessment of ozone and chlorine dioxide technology for treatment of Municipal water supplies. EPA-600012-17-147, USEPA, Washington, DC, 1978.
515. Mink F.L. In vivo formation of halogenated reaction products following peroral sodium hypochlorite // *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* - 1983. - № 30. - C.394-399.
516. Moats W.A. Kinetics of Thermal Death of Bacteria // *Jour. Bacteriol.*- 1971.-N 105.-P.165-172.
517. Mobley S.A., Taylor D.H., Laurie R.D., Pfohl R.J. Chlorine dioxide depresses T3 uptake and delays development of locomotor activity in young rats // *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*.- 1990.- V. 6.- P.347-360.
518. Monarca S., Nardi G., Feretti D., Dore F., Francesconi A., Grottolo M. Uso del biossido di cloro nella disinfezione delle acque reflue di depuratori civili: recenti esperienze // *Inquinamento*. – 1992. - № 5. – PP. 110-116.

519. Monarca S., Nardi G., Feretti D., Dore F., Francesconi A., Grottollo M., Racchi U., Tanzi M., Bragonzi G., Perna M. Acque reflue ospedaliere valutazione di un trattamento di disinfezione con biossido di cloro // *Inquinamento*.-1995.- № 7. – P. 77- 83.
520. Monarca S., Nardi G., Zanardini A., Taliento R., Belluati M., Feretti D. Espenenza di disinfezione di acque provenienti da trattamenti di depurazione // *Inquinamento*. – 1996. - № 6. – P. 83-88.
521. Moore G.S., Calabrese E.J. The Effects of Chlorine Dioxide and Sodium Chlorite on Erythrocytes of A/J and C57BL/J Mice // *Jour. Envir. Pathol. Toxicol.*-1980.-№ 4.- P.513-520.
522. Moore G.S., Calabrese E.J. Toxicological Effects of Chlorite in the Mouse // *Envir. Health Perspectives*.- 1982.- № 46.-P.31-41.
523. Moore G.S., Calabrese E.J., Leonard D.A. Effects of chlorite exposure on conception rate and litters of A/J strain mice // *Bull.letin Environ. Contam. Toxicol.*-1980.-N 25.-P.689-697.
524. Moore N.J., Margolin A.B. Efficacy of Nucleic Acid Probes for Detection of Poliovirus in Water Disinfected by Chlorine, Chlorine Dioxide, Ozone, and UV Radiation // *Applied and Environmental Microbiology*.- 1994.-V.60, N.11.- P. 4189-4191.
525. Moshida K., Gamasaki M. Toxicity of halomethanes to cultured human and monkey cells // *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* - 1984. - № 33. - C.253-256.
526. Mouchet P. Suppression de la prechloration des eaux, controles specifiques de qualite et influence sur les filieres de traitement.- “La Qualite dse Eaux des Capitales du Monde”.- Moscou.-1991.-30 p.

527. Mounsey R.J., Hagar M.C. Taste and Odor Control With Chlorine Dioxide // J.AWWA. - 1946. – V. 38, N12. - P. 1053-1059.
528. Możaryn W. Korelacja pomiędzy jakością wodv a jej zapotrzebowaniem na dwutlenek chloru do dezynfekcji // Ochr. śród. - 1997. - № 3. - 51-53.
529. Musil J. et al. Toxicological Aspects of Chlorine Dioxide Application for the Treatment of Water Containing Phenols / Scientific Papers from Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia // Technol. of Water.- 1963.-N.8.- P.327.
530. Myers G.L et al. Control of Trihalomethanes for Taste and Odor at Galveston County Water Authority // 1986.-Proc. Annual Meeting, AWWA.-P. 1667-1675.
531. Myhrstad J. A., Samdal J. E. Behavior and determination of chlorine dioxide// J. AWWA.-1969.-V.61, № 3.- P.205-208.
532. Narkis N., Armon R., Offer R. et al. Effect of suspended solids on wasterwater disinfection efficiency by chlorine dioxide // Wat. Res.- 1995.-V. 29, № 4.- P. 1207-1209.
533. Narkis N., Koti Y. Comparison between chlorine dioxide and chlorine for use as a disinfectant, of wastewater effluents // Water Science and Technology. – 1992. - V.26, № 78. – P. 1483- 1492.
534. National interim primary drinking water regulations; control of trihalomethanes in drinking water. Federal Register 44, 231:68624.-1979.
535. Natl. Acad. of Sci., Safe Drinking Water Comm. Drinking Water and Health // Natl. Acad. Press, Washington. D.C.-1980.-V. 2.
536. Nawrocka -Kiepal E. Trojhalogeny metany w wodzie do picia// Gas, woda i tech. sanit.-1978.- 52, N 12.-P.373-375.
537. New technology Instrumentation // Pulp. and Pap. Int. - 1995.- 37, № 6 . – 110 p.

538. Nime F.A., Burek J.D., Page D.L. et al. Acute enterocolitis in a human being infected with the protozoan *Cryptosporidium* // *Gastroenterology*.-1976.-№ 70.-P.590-598.
539. Nissing W., Horsgen B. Erfahrungen mit Chlordioxid als Desinfektionsmittel// *GWF. Wasser/Abwasser*.- 1987.- 128, № 1.- S.10-14.
540. Norton C.D., LeChevallier M.W. A Pilot Study of Bacteriological Population Changes through Potable Water Treatment and Distribution // *Applied and environmental microbiology*.- 2000.-V. 66, N 1.- P. 268-276.
541. Noss C. I., Hauchman F.S., Olivieri V. P. Chlorine dioxide reactivity with proteins // *Wat. Res.*- 1986.- V.20, № 3.- P.351-356.
542. Nuanualsuwan S., Cliver. D. O. Infectivity of RNA from Inactivated Poliovirus // *Applied and Environmental Microbiology*.-2003.-V.69, N 3.-P.1629-1632.
543. O'Donoghue P.S. *Cryptosporidium* and *Cryptosporidiosis* in Man and Animals//*Intern. J. Parasitology*. -1995.- № 25. P.139-195.
544. Oehler K.E., Köhler A., Schüttler A. Formation of chlorite during raw waler treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorile of water treatment // *Water Supply*.- 1986.- V.4, № 3.- P. 127-139.
545. Oyler R.L., Bodenner D.L., Welch K.J. et all. Determination of aqueous chlorination reaction products of PAH by reversed phase high performance liquid chromatography-gas chromatography // *Analyt.Chem.*-1978.-№ 50.-P.837-842.
546. Ohno A., Kato N., Yamada K., Yamaguchi K. Factors Influencing Survival of *Legionella pneumophila* Serotype 1 in Hot Spring Water and Tap Water // *Applied and Environmental Microbiology*.-2003.-V.69, N 5.-P. 2540-2547.

547. Oliver B.G. Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursor // *Envirn. Sci. Technol.*-1983.- V.17, N 2.-P.80-83.
548. Olivieri V.P., Snead M.C., Krusé C.W., Kawata K. Stability and effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution Systems//*Environm. Health Perspect.*-1986.-№ 69.- P.15-29.
549. Ollos P. Klór-dioxid alkalmazása az ivóvíz tisztításban // *Hidrol. közl.*- 1986.- 66, № 3.- 181-186.
550. Ono Y., Sonuja I., Kawamura M. The evaluation of genotoxicity using DNA repairing test for chemicals produced in chlorination and ozonation processes // *Water Sci. and Technol.*- 1991.-V.23, № 1-3.-P. 329-338.
551. Orme J., Taylor D.H., Laurie, R.D.et al. Effects of Chlorine Dioxide on Thyroid Function in Neonatal Rats // *Jour. Toxicol. Envir. Health.*- 1985.- № 15.-P.304-310.
552. Ozawa S., Aizawa T., Tomizawa T. et al. Изучение продуктов обеззараживания воды диоксидом хлора // *Суйдо кекай дзасси = J.Jap.Water Works Assoc.* - 1991. - 60, № 4. - С. 10-18.
553. Ozawa T., Kwan T. Detoxification of chlorine dioxide (ClO₂) by ascorbic acid in aqueous solutions: ESR studies // *Wat.Res.*- 1987.- V.21, № 2.-P. 229-231.
554. Palin A.T. Current DPD methods for disinfectant residual measurement // *J. Inst. Water Eng. and Sci.*- 1986.- V.40, № 6.- 501-510.
555. Parshionikar S.U., Willian-True S., Fout G.S. et al. Waterborne Outbreak of Gastroenteritis Associated with a Norovirus // *Applied and Environmental Microbiology.*-2003.- V.69, N 9.-P. 5263-5268.
556. Patterson K.S., Lykins B.W., Richardson S.D. Mutagenicity of drinking water following disinfection // *Aqua.* - 1995 .- V. 2, № 1 . P.1-9.

557. Pavlasek I. Effect of disinfectants in infectiousness of oocysts of *Cryptosporidium* sp. // *Cesk. Epidemiol. Mikrobiol. Immunol.* –1984.- № 33.-P.97-101.
558. Pedersen K., Brandstrom L, Olsson A.-K. Gynnar vissa rorledningsmaterial vidhaftning och tillvaxt av bakterier i dricksvatten? // *Vatten.*-1986.-42, № 1.-P. 21-24.
559. Pedersen K. Biofilm development on stainless steel and PVC surfaces in drinking water// *Wat. Res.*- 1990.-V. 24, № 2.-P.239-243.
560. Peeters J.E., Mazas E.A., Masschelein W.J.et al. Effect of Disinfection of Drinking Water with Ozone or Chlorine Dioxide on Survival of *Cryptosporidium parvum* Oocysts // *Appl. environ. microb.*- 1989.- V. 55, N 6.- P. 1519-1522.
561. Peeters J.E., Van Opdenbosch E., Glorieux B. Demonstration of cryptosporidia in calf faeces: a comparative study // *Vlaams Diergeneesk. Tijdschr.*- 1982.-№ 51.-P.513-523.
562. Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Vincenti M. Disinfection by-products in drinking-water treatments. Mechanism of formation, analysis and research needs // *Chim. e ind. (Ital.).* - 1994 . V- 76, № 11. -P-701-707.
563. Rav-Acha Ch. The reaction of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects. Rewier paper// *Wat. Res.*- 1984.- V.18, N.11. - P. 1329-1341.
564. Rav-Acha Ch., Blits R. The different reaction mechanisms by which chlorine and chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Water // *Wat. Res.*- 1985.- V.19, № 10. - P. 1273-1281.
565. Rav-Acha Ch., Kummel M., Salamon I., Adin A. The effect of chemical oxidants on effluent constituents for drip irrigation // *Wat. Res.*- 1995.-V. 29, № 1.- P. 227-236.
566. Rav-Acha Ch., Serri A., Choshen E. (Goldstein), Limoni B. Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimizing the formation of

undesirable by-products // *Water Sci. and Technol.*-1985.- V.17, № 4-5.- 611-621.

567. Rav-Acha Ch., Blits R., Choshen E. et al. The action of chlorine dioxide on aquatic organic materials during the disinfection of drinking water // *J. Environ. Sci. and Health.*-1983.- V.18, № 5.- 651-671.

568. Rav-Acha Ch., Choshen E., Serri A., Limoni B. The role of formation and reduction of THM and chlorite concentrations in the disinfection of water with ClO_2 // *Environ. Pollut.*- 1985.- V.10, № 1.- P.47-60.

569. Reckhow D.A., Singer P.C. Chlorination by-products in drinking water from formation potentials to finished water concentrations // *J.AWWA.*-1990.-Vol.82, № 4.- P.173-180.

570. Reiß G. Kontinuierliches Meßverfahren zur Chlordioxidbestimmung in Wasser // *Chem.-Techn. (BRD).*-1990.- B.19, № 5. - 31-32, 34, 37.

571. Rekillke H. J. Brauchwasser in Trinkwasserqualität // *Ernährungsindustrie.*- 1986.- № 10.-S.18-21.

572. Revis N.W. et al Relationship of Drinking Water Disinfectants to Plasma, Cholesterol, and Thyroid Hormone Levels in Experimental Studies // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA.*- 1986.- № 83.-P.1485-1491.

573. Rice R.G., Gomez-Taylor M. Occurrence of by-products of strong oxidants reacting with drinking water contaminants-scope of the problem // *Environ. Health Perspect.*- 1986.- V.69.- P.31-44.

574. Richardson S.D., Thruston A.D. (Jr), Caughran T.V. et al. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine // *Water, Air and Soil Pollut.* -2000.- V.123, № 1-4.- 95-102.

575. Rickard A.H., Leach S.A., Hall L.S. et al. Phylogenetic Relationships and Coaggregation Ability of Freshwater Biofilm Bacteria // *Applied and environmental microbiology.*- 2002.-V. 68, N 7.- P. 3644-3650.

576. Ridenour G.M., Armbruster E.H. Bactericidal Effect of Chlorine Dioxide // J. AWWA.-1949.-V.41, №6.-P. 537-550.
577. Ridenour G.M., Ingols R.S. Bactericidal Properties of Chlorine Dioxide // J. AWWA.-1947.-V.39, №6.-P. 561-570.
578. Ridenour G.M., Ingols R.S. Inactivation of Poliomyelitis Virus by Free Chlorine // Amer. Jour. Public Health.-1946.-№ 36.-P.639-644.
579. Ridenour G.M., Ingols, R.S., Armbruster E.H. Sporidicidal Properties of Chlorine Dioxide // Water & Sewage Works.-1949.-V.96, N 8.-P.279-286.
580. Ringer W.C., Campbell S.J. Use of Chlorine Dioxide for Algae Control at Philadelphia//J.AWWA.-1955.-V.47, № 8.-P.740-747.
581. Ryu J.-H., Beuchat L.R. Biofilm Formation by Escherichia coli O157:H7 on Stainless Steel: Effect of Exopolysaccharide and Curli Production on Its Resistance to Chlorine // Applied and Environmental Microbiology.-2005.-V.71, N 1.-P. 247-254.
582. Robeck G.G. Chlorine is there a better alternative?// Sci.Total Environ.-1981.-V.18.-P.235-243.
583. Robert A., Bryan K., Georges R. Chlorine dioxide trial as a post disinfectant in Wiarton, Ontario // Proc. Fourth Intern. Symp.on Chloride Dioxide-2001.-AWWA,2001.-P.1021-1025.
584. Roberts P.V., Berg J.D., Aieta E.M., Chow B.M. Chlorine Dioxide for Wastewater Disinfection: A Feasibility Evaluation. -EPA-600/52-81-092.- Cincinnati, Ohio.-1981.
585. Roeske W. Mobile Chlorungsanlagen für die Desinfektion von Behältern und Rohrleitungen der Trinkwasserversorgung // BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerk., Rohrlitungsbau.- 2002.- 53.- № 1.- P. 40-44.
586. Rook J. Formation of haloform during chlorination of natural water // Water Treatm. Exam.-1974.- № 23.-P.234-237.

587. Roller S.D., Olivieri V.P., Kawata K. Mode of Bacterial Inactivation by Chlorine Dioxide // *Water Res.*- 1980.-V.14, № 6. -P. 635-641.
588. Rose J.B. Occurrence and significance of *Cryptosporidium* in water // *J. AWWA.*-1988.- V.80, N 2.- P. 53-58.
589. Rose J. B., Landeen L. K., Riley K. R., Gerba C. P. Evaluation of immunofluorescence techniques for detection of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts from environmental samples// *Appl. environ. microb.*- 1989.- V. 55, N 12.- P. 3189-3196
590. Rose J.B., Gerba C.P., Jakubowski W. Survey of potable water supplies for *Cryptosporidium* and *Giardia* // *Environ. Sci. Technol.* – 1991.-N 25.-P.1393-1400.
591. Rubin A.J., Engel G.P., Sproul O.J. Disinfection of amoebic cysts in water with free chlorine // *J. Wat. Pollut. Control Fed.*-1983.-N 55.-P.1174-1182.
592. Ruffell K.M., Rennecker J.L., Marinas B.J. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide // *Water Res.*- 2000. –V.34, № 3.- P. 868-876.
593. Rupp C.H. Chlordioxid - Eine Alternative zur Chlorung bei der Wasseraufbereitung // *Haustechn., Bauphys., Umwelt-techn.*- 1983.- 104, № 6.- 278, 351-353.
594. Rush B.A., Chapman P.A., Ineson R.W. *Cryptosporidium* and drinking water // *Lancet.*- 1987.- № 11.-P.632-633.
595. Saksa D. J., Smart R. B. Chemiluminescent analysis of chlorine dioxide with a membrane flow cell // *Environ Sci and Technol.*- 1985.- 19, № 5.- 450-454.
596. Sano E., Carlson S., Wegley L., Rohwer F. Movement of Viruses between Biomes // *Applied and Environmental Microbiology.*-2004.-V.70, N 10.-P. 5842-5846.
597. Sansebastiano G., Rebizzi V., Bellelli E., Sciarrone F. et al. Total halogenated organic (TOX) measurement in ground waters treated with hypochlorite and chlorine dioxide. Initial

results of an experiment carried out in Emilia-Romagna (Italy)
// *Wat. Res.*- 1995.-V. 29, № 4.- P. 1207-1209.

598. Savoir R., Romnee L., Masschelein W.J. Evaluation du bioxyde de chlore comme moyen limitant la formation de dérivés organohalogénés // *Aqua.*- 1987, № 2.- 114-117.

599. Scarpino P.V. et al. Effect of Particulates on Disinfection of Enteroviruses and Coliform Bacteria in Water by Chlorine Dioxide // *Proc. AWWA Water Qual. Technol. Conf. V.*- 1977.

600. Scarpino P.V., Brigano F.A.O., Cronier S., Zink M.L. U.S. Environmental Protection Agency publication // EPA-600/2-79-054. - U.S. EPAgency. - Cincinnati, Ohio.-1979.

601. Schalekamp M. Pre- and intermediate oxidation with ozone, chlorine and chlorine dioxide // *Water Supply.*- 1986.- V.4, № 1.- 499-522.

602. Schalekamp M. Verminderung der hygienisch bedenklichen Chlorverbindungen bei richtiger Anwendung der Vor- und Zwischenoxidation mit Ozon, Chlor und Chlordioxid. // *Gas-Wasser-Abwasser.*- 1986.-66, № 1, 5-21.

603. Schrott J. Einsatz von Chlordioxid-Anlagen zur Trinkwasserdesinfektion // *Energ. Wasser Prax.* -1999.- 50, № 11.- C. 428-433.

604. Schulze E. Einige Probleme der Überwachung von Trinkwasser aus bacteriologisch – hygienischer Sicht // *Z. gesuut Hyg.*-1984.-V.30, N 4.-219-221.

605. Scientific Assessment of EC standards for drinking water quality, JRC - Ispra, 1989.

606. Searcy K. E., Packman A. I., Atwill E.R., Harter T. Association of *Cryptosporidium parvum* with Suspended Particles: Impact on Oocyst Sedimentation // *Applied and Environmental Microbiology.*-2005.- V.71, N 2.-P.1072-1078.

607. Sedmak G., Bina D., MacDonald J., Couillard L. Nine-Year Study of the Occurrence of Culturable Viruses in Source Water for Two Drinking Water Treatment Plants and the Influent and Effluent of a Wastewater Treatment Plant in

Milwaukee, Wisconsin (August 1994 through July 2003) // Applied and Environmental Microbiology.-2005.-V.71, N 2.- P. 1042-1050.

608. Seidler R.J., Morrow J.E., Bagley S.T. Klebsiellae in drinking water emanating from redwood tanks // Appl. environ. microb. -1977.- V. 33, N 5.-P. 893-900.

609. Sen A.C., Owusu-Yaw J., Wheeler W.B., Wei C.I. Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with tryptophan, N-methyltryptophan, and 3-indolelactic acid: kinetic and mutagenicity studies // J. Food Sci. -1989. - V.54, № 4. -P.1057-1060.

610. September S. M., Brözel V. S., Venter S. N. Diversity of Nontuberculoïd Mycobacterium Species in Biofilms of Urban and Semiurban Drinking Water Distribution Systems // Applied and environmental microbiology.- 2004.-V. 70, N 12.- P. 7571-7573.

611. Severin B.F., Suidan M.K., Englebrecht R.S. Kinetic Modelling of U.V. Disinfection of Water // Water Res.- 1983.- № 17.-P.1669-1680.

612. Shuval H. I. Detection and Control of Enteroviruses on the Water Environment // Developments in Water Quality Research. -Humphrey Science Publishers, Ann Arbor .- 1970.

613. Sibille I., Sime-Ngando T., Mathieu L., Block J.C. Protozoan Bacterivory and Escherichia coli Survival in Drinking Water Distribution Systems // Applied and Environmental Microbiology.-1998.- V.64, N 1.- P 197-202.

614. Siddiqui M., Von Gunten U. Chlorine-Ozone Interactions-Formation of Chlorate // 1995 Ann. Conf. Proc. EAWAG, Switzerland. - AWWA, 1998. - P.855-877.

615. Simpson G. D., Miller R. F., Laxton G. D., Clements W. R. Chlorine dioxide: the 'ideal' biocide? Part II. - Spec. Chem. - 2000.- 20, № 10.- P. 400, 402.

616. Simpson G.D. Biofilm: Removal and Prevention with Chlorine Dioxide // Proc.Chlorine Dioxide: Drinking Water,

Process Water and Wastewater Issues. Intern. Symp. – AWWA - AWWARF, 1997. – P.123-135.

617. Singer P. C. Assessing ozonation research needs in water treatment // J.AWWA.-1990.-V.82.- N 10.-P. 78-88.

618. 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, N.11. - P. 75-76.

619. Singer Ph.C. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water//Denver,AWWA-1999.- 424 p.

620. Sloommaekers B., Tachiyashiki S., Wood D., Gordon O. The Removal of Chlorite Ion and Chlorate Ion from Drinking Water // Proc. Conf. Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. - AWWA, Denver, CO. - 1999.- 26 p.

621. Smith H. V. Cryptosporidium and water. A review // J. Institution Wat. Environ. Manage.-1992.-V.6, № 4.-P.443-451.

622. Smith E.M., Goyal S.M. et al. Occurrence of rota- and enteroviruses in drinking and environmental water in developing nation // Water res.-1984.- V.18, № 5.-P.567-571.

623. Smith J.E., McVey J.L. Virus Inactivation by Chlorine Dioxide and Its Application to Storm Water Overflow // Proc. ACS.- 1973.-V.13, № 2.-P.177-183.

624. Smith H.G. The toxicity of chlorine to a common vascular aquatic plant // Wat. res.-1984.-V.18, № 8.-P.1037-1043.

625. Soteland N., Carlberg G. E, Hongslo J. Efl'uents de blanchiment - étude de quelques facteurs modifiant l'impact sur l'environnement // Rev. ATIP.-1984.- V.38, № 9.- 484, 505-508, 510.

626. Sproul O.J., Chen Y.S.R., Engel G.P., Rubin A.J. Comparison of Chlorine and Chlorine Dioxide for the Inactivation of an Amoebic Cyst // Envir. Technol. Letters.- 1983.- №4.-P.335-342.

627. Stachel B., Lahl U., Schroer W., Zeschmar B. Trinkwasserchlorung. Nebenprodukte der Chlor- und Chlordioxid-Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung // GIT.-1986.- 30, № 4.- S. 315-316, 318-320, 323-325.
628. Stalder R., Klosterkoetter W. Studies on the reap-pearance of a bacterial flora in drinking water after ozonisation // Zbl. Bact. Reihe .-1976.- V.161, № 5-6.-P.474-481.
629. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WPCF, Washington, D.C.(14th Ed., 1976).
630. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WEF, Washington, D.C.(20th Ed., 1998).
631. Steinbergs C. Z. Removal of By-products of Chlorine and Chlorine Dioxide at a Hemodialysis Center // J.AWWA. - 1986. – V. 78, N.6. - P. 94-98.
632. Steller R. Qualité et traitement de l'eau de boisson distribuée dans les villes de Neuchâtel et de la Chaux-de-Fonds // Gas – Wasser- Abwasser.- 1987.- 67, № 9.-S. 569-586 .
633. Sterling C. R. Cryptosporidium: The Water Industry's New Stomachache // Water Technology.-1990.-N7.-P. 50-52.
634. Stevens A.A. Reaction products of chlorine dioxide // Environ.Health. Persp.- 1982.-N 46.-P.101.
635. Stoodley P., Wilson S., Hall-Stoodley L. et al. Growth and Detachment of Cell Clusters from Mature Mixed-Species Biofilms // Applied and environmental microbiology.- 2001.-V. 67, N 12.- P. 5608-5613.
636. 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.-13, № 2.-P.163-169.
637. Suh D.H., Abdel-Rahman M.S., Bull, R.J. Effects of chlorine dioxide and its metabolites in drinking water on faetal development in rats // Jou. Appl. Toxicol.-1983.- № 3.- P.75-80.

638. Synan J.F., MacMahon J.D., Vincent G.P. Chlorine Dioxide-A Development in Treatment of Potable // *Water W.W. Sew.* - 1944. – V. 91, N 5. - P. 423-428.
639. Świetlik J., Dabrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone // *Wat.Res.-2004.- №3.- P.547-554.*
640. Taylor D.H., Pfohl R. J. Effects of Chlorine Dioxide on the Neurobehavioral Development on Rats // *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects.- 1985.- V. 5.- P.355-364.*
641. Taylor F. Viruses...What is the Significance in water Supplies//*J. Maine Wtr, Utilities.-1973.-V.49, N 17.-P.67-75.*
642. Taylor F.B. Viruses-What Is Their Significance in Water Supplies? //*J. AWWA.- 1974.-V.66, № 5.-P.306-311.*
643. Taylor G.R., Butler M. Comparison of the Virucidal Properties of Chlorine, Chlorine Dioxide, Bromine Chloride and Iodine // *Jour. Hygiene.- 1982.- № 89.-P.321-338.*
644. Taylor G.R. The limitations of redox potential as an estimate of the virucidal properties of disinfectants // *Viruses and Wastewater Treat., Proc. Int. Symp., Guildford, 15-17 Sept., 1980. - Oxford. – 1981.- P. 183-187.*
645. Taylor R.H., Falkinham J.O., Norton C.D., LeChevallier M.W. Chlorine, Chloramine, Chlorine Dioxide, and Ozone Susceptibility of *Mycobacterium avium* // *Applied and Environmental Microbiology.-2000.-V.66, N 4.-P.702-1705.*
646. Tate C.H. Latest study finds utilities satisfied with ozone // *Water Eng. and Manag.-1991.-V.138.- N 2.-P. 24-25.*
647. Thaddeus K. Graczyk Recovery of Waterborne *Cryptosporidium parvum* Oocysts by Freshwater Benthic Clams (*Corbicula fluminea*) // *Appl. Environ. Microbiol. - 1998. - V.64, № 2 - P. 427-430.*
648. Thiessen G.P. et al. The Efficacy of Chlorine Dioxide in Controlling Salmonella Contamination and Its Effect on Product

Quality of Chicken Broiler Carcasses // *Poult. Sci.*- 1984.-№ 63.-P.647-650.

649. Tiff E.C. et al. Enhancement of High-Rate Disinfection by Sequential Addition of Chlorine and Chlorine Dioxide // *Jour. WPCF* .- 1977.-№ 49.-P.1652-1660.

650. Toth G.P., Long, R.E., Smith M.K. Effects of chlorine dioxide on the developing rat brain // *Jour. Toxicol. Envir. Health.*- 1990.- № 31.-P.29-36.

651. Trihalomethanes in drinking water (sampling, analysis, monitoring and compliance). US Environmental Protection Agency EPA/570/9-83-002 (1983).

652. Trinkwasserverordnung. Leitfaden zur Trinkwasserverordnung. // *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.* - 2001.

653. Tuthill R., Calabrese E.J., Moore G., Guist R. Chlorine dioxide use and reproductive outcomes // *US EPA Symposium Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-Products, USA, 1981.*

654. Tzipori S. Cryptosporidiosis of Animal and Humans // *Microbiological Reviews.* 1983. - № 47. - P.84-96.

655. United States Environmental Protection Agency (US EPA) Draft Drinking Water Health Criteria Document for Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate.- Office of Science and Technology.- Office of Water.- USA.- 1996.

656. Uso combinate di biossido di doro e carbone attivo granulare Centrale di potabilizzazione di Pontelagoscuro.- *Inquinamento.*- 1986.- V.28, № 3.-P.48-53.

657. Vakili M. Chlorate Poisoning in Childhood- A Case Report // *Jour. Tropical Pediatrics.*- 1977.-№ 23.-P.119-128.

658. Valente J. Chlorite et chlorate en tant que sous-produits de reaction résultant du traitement des eaux par le bioxyde de chlore et leur surveillance analytique // *Water Supply.*- 1986.- 4, № 3.- 141-166.

659. Van Dijklooyard A.M., Wondergem E. Toepasbaarheid van chloordioxyde bij de desinfectie van drinkwater in Nederland // Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterbehandel.- 1988- 21, № 12.- 322-326, 309, 319.
660. 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.- Vol.14.- N 5.-P. 501-509.
661. Vaughn J.M., Chen Y. S., Lindburg K., Morales D. Inactivation of human and simian rotaviruses by ozone // Appl. environ. microb.- 1987.- V. 53, № 12.- P. 2218-2221.
662. Vaughn J.M., Chen Y. S., Thomas M.Z. Inactivation of human and simian rotaviruses by chlorine // Appl. environ. microb.- 1986.- V. 51, № 4.- P. 391-394.
663. Vel Leitner, N.Karpel, De Laat J., Dore M. et al. Evolution des concentrations en chloride et en chlorate au sein des filieres de potabilisation comprenant une preoxydation an dioxyde de chlore// Techn. sci. meth. - 1996. - N 1. - P.27-33.
664. Versteegh J.F.M., Cleven R.F.M.J. Chloriet en chloraat in drinkwater: een desinfectie- of een milieuprobleem? // Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterehandel.- 1996.- 26, N 23. - P.680-686.
665. Versteegh J.F.M., Hrubec J., Cleven R.M. Chlorite and Chlorate in Drinking Water: DBFs or Environmental Pollutants? // 1998 Ann.Conf. Proc AWWA, Water Quality. - San Antonio, TX, 1998.-P.231-249.
666. Volford A., Wittmann M., Marlovits G. et al. Platinum as a chlorine dioxide/chlorite redox electrode in ClO₂-based oscillating reactions and a new semibatch oscillator: The ClO₂ - acetone System with inflow // J. Phys Chem. - 1997. - 101, № 19. - P. 3720-3726.
667. Von Bonsdorff C.H., Hovi T., Makela A.P. et al. Rotavirus associated with acute gastroenteritis in adults // Lancet .-1976.- № 3.-P.423-430.

668. Voudrias E.A., Dielmann L. M. J., Snoeyink V.L. et al. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon // *Wat. Res.*- 1983.- V.17, № 9.- 1107-1114.
669. Vulcan chemicals. The treatment of cooling water with chlorine dioxide // *Technical & environmental services.*-1-800-873-4898.-8 p.
670. Wahlroos G. Försök med dubbelkoagulering av svårbehandlat råvatten i Åbo stad. // *Vatten.*-1984.- 40, № 1.- 46-52.
671. Wajon J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P. Oxidation of phenol and hydro-quinone by chlorine dioxide // *Env.Sci. Technol.*- 1982.- V.16, № 7.- 396-402.
672. Walker G.S., Lee T. , Aieta E. M. Chlorine Dioxide for Taste and Odor Control//*J.AWWA.*-1986.-V.78, N.3.-P. 84-93.
673. Warming to ozone // *Water and Waste Treat.*-1992.- V.35, N 4.-P. 12-16.
674. Warren I.C., Hutchinson M., Ridgeway J.W. Comparative Assessment of Swimming Pool Disinfectants / Disinfectants: Their Use and Effectiveness // Academic Press, San Francisco, Calif.- 1981.
675. Warriner R., Kostenbader Jr K.D., Cliver D.O., Ku W.-C. Disinfection of advanced wastewater treatment effluent by chlorine, chlorine dioxide and ozone. Experiments using seeded poliovirus//*Wat.Res.*-1985.-Vol.19, №12.-P.1515-1526.
676. Water Chlorination Principles and Practices. AWWA Manual M20 // AWWA, Denver, CO. -1999. – 980 p.
677. Wei C. I., Sen A. C., Fukayama M. F. et al. Reactions involving HOCl or ClO₂ with fatty acids under aqueous conditions and mutagenicity of reaction products // *Can. Inst. Food Sci. and Technol. J.*- 1987.- 20, № 1.- 19-24.
678. Weir S.C., Pokorny N.J., Carreno et al. Efficacy of Common Laboratory Disinfectants on the Infectivity of Cryp-

- tosporidium parvum Oocysts in Cell Culture // Applied and Environmental Microbiology.-2002.- V.68, N 5.-P. 2576-2579.
679. Welch J.L., Folinazzo J.F. Use of Chlorine Dioxide for Cannery Sanitation and Water Conservation // Food Technol.-1959.- № 3.- P.231-236.
680. Werdehoff K.S., Singer P.C. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products // J.AWWA. - 1987. – V. 79, N.9. - P. 107-113.
681. Werdehoff K.S., Singer P.C. Effects of chlorine dioxide on trihalomethane and total organic halide formation potentials and on the formation of inorganic by-products // Annu. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986: Proc.- Denver (Colo), 1986. – P. 347-364.
682. Werner P. Untersuchungen der Aktivkohlefiltration zur Trinkwasser-aufbereitung // Veroff. Bereichsund Lehrstuhls Wasserchem. und DVGW - Forschungsstelle Engler-Bunte- Inst.- Univ.Karlsruhe.- 1982.-1/4, № 19.- S.1-139.
683. Wgsowski J. Analiza wpływu jakości wody na dawkę dwutlenku chloru // Ochr. środow. – 2001.- N 4.- 33-35.
684. White C. Disinfection: Present and Future AWWA // J.AWWA. - 1974. – V. 66, № 12. - P. 689-690.
685. White G.C. Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth Edition//San Francisco,CA.-1999-1590 p.
686. WHO Guidelines for drinking water quality.- 2nd ed..- Vol.1. Recommendations.-World Health Organisation.- Geneva.- 1993.
687. WHO Guidelines for drinking water quality.- 2nd ed..- Vol.2.- Health criteria and other supporting information.- World Health Organisation.- Geneva.- 1996.
688. Wierenga J.T. Recovery of Coliforms in the Presence of a Free Chlorine Residual // J.AWWA. - 1985. – V. 78, N 1. - P. 83-90.

689. Wilde E.W. et al. Comparison of chlorine and chlorine dioxide toxicity to fathead minnows and blungice // *Water res.*-1983.- V.17, № 10.-P.1327-1331.
690. Williams M.M., Braun-Howland E.B. Growth of *Escherichia coli* in Model Distribution System Biofilms Exposed to Hypochlorous Acid or Monochloramine//*Applied and Environmental Microbiology.*-2003.-V.69, № 9.-P. 5463-5471.
691. Williamson L.J. Epidemiological studies on cancer and organic compounds in US drinking water // *Sci. Total Environ.*-1981 - № 18. - C.187-203.
692. Wilson R. Stabilised ClO₂ - a biocide success // *Water and Waste Treat.* - 1995.- V. 38, № 7.- C. 36.
693. Yokose Y., Uchida K., Nakae D. et al. Studies of carcinogenicity of sodium chlorite in B6C3F1 mice// *Environ. Health Perspect.*- 1987.- № 76.- 205-211.
694. Yolken R.H., Bishop C.A., Townsend T.R. et al. Infectious gastroenteritis in bone-marrow-transplant recipients // *N. Engl. J. Med.*- 1982.-№ 306.-P.1009-1012.
695. Yoshko M.A., Pipes W.O., Christian R.R. Coliform occurrence and chlorine residual in small water distribution systems // *J.AWWA.*- 1983.-V.75, N 7.-P.371-374.
696. Zimmer G. Wasseraufbereitung mittels Chlordioxid // *Dtsch. Milchwirt.* - 1994. - 45, № 11. - C. 500-501.
697. Zissis G., Lambert J.P., Fonteyne J., DeKeyel D. Child-mother transmission of rotavirus? / *Lancet.*- 1976.-№ 3.-P.96-101.
698. Zoeteman B.C.J., Hrube C.J., de Greet E., Kool H.J. Mutagenic activity associated with By-products of drinking water disinfection by chlorine, chlorine dioxide, ozone and UV-irradiation // *Environ. Health Perspect.*-1982.- № 46.- P.197-205.
699. Гончарук В. Химия воды, проблемы питьевого водоснабжения: состояние и перспективы развития //

Ecological chemistry. Latest advances. Book of proceedings.- Chisinau, Moldova.-2005.-С.54-71.

700. Bogatu C. Advanced oxidation of some phenolic compounds in water solution by use chlorine dioxide and Fenton reagent // Ecological chemistry. Latest advances. Book of proceedings.-Chisinau, Moldova.-2005.-139-148.

701. Drinking water regulations and health advisories. - Office of Water USEPA. - Washington. - 1994.

702. Балашова В.В., Горяинова Г.С. Процессы биообрастаний систем питьевого и технического водоснабжения // Вод.и сан. тех.- 1989.-№ 11.- С.26-27.

703. Петренко Н.Ф., Васильева Т.В. Изучение токсичности воды при обеззараживании диоксидом хлора //Тези доповідей II з'їзду токсикологів України / Під ред.член-кор. АМН України М.Г.Проданчука.-Київ.-2004 р.-С.45.

704. Cabridens R. Evolution de la qualite de l'eau dans les reseaux de distribution. Avant-propos // Techn., sci., meth. - 1996.- N 6.- P. 295-315.

705. Fransolet G., Masschelein W.-J. Evolution bacterienne et germes tests des eaux en reseau Redefinition de l'obnectif sanitaire // Techn., sci., meth. - 1996.- N 6. - P. 316-329.

706. Гончарук В.В. Вода: Проблемы устойчивого развития цивилизации в XXI веке // ИКХХВ НАН Украины, Киев.- 2003.- 48 с.

707. Гончарук В.В., Скубченко В.Ф. Концепція поліпшення якості питної води в Україні в контексті сталого розвитку // Проблеми сталого розвитку України.- К.: БМТ.- 2001.- С. 347-356.

708. Гончарук В.В., Жукинский В.Н., Чернявская А.П. Скубченко В.Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения // Химия и технология оды.-2003.-Т.25, № 2.-С.106 - 157.

709. Гончарук В.В., Руденко А.В., Коваль Э.З., Савлук О.С. Проблема инфицирования воды возбудителями микозов и перспективы ее решения // Химия и технология воды, 2004.-Т.26, № 2.-С.120-144.
710. Nieminski E.C., Ongerth J.E. Removing Giardia and Cryptosporidium by conventional treatment an a direct filtration // J.AWWA.- 1996. - № 9.- P.96-106.
711. Oleszkiewicz J. A. The Most Important Global Commodity We Take for Granted // Water supply and Water Quality: Proc. IV Internat. conf. - Krakow, 2000.- P.29-31.
712. Haas Ch. N., Crockett Ch. S., Rose J.B. et all. Assessing the risk posed by oocysts in drinking water // J.AWWA. - 1996. - № 9.- P.96-106.
713. Романенко Н.А., Сергиев В.П., Сабгайда Т.П. Среда обитания человека и паразитарные болезни // Экологически обусловленные заболевания человека: методологические проблемы и пути их решения: Мат-лы Пленума Межвед. научн. совета по ЭЧ и ГОС РФ. - М.:РАМН, 2000. - С.106-107.
714. Романенко Н.А. Санитарно-паразитологическая характеристика среды обитания человека в России на рубеже XXI века // Проблемы биомедицины на рубеже XXI века: Сб.науч.тр. - М.: РАЕН, 2000.- С.154-164.
715. Botzenhart. K. Health related microbiology: Dealing with waterborne Cryptosporidium and Giardia and other waterborne pathogens // IWA. National report from Germany. – Berlin, 2001.- 5 p.
716. Payment P. Tap water and public health - the risk factor // Water-21.– 2000. -№ 8. - P.9.
717. Craun G. F., Berger P. S., Calderon R. L. Coliform bacteria and waterborne disease outbreaks // J.AWWA. - 1997.- № 3 - P.96-104.
718. Fisheder R., Shulze-Robbecke R. Micobacteria in drinking water: How to interpret positive results considering the

requirements of the German Drinking Water Act // *Abstr.Pap.Congr.Dtsch.Ges.Hyg.und Mikrobiol.* – 1998.- № 5-6.- P.441.

719. Stout J.E., Yu V.L., Muraca P. et all. L'eau potable mise en cause dans des cas sporadiques de maladie des legionnaires non nosocomiaux // *Energ.sante. Serv.etud.med.* – 1997.-V.3, № 2.- P.260.

720. LeChevallier M.W., Norton W.D. Examining Relationships Between Particle Counts and Giardia, Cryptosporidium, and Turbidity // *J.AWWA.*- 1998.- № 12 - P.54-60.

721. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. - С. 3-9.

722. Рой А.А., Коваль Э.З., Якушин В.М. Микробное загрязнение в системе водоподготовки // *Микробиологический журнал.* – 1995.- Т. 57, № 4.- С. 60-66.

723. Бондаренко В.И., Попович Г.Г., Григорьева Л.В. Чувствительность энтеровирусов к синтетическим моющим средствам // *Микробиологический журнал.* – 1985.- Т. 47, № 1.- С. 74-77.

724. Похил С.И., Деркач С.А., Пивненко Т.В., Перцхалава Т.В. Идентификация видов семейства Enterobacteriaceae, образующих сероводород // *Микробиологический журнал.* – 1998.- Т. 60, № 4.- С. 3-14.

725. Ключникова Т.М., Чернышенко Д.В., Касаткина Т.П. Сульфатвосстанавливающая способность бактерий рода *Pseudomonas* // *Микробиологический журнал.* – 1992.- Т. 54, № 2.- С. 49-54.

726. Коптева Ж.Н., Занина В.В. Пиляшенко-Новохатный А.И. и др. Формирование микробных сообществ на поверхности защитных покрытий // *Микробиологический журнал.* – 2001.- Т. 63, № 2.- С. 3-9.

727. Thurston-Enriquez J.A., Haas C.N., Jacangelo J., Gerba C.P. Inactivation of Enteric Adenovirus and Feline Calicivirus

by Chlorine Dioxide // Applied and Environmental Microbiology.- 2005.-V.71, № 6.- P.3100-3105.

728. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды.-Часть 2.- Киев: «Наукова думка».- 1980.- 1206 с.

729. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водоемах санитарно-бытового водопользования и рыбохозяйственных водоемах // в кн. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды.-Часть 2.- Киев: «Наукова думка».-1980.- 1206 с.

730. Karpel V.L. N., De Laat J., Dore M. et al. Evolution des concentrations en chlorure et en chlorate au sein des filieres de potabilisation comprenant une preoxydation au dioxyde de chlore // Techn. sci. meth. – 1996. - N 1. - P.27-33.

731. Квасников Е.И., Нагорная С.С., Куберская С.Л. Дрожжи воды реки Днепр // Микробиологический журнал. – 1982.- Т. 44, № 1.- С. 42-45.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА	14
РАЗДЕЛ 2. РЕАКЦИИ ДИОКСИДА ХЛОРА С КОМПОНЕНТАМИ ВОДЫ	17
2.1. Физико-химические свойства диоксида хлора	17
2.2. Реакции диоксида хлора с органичес- кими соединениями	23
2.3. Реакции диоксида хлора с неорганичес- кими соединениями	52
2.4. Образование хлоритов и хлоратов	55
РАЗДЕЛ 3. БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ДИОКСИ- ДА ХЛОРА	71
3.1. Микробная контаминация источников водоснабжения и питьевой воды	71
3.2. Бактерицидное действие диоксида хлора	82
3.2.1. Изучение бактерицидного и бактерио- статического действий диоксида хлора по отношению к хлоррезистентным мезофильным бактериям	106
3.3. Вирулицидное действие диоксида хлора.	114
3.3.1. Гигиеническая оценка вирулицидного действия диоксида хлора в технологиях подготовки питьевой воды.	141

3.3.2.	Эпидемиологические исследования взаимосвязи заболеваемости населения вирусным гепатитом А и обеззараживанием питьевой воды диоксидом хлора . . .	144
3.4.	Протозооцидное, спороцидное, альгоцидное и микоцидное действие диоксида хлора	157
3.4.1.	Протозооцидное действие	157
3.4.2.	Спороцидное действие.	177
3.4.3.	Альгоцидное действие.	178
3.5.	Диоксид хлора как средство устранения биопленок.	179
3.6.	Гигиеническая оценка обеззараживающего эффекта диоксида хлора на различных стадиях технологического процесса водоподготовки.	191
3.7.	Сравнительная характеристика эффективности диоксида хлора и других окислителей.	195
РАЗДЕЛ 4.	ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОРГАНИЗМ	203
4.1.	Изучение токсичности воды, обработанной диоксидом хлора, на бактериальных тест – культурах	250
РАЗДЕЛ 5.	МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА	261
РАЗДЕЛ 6.	ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ	277
6.1.	Общая характеристика применения диоксида хлора в водоподготовке	277

6.2.	Опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки	286
6.2.1.	Гигиеническая оценка вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г.Южного	315
6.2.2.	Гигиеническая оценка первичного обеззараживания (предокисления) диоксидом хлора воды Изобильненского водохранилища	318
6.2.3.	Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды оз.Ялпуг.	326
6.2.4.	Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды из подземных источников (г.Новополоцк, Республика Беларусь)	333
6.2.5.	Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Желтые Воды	336
6.2.6.	Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Кременчуг	342
6.2.7.	Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г.Севастополь	348
6.3.	Дезинфекции диоксидом хлора водочистного оборудования, фильтрующих материалов, сорбентов	355
6.4.	Обеззараживание диоксидом хлора сточных вод	361

РАЗДЕЛ 7.	ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ДРУГИХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ...	376
РАЗДЕЛ 8.	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ	387
РАЗДЕЛ 9.	ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ	392
РАЗДЕЛ 10.	АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ	396
10.1.	Иодометрический метод	397
10.2.	Метод определения с применением N,N-диэтил-пара-фенилендиамин-сульфата (ДФД)	409
10.3.	Другие методы	413
	ОБСУЖДЕНИЕ	421
	БИБЛИОГРАФИЯ	444