

## ЛІТЕРАТУРА

1. Сердюк А.М. Навколишнє середовище і здоров'я населення України /А.М. Сердюк //Довкілля та здоров'я. - 1998. - №4 (7). - С. 2-6.
2. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г. по качеству воды, предназначенной для потребления человеком //Official Journal of the European Communities. - 1998. - 54 с.
3. Тимченко О.І. Генофонд і здоров'я: розвиток методології оцінки /О.І. Тимченко, А.М. Сердюк, С.С. Карташова. - К. : Міжрегіонал. видавничий центр «Медінформ», 2008. - 184 с.
4. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных /М.Ю. Антомонов. - К., - 2006. - 558 с.
5. Шиган Е.Н. Методы прогнозирования и моделирования в социально-гигиенических исследованиях /Е.Н. Шиган. - М.: Медицина, 1986. - 208 с.
6. Закон України «Загальнодержавна програма «Питна вода України на 2006-2020 роки» /Під ред. від 03.03.2005 р. №2455-IV //Відомості Верховної Ради України (ВВР). - 2005. - №15. - 24 с.

**Резюме.** Гигиеническая оценка хронического воздействия хлороформа питьевой воды на здоровье населения.

В работе представлены результаты анализа неопухоловой и онкологической заболеваемости населения, обусловленной длительным воздействием хлороформа питьевой воды. Показан прогноз изменения уровней заболеваемости и распространенности приоритетных патологий в зависимости от концентрации хлороформа в питьевой воде.

**Summary.** Hygienical estimation of chloroforms' in a drinking water chronic influence on a population health.

The results of analyses untumour and oncology morbidity of population are presented under chloroforms' in a drinking water protracted influence. The changes of levels to morbidity are forecast depending on the concentration of chloroform in a drinking water.

УДК 614.777:628.16

## ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ПОСЛІДОВНОЇ КОМБІНОВАНОЇ ДІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ ТА ХЛОРУ ДЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ

Петренко Н.Ф.

ДП «Український науково-дослідний інститут медицини транспорту» МОЗ України,  
м. Одеса

**Вступ.** Існуючі засоби знезараження води не мають абсолютних властивостей, таких як безпечність для людини та навколишнього середовища, високий знезаражувачий ефект, пролонгована дія і невисока вартість.

Тому очевидно, що при підготовці питної води доцільно застосовувати комплекс дезінфектантів, що дозволило би зменшити їхні недоліки. Крім того, правильно

підібрані дезінфектанти за комплексної обробки води приводять до виникнення синергічних ефектів (коли дія комплексу дезінфектантів перевищує суму ефектів окремих дезінфектантів). Це забезпечує більш високий антимікробний ефект при збереженні або навіть зниженні доз реагентів, що вводяться. Роботи у цьому напрямку широко ведуться в усьому світі [1].

Послідовне комбіноване застосування таких окислювачів як хлор (гіпохлорит натрію) та діоксид хлор – найбільш розповсюджених засобів знезараження води централізованого водопостачання, досліджено недостатньо.

Відомо, що основними побічними продуктами знезараження води хлором є хлорорганічні сполуки [2], при знезараженні води діоксидом хлору – хлорит-аніон [3,4]. Комбінуючи ці окислювачі, можливо досягти ефективного знезараження питної води за відсутності побічних продуктів знезараження у концентраціях, що перевищують гігієнічні нормативи.

У літературі приведено суперечливі дані щодо сумісного знезараження води хлором та діоксидом хлору. Згідно одним даним присутність гіпохлорит-іонів ( $\text{ClO}^-$ ) сприяє розпаду діоксида хлору при помірно лужному значенні рН [5]. Інші автори вважають, що хлорноватиста кислота ( $\text{HClO}$ ) може окислювати хлорити до хлоратів [6]. Відомо, що сумісне застосування хлору і діоксида хлору використовується при знезараженні питної води для зменшення утворення хлоритів, ТГМ, а також для скорочення витрат реагентів [7].

**Мета даного дослідження** – гігієнічне обґрунтування технології знезараження води централізованого господарсько-питного водопостачання комбінованою дією діоксида хлору та хлору (гіпохлориту натрію) для забезпечення епідемічної безпеки та хімічної

нешкідливості води, відсутності токсичної дії.

#### Основні завдання:

1. Дослідити технологічні схеми послідовного застосування окислювачів.
2. Вивчити особливості процесу передокислення річкової діоксидом хлору.
3. Проаналізувати та дослідити механізми реакцій, що протікають при знезараженні води комбінованою дією діоксида хлору та хлору (гіпохлориту натрію).
4. Розробити алгоритм впровадження оптимальної комбінованої дії діоксида хлору та хлору (гіпохлориту натрію) для знезараження питної води.

**Методи досліджень.** У роботі використані органолептичні, хімічні, експрестоксикологічні, мікробіологічні, гігієнічні і статистичні методи досліджень. Дослідження води виконані за стандартними методами.

**Результати досліджень.** Вивчені послідовні процеси знезараження із застосуванням хлору (гіпохлориту натрію) та діоксида хлору для підготовки води централізованого господарсько-питного водопостачання. На основі результатів досліджень на 5 природних водах встановлено, що найбільш оптимальною схемою введення окислювачів є передокислення діоксидом хлору та постзнезараження хлором чи гіпохлоритом натрію, при цьому досягається висока біоцидна дія (у т.ч. віруліцидна), відсутність основних побічних продуктів знезараження цих окислювачів – ТГМ та хлорит-аніонів у гігієнічно значимих концентраціях (табл. 1).

Таблиця 1. Узагальнені результати вивчення різних комбінацій застосування хлору та діоксида хлору в технології підготовки питної води.

Технологічні схеми	Утворення хлоритів	Утворення ТГМ	Токсично-генетична оцінка зразків води у бактеріальній тест-системі <i>S. typhimurium</i> TA 100	
			Токсичність, % життєздатних клітин	Мутагенна активність, відн. од.
Річкова вода	<ГДК	<ГДК	242,0	1,0
$\text{Cl}_2$ , коагуляція, фільтрування, $\text{Cl}_2$	< ГДК	>ГДК	40	2,0
$\text{ClO}_2$ , коагуляція, фільтрування, $\text{ClO}_2$	>ГДК	<ГДК	120	1,0
$\text{Cl}_2$ , коагуляція, фільтрування, $\text{ClO}_2$	< ГДК	>ГДК	40	1,0
$\text{ClO}_2$ , коагуляція, фільтрування, $\text{Cl}_2$	<ГДК	<ГДК	290	1,0
Без передокислення, коагуляція, фільтрування, $\text{ClO}_2$	>ГДК	<ГДК	100	1,0
Без передокислення, $\text{Cl}_2$	< ГДК	>ГДК	30	5,0

При гігієнічному обґрунтуванні застосування комбінованих методів знезаражування у технологіях підготовки питної води не можна виключати можливості утворення токсичних продуктів, що можуть мати віддалений, у тому числі мутагенний ефект. У цьому випадку найпоширенішим методичним прийомом є біотестування з використанням бактеріальних тест-систем.

Результати токсично-генетичної оцінки зразків води у бактеріальній тест-системі *S. typhimurium* TA 100, які приведені у табл.1, свідчать, що серед досліджених проб

води найбільш токсичною є вода, підготовлена за схемою “без передокислення”.

Дослідження включали, насамперед, визначення  $\text{ClO}_2$ -поглинання річковою водою. Процес  $\text{ClO}_2$ -поглинання природною водою досліджували аналогічно хлоропоглинанню, тобто вивчали залежність залишкової концентрації  $\text{ClO}_2$  від введеної дози цього окислювача за 30 хв. контакту.

На рис.1 представлена крива  $\text{ClO}_2$ -поглинання річковою водою за 30 хв. та залежність концентрації утворених хлорит- та гіпохлорит-аніонів від введеної дози діоксиду хлору.

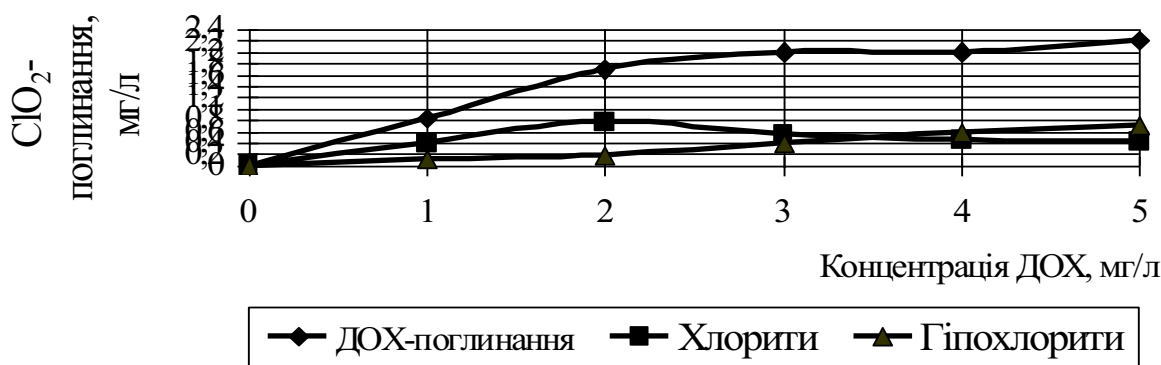
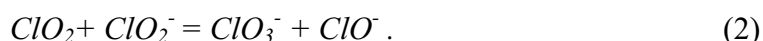
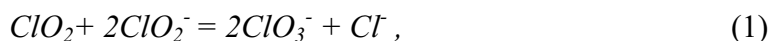


Рисунок 1. Крива  $\text{ClO}_2$ -поглинання річкової води та залежність концентрації утворених хлоритів від введеної дози діоксиду хлору.

Слід зазначити, що максимальна концентрація хлоритів –  $0,80 \text{ мг/дм}^3$  утворилися протягом 30 хв. у річковій воді при введеній дозі діоксиду хлору  $2 \text{ мг/дм}^3$  (вихід хлоритів – 40% у розрахунку на введений окислювач), тобто, максимальна концентрація хлоритів утворюється при введенні до води діоксиду хлору у дозі, що дорівнює значенню  $\text{ClO}_2$ -поглинання.

Як видно із рис. 1, при обробці води концентрацією, що перевищує значення  $\text{ClO}_2$ -поглинання води, концентрація хлоритів знижується.

На нашу думку, це пов'язано з тим, що надлишок діоксиду хлору реагує з хлорит-аніоном з утворенням хлорат-, гіпохлорит- та хлорид-аніонів за реакціями:

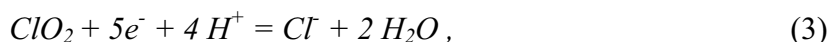


Якщо порівняти значення  $\text{Cl}_2$ -поглинання та  $\text{ClO}_2$ -поглинання, то отримаємо наступне співвідношення, середнє значення якого складає  $2,58 \pm 0,075$ .

Це співвідношення практично дорівнює співвідношенню молярних мас еквіва-

лентів хлору ( $35,5 \text{ мг/ммоль}$ ) та діоксиду хлору ( $13,5 \text{ мг/ммоль}$ ) = 2,63.

Молярна маса еквівалента  $M_e$  ( $\text{ClO}_2$ ) розрахована для реакції:



коли діоксид хлору відновлюється до хлорид-аніону.

Отже,  $Cl_2$ -поглинання та  $ClO_2$ -поглинання – величини, якщо їх виразити як кількість речовини еквіваленту, практично рівні між собою. Так, у даному випадку  $n(ClO^-)=0,141$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  $n(ClO_2)=0,148$ . Тобто ці величини можна об'єднати під назвою – окислювальне поглинання води, яка за 30 хв. контакту при обробці надлишком окислювача поглинає певну кількість речовини еквіваленту окислювача і не залежить від його природи. Окислювальне поглинання є величиною інтегральною і характеризує відновні властивості води.

Слід додати, що у літературі [3] приведені емпіричні дані, що окислювальна здатність діоксиду хлору у 2,5 рази вище хлору.

Отже, першою необхідною стадією для впровадження послідовного застосуван-

ня діоксиду хлору та хлору є вивчення  $ClO_2$ -поглинання природною водою, яке дає інформацію щодо залежності концентрацій утворених хлорит- та гіпохлорит-аніонів, залишкової концентрації діоксиду хлору в залежності від уведеної концентрації діоксида хлору та часу контакту.

Необхідно відзначити, що передокислення діоксидом хлору у дозі 0,6 мг/дм<sup>3</sup> видаляє загальний органічний вуглець (ЗОВ) із природної води на 6,97%, коагуляція та фільтрування (без передокислення) – на 23,69%, сумісне застосування передокислення ДОХ (0,6 мг/дм<sup>3</sup>), коагуляції, фільтрування природної води знижує вміст ЗОВ на 62,37% (табл. 2), тобто має місце синергічний ефект.

Таблиця 2. Залежність загального органічного вуглецю від методу обробки річкової води.

Схема обробки річкової води	ЗОВ, мгС/дм <sup>3</sup> , M±m, n=3	Ступінь видалення, %
Без обробки	28,70±0,12	–
Передокислення діоксидом хлору (0,6 мг/дм <sup>3</sup> )	26,70±0,20	6,97
Коагуляція, фільтрування	21,9±0,23	23, 69
Передокислення діоксидом хлору (0,6 мг/дм <sup>3</sup> ), коагуляція, фільтрування	10,8 ± 0,17	62,37

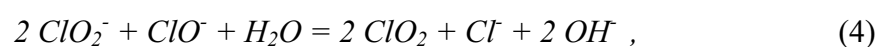
Відсутність ТГМ у воді, яка оброблена ДОХ, доказано багаточисленими дослідженнями. Можливе утворення бромпохідних за умови

присутності у воді бромід-іонів. При наявності у воді, яка оброблялась ДОХ, бромід-іону утворювався  $CHBr_3$ , так як  $ClO_2$  може окислювати бромід до  $HBrO$ , яка згодом реагує з гуміновими кислотами. При цьому концентрація  $CHBr_3$  збільшувалась зі зростанням концентрації броміду та  $ClO_2$  [8-10].

Наступною стадією є дослідження впливу хлору чи гіпохлориту натрію на концентрацію хлоритів у воді.

На рис. 2 представлена залежність залишкових концентрацій окислювачів при обробці очищеної води з концентрацією  $ClO_2^-$  0,5 мг/дм<sup>3</sup> від введеної дози гіпохлорит-іона через 30 хв. контакту. Із рис. 2 видно, що хлорит-аніон окислюється до діоксида хлору гіпохлорит-аніоном, повне перетворення відбувається, якщо введено дозу гіпохлорит-аніона  $\geq 1$  мг/дм<sup>3</sup>.

Окислення хлоритів до діоксида хлору, на нашу думку, пов'язане з тим, що протікає реакція (4):



в результаті якої 1 моль хлорит-аніону перетворюється в 1 моль діоксида хлору.

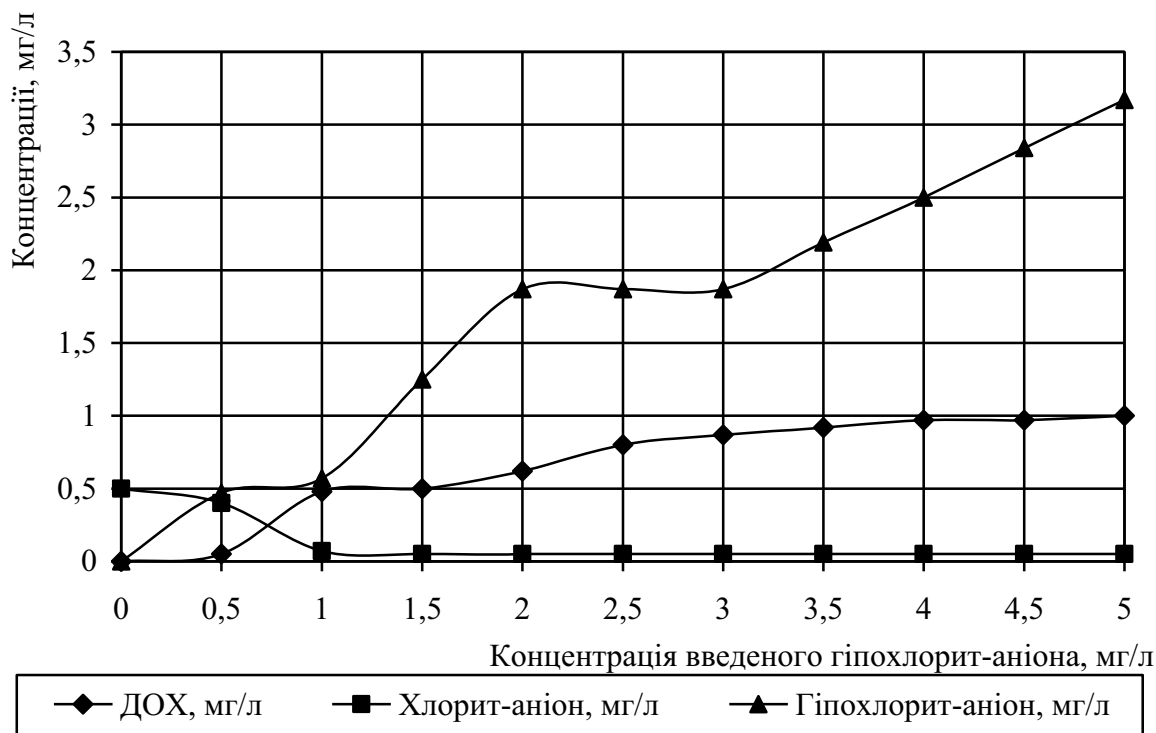


Рисунок 2. Залежність залишкових концентрацій окислювачів при обробці очищеної води з концентрацією  $\text{ClO}_2^-$   $0,5 \text{ мг/дм}^3$  від введеної дози гіпохлорит-іона через 30 хв. контакту.

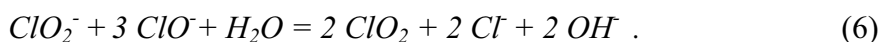
Гіпохлорит-аніон, який має більш високий окислювальний потенціал у нейтральному середовищі ( $0,90 \text{ В}$ ) у порівнянні з хлорит-аніоном ( $0,78 \text{ В}$ ) [11], може окислювати хлорит-аніон до діоксиду хлору.

Якщо збільшувати надлишок гіпохлорит-аніона, то можливе протікання реакції диспропорціювання гіпохлорит-аніону за реакцією:



Паралельно протікає реакція (4), рівняння (6) виражає сумарно процеси, які на наш погляд, протікають у воді, де значний

надлишок гіпохлорит-аніону у порівнянні з хлорит-аніоном.



Отже, якщо до води з концентрацією хлорит-аніону, добавляти розчини гіпохлорит-аніону, відбувається окислення хлорит-аніону до діоксиду хлору за реакціями (4), (6) залежно від співвідношення  $n$  ( $\text{ClO}_2^-$ ):  $n$  ( $\text{ClO}^-$ ).

Таким чином, для впровадження послідовної комбінованої дії діоксиду хлору та хлору для знезараження води централізованого господарсько-питного водопостачання необхідно проведення попередніх лабораторних досліджень, які включають:

- визначення  $\text{ClO}_2$ -поглинання природною водою, яке дає інформацію щодо залежності концентрацій утворених хлорит- та гіпохлорит-аніонів, залишкової концентрації діоксиду хлору в залежності від уведеної концентрації діоксиду хлору та часу контакту.
- визначення  $\text{Cl}_2$ -поглинання очищеною водою (після передокислення діоксидом хлору, коагуляції та фільтрування) для встановлення доз хлору, необхідних для окислення хлорит-аніону до діоксиду хлору.

### Висновки

1. Передокислення річкової води діоксидом хлору, коагуляція, фільтрування, постзнезараження хлором – найбільш оптимальна схема для підготовки води із поверхневих джерел, забруднених стічними водами, з високим вмістом органічних речовин.
2. Застосування діоксиду хлору на стадії передокислення дозволяє забезпечити мікробіологічну якість питної води, у т.ч. за вірусологічними показниками; сприяє ефективному видаленню органічних сполук із води на стадіях коагуляції та фільтрування, не приводить до перевищення у питній воді ГДК ТГМ, токсичності та мутагенної активності.
3. Фінальне хлорування води (хлором або гіпохлоритом натрію) після стадії передокислення діоксидом хлору приводить до окислення хлоритів до діоксиду хлору, що підвищує ефективність знезараження, забезпечує видалення хлоритів та бактеріостатичний ефект (продовговану дію) у водорозподільних мережах.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды /Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А. [и др.] //Химия и технология воды. – 2006. – Т.28, №1. – С. 3-95.
2. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Том 1. Хлор и его соединения: Монография //Одесса, ТЭС, 2011. - 484 с.
3. Петренко Н.Ф. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки /Н.Ф. Петренко, А.В. Мокиенко //Одесса: Изд-во “Optimum”, 2005. – 486 с.
4. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide /Chang C.-Y., Hsieh Y.-H., Hsu S.-S. [et al.] //J. Hazardous Mater. – 2000. – V.79, N 1-2. – P. 89-102.
5. Werdehoff K.S. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products /K.S. Werdehoff, P.C. Singer //J.AWWA. – 1987. – V.79, №9. – P. 107-113.
6. Singer P.C. Technical Note: The Formation of Chlorate From the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution /P.C. Singer, W.K. O'Neil //J.AWWA. – 1987. – V.79, №11. – P. 75-76.
7. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times /Katz A., Narkis N., Orshansky F.[ et al.] //Wat. Res. – 1994. – V.28, №10. – P. 2133-2138.
8. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide /Chang C.-Y., Hsieh Y.-H., Hsu S.-S. [et al.] //J. Hazardous Mater. – 2000. – V.79, N 1-2. – P. 89-102.
9. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide /Jun W. L., Zuobin Y., Xinpei C. [et al.] //Wat. Res. – 1996. – V.30, N10. – P. 2371-2376.
10. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine /Richardson S.D., Thruston A.D. (Jr), Caughran T.V. [et al.] //Water, Air and Soil Pollut. – 2000. – V.123, N 1-4. – P. 95-102.
11. Chlorine dioxide. Monograph. – Industrie Chimiche Caffaro. – 1997. – 92 p.

### **ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО КОМБИНИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ХЛОРА ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

*Петренко Н.Ф.*

*Представлены результаты исследований последовательных процессов обеззараживания с применением хлора (гипохлорита натрия) и диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. На основе результатов исследований на 5 природных водах установлено, что наиболее оптимальной схемой введения окислителей является предокисление диоксидом хлора и постобеззараживание хлором или*

гипохлоритом натрия. При этом достигается высокое биоцидное действие (в том числе вирулицидное), отсутствие основных побочных продуктов обеззараживания этих окислителей – тригалометанов и хлорит-анионов. Разработан алгоритм предварительных исследований и внедрения в водоподготовке.

**FEATURES OF RESEARCH AND INTRODUCTION OF THE CONSECUTIVE COMBINED ACTION OF CHLORINE DIOXIDE AND CHLORINE FOR A POTABLE WATER DECONTAMINATION**

*N.F. Petrenko*

*Results of researches of consecutive processes of a decontamination with application of chlorine (sodium hypochlorite) and chlorine dioxide for water treatment of the drinking water supply are presented. On the basis of results of researches on 5 natural waters it is positioned, that the optimal schema of introduction of oxidants is preoxidation by chlorine dioxide and postdisinfection chlorine or sodium hypochlorite. It is thus reached high biocide action (including virucide), absence of the disinfection by-products of a decontamination of these oxidants – trihalomethanes and chlorites. Is developed algorithm of researches and introduction in water treatment.*

УДК 615.327:613.3].076:579

**ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ДИНАМІКИ ВИСЮВАННЯ САНІТАРНО-ПОКАЗОВИХ МІКРООРГАНІЗМІВ З ФАСОВАНИХ НЕГАЗОВАНИХ, СЛАБО- ТА СИЛЬНОГАЗОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД УКРАЇНИ**

*Хмелєвська О.М., Мокієнко А.В., Ніколенко С.І.*

*ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України», м. Одеса*

**Вступ.** Санітарно-мікробіологічний контроль якості мінеральних природних вод встановлює ступінь їх епідемічної безпечності. Визначення у мінеральних водах (МВ) санітарно – мікробіологічних показників є необхідною умовою і тестом на безпечність їх вживання [1].

Останні данні літератури [2] свідчать щодо виявлення *Escherichia coli* у пляшках з негазованою МВ Aquila Aqualine, що викликало закономірну стурбованість, оскільки новий штам *E.coli* 0104 (ЕНЕС – ентерогеморагічна кишкова паличка) виявився причиною епідемії кишкової інфекції з досить високою летальністю (понад 50 осіб) у травні-червні 2011 року в Європі. Хоча за результатами досліджень штам *E.coli* у МВ відрізнявся від збудника кишкової інфекції, компанія-виробник вилучила всю заражену воду із продажу і провела відповідні дослідження причин контамінації [2-4].

Аналіз закордонної літератури показує частоту висювання з негазованих МВ бактерій групи кишкових паличок (БГКП) (переважно *E. coli*), умовно-патогенної бактерії *Pseudomonas aeruginosa* [5] та високе значення загального мікробного числа (ЗМЧ), що є ознакою високої вірогідності присутності патогенної мікробіоти.

Слід також врахувати можливість інфікування споживачів так званої «групи ризику» [6] бактеріями БГКП та *Pseudomonas aeruginosa* у разі вживання МВ. Це обумовлює важливість і актуальність даної роботи.

Згідно вимог Директиви 2009/54/ЄС [7], після фасування у пляшки загальна кількість колоній бактерій природної мінеральної води не повинна перевищувати 20 колонієутворюючих одиниць (КУО) в 1 см<sup>3</sup> при температурі 37°C через 24 год, що обумовлює необхідність визначення цього показника у МВ.