

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРИМЕСЯМ As(III) И As(V) В ВОДЕ

З.В. Малецкий, Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова, Е.А. Шевчук, Е.А. Коломиец
Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев
e-mail: mail@zahar.info

В настоящей работе проведено сравнительное исследование сорбционных свойств промышленно выпускаемых и экспериментальных гибридных сорбентов по отношению к растворенным в воде арсенит- и арсенат ионам.

Установлено, что основным фактором, влияющим на сорбционную емкость по отношению к примесям мышьяка, является содержание железа в фазе сорбента. Гибридные сорбенты, полученные на основе отработанных анионообменных смол и соединений железа, приобретают способность удалять из воды обе валентные формы примесей мышьяка.

Результаты исследования показали, что степень очистки воды с применением гибридных сорбентов соответствует степени очистки с использованием промышленно выпускаемых материалов, в то время как по технико-экономическим показателям гибридные сорбенты в 2-2,5 раза эффективнее последних.

Введение

Мышьяк – широко распространенный в земной коре элемент. Его концентрация в среднем составляет 2 миллиграмма на килограмм земной коры. В воде, горных породах и грунтах он встречается в степенях окисления -3, 0, +3 и +5. Наиболее устойчивыми формами его присутствия в природных водах являются As(III) – в восстановительных условиях, и As(V) – в окислительных [24].

Токсичность соединений мышьяка известна с древних времен. Средняя полумлетальная доза (LD₅₀) мышьяксодержащих веществ составляет от 0,014 до 0,185 г/кг. Хронический арсеникоз начинает развиваться при дозах в 1000 раз ниже полумлетальной, воздействующих на организм в течение длительного периода времени [18].

Наибольшую угрозу для здоровья людей представляют неорганические соединения мышьяка, поступающие в организм с питьевой водой [2].

В артезианские и грунтовые воды примеси мышьяка в основном попадают вследствие растворения минеральных арсеносодержащих пород, чаще всего арсенопирита [1]. Концентрация мышьяка в поверхностных водах обычно невелика, за исключением случаев, когда последние смешиваются с грунтовыми, используемыми для орошения сельскохозяйственных земель [22].

Продолжительное употребление воды, содержащей более 15 мкг/дм³ мышьяка, вызывает крайне негативные последствия [23]: болезни кожи раковой этимологии, онкозаболевания мочеполовой системы и легких, заболевания кровеносных сосудов нижних конечностей, а также существенно повышает риски развития диабета, гипертензии, репродуктивных расстройств и нарушения умственного развития у детей [26].

По данным [22], в 2002 году 137 миллионов людей в 70 странах мира были подвержены негативному влиянию соединений мышьяка через питьевую воду. Несмотря на пристальное внимание мировой общественности, информация о проведении систематических исследований по данной тематике в Украине на сегодняшний день отсутствует.

Поскольку некоторые последствия влияния мышьяка на организм необратимы, основной медико-санитарной мерой здравоохранения является предупреждение появления

его примесей в питьевой воде [25]. С этой целью ВОЗ, а вслед за ней и регулирующие органы большинства стран, снизили предельно допустимую концентрацию мышьяка в питьевой воде с 50 до 10 мкг/дм³. Предел 10 мкг/дм³ установлен и действующими в Украине требованиями к качеству питьевой воды [27].

В результате глобального ужесточения нормативов, несоответствие качества питьевой воды по содержанию мышьяка стало проблемой для целого ряда государств [1].

Как показывают результаты скрининга наличия примесей мышьяка в различных источниках питьевого водоснабжения, данная проблема может приобрести актуальность и в Украине [2]. Так, в 70% проанализированных проб природной воды было зафиксировано содержание мышьяка свыше 10 мкг/дм³. В 17 пробах подземной воды концентрация мышьяка находится в пределах 20-83 мкг/дм³, в 19 пробах грунтовых вод – 20-100 мкг/дм³ и в 5 пробах поверхностных вод – 10-85 мкг/дм³.

Таким образом, существует необходимость в разработке эффективных и безопасных технологий глубокой очистки воды от примесей мышьяка.

Анализ научных публикаций показывает, что наиболее перспективными являются технологии, основанные на методах осаждения соединений мышьяка, химического и фотохимического окисления, ионного обмена, адсорбции и мембранной очистки воды [15]. Последние два метода существенно превосходят другие по эффективности и, в некоторой мере, по экологической безопасности.

Сорбционные технологии позволяют достичь высокой степени очистки воды от примесей мышьяка, однако, промышленно выпускаемые мышьяк-селективные сорбенты отличаются дороговизной. В качестве таких сорбентов в основном используются гранулированные оксиды и гидроксиды железа, оксиды титана, алюминия и циркония, покрытый гидроксидом железа известняк [17], а также гибридные сорбенты, получаемые путем модификации ионообменных смол соединениями железа [4].

Мембранные технологии очистки воды в промышленном масштабе превосходят сорбционные по экономическим критериям [13], но уступают по степени удаления примесей мышьяка. Согласно [21] ацетатцеллюлозные мембраны позволяют удалить около 90% As(V) и 70% As(III). Степень очистки полиамидными мембранами существенно выше при щелочном pH – более 90% для обеих валентных форм As, но при pH<7 резко падает до 20% для As(III). Это ограничивает возможности применения мембран для доочистки питьевой воды от примесей мышьяка в точке потребления.

Не менее существенным недостатком мембранных технологий является образование концентрата, содержание мышьяка в котором в несколько раз превышает его концентрацию в исходной воде. Сброс такого концентрата экологически опасен, а его организация требует специальных технических решений [10].

По нашему мнению, вышеперечисленные недостатки могут быть устранены за счет комбинирования мембранной и адсорбционной технологий, а также за счет применения более дешевых сорбционных материалов.

В результате предыдущих исследований нами разработан способ получения гибридных сорбентов на основе анионообменных смол и гуминовых веществ, способных к селективной сорбции примесей тяжелых металлов из воды [11]. Установлено, что частным случаем образования таких сорбентов является отравление анионообменных смол природными органическими веществами в промышленных процессах деминерализации воды [19].

В работе [12] нами показана возможность применения гибридных сорбентов на основе отработанных анионообменных смол для очистки воды от примесей Fe(II). Данный процесс сопровождается образованием на поверхности гибридных сорбентов рыхлого слоя соединений железа. Поскольку именно наличие гидроксидов и оксидов железа придает промышленно выпускаемым сорбентам высокую селективность по отношению к соединениям мышьяка, исследование сорбционных свойств железосодержащих гибридных сорбентов по отношению к As(III) и As(V) представляет практический интерес.

Целью настоящей работы является сравнение сорбционных характеристик промышленно выпускаемых мышьяк-селективных и экспериментальных гибридных сорбентов, а также сопоставление экономических показателей процессов очистки воды от примесей мышьяка с их применением.

Объекты исследования

Сравнительное исследование проводили для 5 промышленно выпускаемых (таблица 1) и 7 гибридных сорбентов (таблица 2).

К промышленно выпускаемым относятся мышьяк-селективные сорбенты и неселективные материалы, способные поглощать из воды арсенит- либо арсенат-ионы.

Таблица 1. Характеристики промышленно выпускаемых сорбентов [9, 16, 20]

Обозначение	Наименование, производитель	Природа сорбента
C1	Adsorbsia GTO, DowChemical (США)	Гидроксид титана
C2	Lewatit FO 36, LanXESS (Германия)	Слабоосновный СДВБ ¹ макропористый анионит, содержащий оксид железа
C3	ArsenXnp, Purolite (США)	СДВБ сополимер, содержащий оксохлорид железа
C4	Dowex MWA-1, Dow Chemical (США)	Слабоосновный СДВБ макропористый анионит
C5	Dowex Marathon 11, Dow Chemical (США)	Сильноосновный СДВБ гелевый микропористый анионит

¹стиролдивинилбензолный

В качестве гибридных сорбентов выступали низко- и высокоосновные аниониты, содержащие гуминовые вещества (ГВ) и соединения железа. При этом гуминсодержащие анионообменные смолы представляют собой отходы промышленных процессов деминерализации природной воды [12], а железосодержащие сорбенты были получены в результате процессов очистки природной артезианской воды от примесей Fe²⁺.

Исследование свойств сорбционных материалов в статических и динамических условиях проводили на модельных растворах As(III) и As(V). Растворы готовили из соответствующих солей мышьяка квалификации «чда» на деминерализованной воде. Перед проведением экспериментов концентрации растворов уточняли аналитически.

Таблица 2. Характеристики гибридных сорбентов

Обозначение	Материал основы	Содержание ГВ ¹ , мг-О ₂ /см ³ -сорбента	Содержание Fe, мг-Fe/мл-сорбента
ГС1	C4	-	7,07
ГС2	C5	-	3,65
ГС3	C4	6	-
ГС4	C5	2,9	-
ГС5	C4	6	4,99
ГС6	C4	3,37	0,78
ГС7	C5	2,9	3,58

¹перманганатная окисляемость фильтрата, полученного в результате десорбции ГВ с 1 см³ гуминсодержащего анионита [8]

Методы исследования

Концентрацию мышьяка в исходной и очищенной воде определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией [5]. Предел определения

по данной методике составляет 3 мкг/дм³ с допустимым отклонением ±30%. Измерения проводились по двухлучевой оптической схеме на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin Elmer AAnalyst 300 с графитовой печью TGA-800. Атомизация пробы осуществлялась при температуре 2100 °С в кювете из пиролитического графита, источник излучения EDL (193,7 нм), рабочий ток 420 мА, щель 0,7 мм, регистрации сигнала – по высоте пика. Результат получали усреднением данных трех параллельных измерений, при условии, что их относительное отклонение не превышало 5%.

Для определения статической емкости 1 мл сорбента заливали 100 мл модельного раствора As(III) или As(V). Концентрация As(III) в модельном растворе составляла 64 мкг-As/дм³, а As(V) – 111 мкг-As/дм³. Время контакта составляло 16 часов при постоянном встряхивании. После чего определяли концентрацию мышьяка в конечном растворе и рассчитывали его количество, сорбированное материалом:

$$a = \frac{(C - C_0) \cdot V}{W} \quad (1)$$

где a – статическая емкость сорбента, мкг-As/см³-сорбента;
 C – концентрация мышьяка в конечном растворе, мкг/дм³;
 C_0 – концентрация мышьяка в исходном растворе, мкг/дм³;
 V – объем модельного раствора, дм³;
 W – объем сорбента, см³.

Для исследования свойств сорбента в динамических условиях, 20 см³ образца помещали в стеклянную колонку диаметром 10 мм. Через слой сорбента пропускали модельный раствор соединений мышьяка с концентрацией 100 мкг/дм³, состоящий из 40 мкг/дм³ As(III) и 60 мкг/дм³ As(V). Скорость пропускания поддерживали на уровне 20 об/об·ч. Фильтрат отбирали порциями по 2 дм³ и определяли в нем концентрацию мышьяка. Эксперимент завершали при достижении в фильтрате проскоковой концентрации (10 мкг/дм³).

Динамическую емкость рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{1}{W} \int_0^a (C_0 - C(V)) dV \quad (2)$$

где E – динамическая емкость, мг-As/см³-сорбента;
 W – объем сорбента, см³;
 a – длительность фильтроцикла (объем очищенной воды до проскоковой концентрации), об./об. (см³-воды/см³-сорбента);
 C_0 – концентрация мышьяка в исходной воде, мг/см³;
 $C(V)$ – функция, описывающая зависимость концентрации мышьяка в фильтрате от объема пропущенной воды.

В качестве критерия для сравнения экономической эффективности процессов очистки воды от примесей мышьяка использовалась приведенная себестоимость сорбционного материала:

$$N = \frac{P}{a} \cdot 1000 \quad (3)$$

где N – приведенная стоимость сорбционного материала, грн./м³-очищенной воды;
 P – стоимость сорбционного материала согласно [6] для промышленно выпускаемых сорбентов и [10] для гибридных сорбентов, грн./дм³;
 a – длительность фильтроцикла, об./об. (дм³-воды/дм³-сорбента).

Обсуждение результатов

В статических условиях исследовали влияние на сорбционную способность гибридных сорбентов по отношению к соединениям мышьяка таких факторов, как основность анионитов и содержание в них гуминовых веществ и железа. Результаты исследования приведены на рисунке 1.

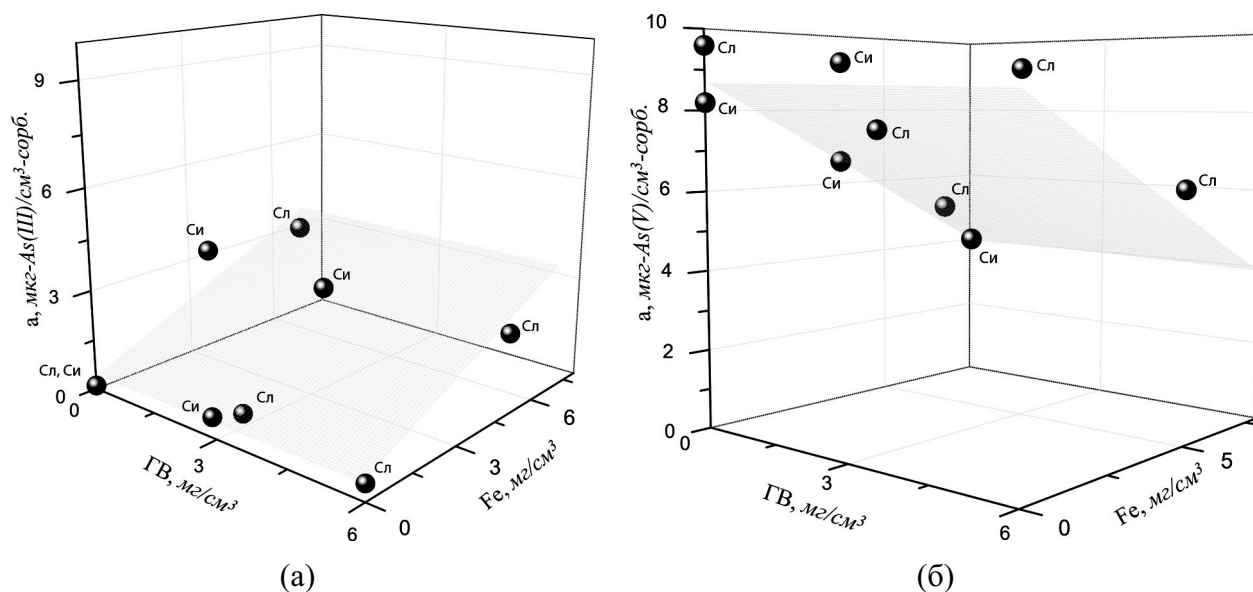


Рис. 1. Зависимость статической емкости исследованных материалов по As(III) – (а) и As(V) – (б) от содержания гуминовых веществ (ГВ) и железа (Fe) в материалах на основе слабоосновного (Сл) и сильноосновного (Си) анионитов

Анализ результатов, представленных на рисунке 1, показывает, что из трех исследованных факторов единственным значимым следует признать содержание железа в фазе сорбента.

На рисунке 2 приведены результаты изучения зависимости влияния содержания железа в фазе сорбентов на сорбцию соединений As(III) и As(V) гибридными сорбентами на основе низкоосновного анионита.

В качестве объекта дальнейших исследований был выбран низкоосновный анионит, поскольку он более толерантен к воздействию конкурирующих противоионов, чем высокоосновный.

Анализ полученных результатов показывает, что с ростом содержания железа увеличивается сорбционная способность гибридных сорбентов по отношению к As(III) и уменьшается к As(V). Это объясняется тем, что сорбция арсенатов на анионитах и гибридных сорбентах на их основе реализуется преимущественно за счет ионообменного взаимодействия с функциональными группами. Присутствие железа придает гибридным сорбентам способность поглощать примеси As(III), и, в то же время, приводит к снижению доступности функциональных групп анионитов, что отрицательно сказывается на статической сорбционной емкости по As(V). В результате противоположного влияния этих двух факторов, суммарная емкость гибридных сорбентов по мышьяку в условиях эксперимента мало изменяется с увеличением содержания железа.

Таким образом, гибридные сорбенты, накапливая соединения железа, приобретают способность удалять из воды примеси As(III) и As(V).

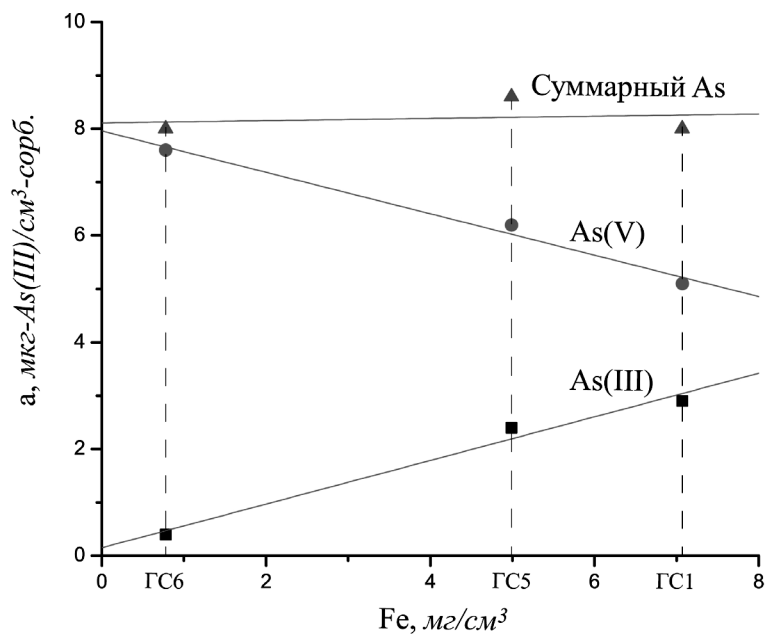


Рис. 2. Зависимость статической емкости сорбентов на основе слабоосновного анионита от содержания железа в нем

В предыдущих работах [11, 12, 19] нами показано, что присутствие гуминовых веществ в гибридных сорбентах делает функциональный слой соединений железа более однородным и механически устойчивым. С учетом этого, для сравнительной оценки возможности глубокой очистки воды от мышьяка в динамических условиях был выбран гибридный сорбент ГС5, проявляющий сорбционное сродство по отношению к обеим валентным формам мышьяка (рисунок 2) и содержащий максимальное количество гуминовых веществ и железа (таблица 2). В качестве объектов сравнения использовались промышленно выпускаемые сорбенты С1, С2 и С3.

На рисунке 3 представлены аппроксимированные выходные кривые сорбции соединений мышьяка исследуемыми материалами.

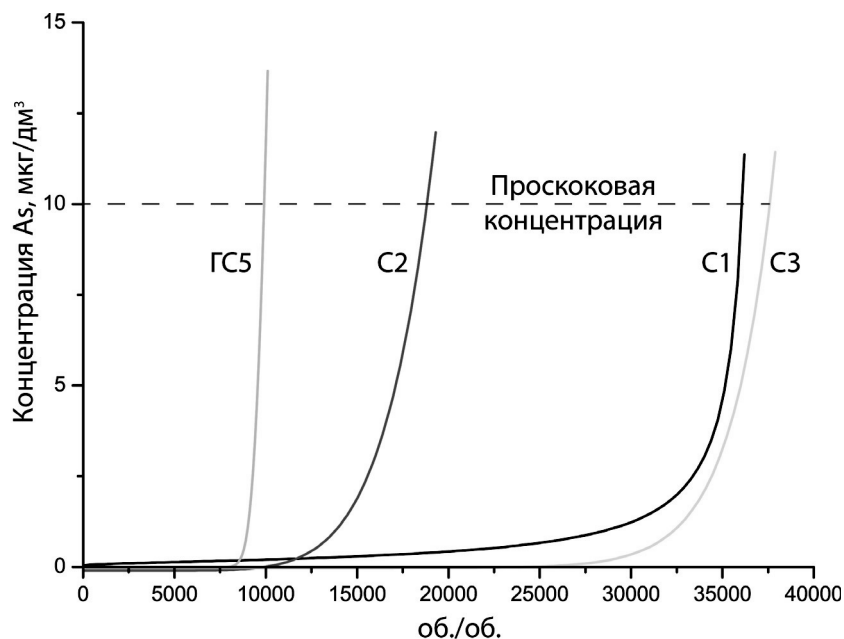


Рис. 3. Выходные кривые сорбции соединений мышьяка различными материалами

По выходным кривым, представленным на рисунке 3, были определены длительность фильтроцикла на каждом сорбенте и рассчитаны значения их динамической емкости (таблица 3).

Таблица 3. Длительность фильтроцикла и динамическая емкость исследованных сорбентов

Обозначение	Длительность фильтроцикла, об./об.	Динамическая емкость, мг-As/см ³ -сорбента
C1	36 000	3,6
C2	18 900	1,9
C3	37 700	3,7
ГС5	10 000	1,0

Анализ результатов, представленных на рисунке 3 и в таблице 3, показывает, что гибридный сорбент способен не менее эффективно очищать воду от всех форм примесей мышьяка, чем промышленно выпускаемые сорбенты, однако характеризуется меньшей динамической емкостью.

Для оценки целесообразности применения гибридного сорбента в процессах глубокой очистки воды от примесей мышьяка с использованием критерия (3) было проведено технико-экономическое сравнение с промышленными аналогами, результаты которого представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Технико-экономическое сравнение исследуемых сорбционных материалов

Обозначение	Приведенная себестоимость сорбционного материала, грн./м ³
C1	5,70
C2	10,03
C3	4,77
ГС5	2,10

Анализ данных таблицы 4 показывает, что приведенная себестоимость гибридного сорбента в 2,5-5 раз ниже коммерческих продуктов.

Следует отметить, что при проведении расчетов не рассматривалась возможность многократного использования сорбентов в процессах очистки воды от мышьяка во избежание образования токсичных стоков при их регенерации.

Выводы

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что:

- возможно создание железосодержащих гибридных сорбентов на основе анионитов, отработанных в промышленных процессах деминерализации воды, характеризующихся повышенной сорбционной способностью по отношению к соединениям мышьяка в разной степени окисления;
- использование предлагаемых гибридных сорбентов позволяет глубоко очистить воду от примесей мышьяка до степени, характерной для промышленно выпускаемых мышьяк-селективных сорбентов;
- по технико-экономическим показателям гибридные сорбенты в 2,5-5 раз превосходят промышленно выпускаемые.

Исследования проведены в рамках научно-исследовательской работы «Исследование и разработка высокоэффективной ресурсосберегающей экологичнобезопасной технологии глубокой очистки воды от соединений Арсена», тема №2363-п, № государственной регистрации 0110U002384, код КВНТД 1.2 15.17.21.

COMPARATIVE ASSESSMENT OF SORPTION PROPERTIES OF COMMERCIALY AVAILABLE AND EXPERIMENTAL HYBRID MATERIALS AIMED TO IMPURITIES OF As (III) AND As (V) IN WATER

Z. Maletskyi, T. Mitchenko, N. Makarova, H. Shevchuk, E. Kolomiets
National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev
e-mail: mail@zahar.info

A comparative study of the sorption properties of commercially available and experimental hybrid sorbents with respect to dissolved arsenite and arsenate ions has been carried out in the present work.

It has been ascertained that the main factor influencing the sorption capacity with respect to arsenic is the iron content in the sorbent phase. Hybrid sorbents based on waste anion exchange resin and iron compounds acquire ability to remove both valence forms of arsenic from water.

The results shown that degree of water purification with hybrid sorbents corresponds to the degree of purification with commercially available materials. At the same time economic performance of the hybrid sorbents is 2-2.5 times higher than the industrial materials.

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОМИСЛОВИХ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ГІБРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ДОМІШОК As (III) І As (V) У ВОДІ

З.В. Малецький, Т.Є. Мітченко, Н.В. Макарова, О.А. Шевчук, Є.О. Коломієць
Національний технічний університет України «КПІ», Київ
e-mail: mail@zahar.info

В роботі проведено порівняльне дослідження сорбційних властивостей промислових і експериментальних гібридних сорбентів по відношенню до розчинених у воді арсеніт і арсенат іонів.

Встановлено, що основним фактором, що впливає на сорбційну ємність по відношенню до домішок миш'яку, є вміст заліза у фазі сорбенту. Гібридні сорбенти, отримані на основі відпрацьованих аніонообмінних смол і сполук заліза, набувають здатності видаляти з води обидві валентні форми домішок миш'яку.

Результати дослідження показали, що ступінь очищення води із застосуванням гібридних сорбентів відповідає ступеню очищення з використанням промислових матеріалів, у той час як за техніко-економічними показниками гібридні сорбенти в 2-2,5 рази ефективніші останніх.

Литература

1. Appelo, Tony. 2006. Arsenic in Groundwater - A World Problem. Utrecht : Colophon, 2006. 978-90-808258-2-6.
2. Arsenic monitoring in natural waters. Maletskyi Z., Kolomiets Y., Golub I. 2011. Dnepropetrovsk : DNCTU, 2011. Proceedings of The International Conference of young scientists on Chemistry and Chemical Technology.
3. Arsenic poisoning from groundwater in West Bengal. Saha, K. C. 1998. 4, 1998, Breakthrough, V. 7, p. 5-14.
4. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. DeMarco M., SenGupta A. 2003. 37 : Elsevier, 2003, Water Research, p. 164-176.

5. ASTM International. 2003. Standard Test Methods for Arsenic in Water. ASTM 2003 Sections 25-33. D 2972 – 03.
6. Chen, A., Lal, V. and Wang, L. 2011. Arsenic removal from drinking water by point of entry/point of use adsorptive media. Oregon Institute of Technology. Oregon : EPA, 2011. EPA/600/R-11/035.
7. Council of Europe. 2004. Ion exchange and adsorbent resins used in the processing of foodstuffs. Resolution of European Council, Committee of ministers. EU : EU Council, December 2004. ResAP(2004)3.
8. Development of Novel Multifunctional Sorbents on a Basis of Ion Exchange Resin Exhausted in Processes of Water demineralization. Mitchenko T., Makarova N., Shevchuk H. 2007. 4 : Japan Association of Ion Exchange, 2007 г., Journal of Ion Exchange, V. 18, p. 412-417.
9. Dow Chemical Corp. 2011. ADSORPSIA As500 Titanium Based Media. Product information. : DOW, 2011.
10. Eliminating Arsenic from RO concentrates by the reuse of anion exchange resins. Maletskyi Z., Mitchenko T., Makarova N., Shevchuk E. 2010. Tel Aviv, Israel : EDS, 2010. Proceedings of the International Conference EuroMed 2010. p. 85-87.
11. Formation and properties of hybrid sorbents based on anion exchange resins and humic substances. Maletskyi Z., Mitchenko T., Makarova N., Hoell W. 2010. Kiev : NaUKMA, 2010, Scientific notes of National Kiev Mohyla Academy. Chemical technologies and science, V. 92, p. 69-75.
12. Hybrid sorbents based on exhausted anion exchange resins for iron removal. Maletskyi Z., Mitchenko T., Höll W., Makarova N., Sus M. 2009. Baden-Baden, Germany : EDS, 2009. Proceedings of the Desalination for the Environment Conference. p. 54-55.
13. International Consultants Inc. 2000. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. : EPA, 2000. EPA 815-R-00-028.
14. J. Konrad Dorfner. Ion Exchangers. Walter De Gruyter Inc (February 1991). 978-3110103410
15. Johnson R., Heijnen H. 2001. Safe Water Technology for Arsenic Removal. A. Feroze et al. Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water. Bangladesh : Mati ar Manush, 2001.
16. Lanxess. 2011. Lewatit FO36. Product information. : Lanxess, 12 May 2011.
17. Mechanisms of Arsenic Removal From Water. W., Hoell. 2009. Izmir, Turkey : Belediyesi, 2009. Proceedings of The International Congress on Production of Safe Water.
18. Oregon Department of Human Services. 2002. Health effects information. Arsenic. Oregon : Office of Environmental Public Health, 2002.
19. Properties of Anion Exchange Resins exhausted by Humic Compounds. Maletskyi Z., Mitchenko T., Makarova N., Hoell W. 2011. 25 : DWT, 2011, Desalination and Water Treatment Journal, p. 78-83.
20. Purolite Corp. 2007. Purolite ArsenXnp. Product Data Sheet. USA : Purolite, 2007.
21. Ravenscroft P., Brammer H., Richards K. 2011. Arsenic Pollution: A Global Synthesis. : John Wiley & Sons, 2011. 1444355465, 9781444355468.

22. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 2002, V. 17, p. 517-568.
23. Wang L., Huang J. 1994. Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. Jerome O. *Arsenic in the Environment*. Nriagu : 1994, V. 2.
24. WHO. 2001. *Arsenic and arsenic compounds*. Vammala, Finland : World Health Organization, 2001. ISBN 92 4 157224 8.
25. WHO. 2003. *Arsenic in Drinking-water*. Geneva : World Health Organization, 2003.
26. ВОЗ, Исполнительный комитет. 2006. Уменьшение содержания мышьяка в целях обеспечения безопасности грунтовых вод. Доклад секретариата Всемирной организации здравоохранения на 118-й сессии, п.5.4 повестки дня, EB118/14. Женева, Швейцария : Всемирная организация здравоохранения, 2006.
27. МОЗ України. 2010. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною". 2010 г. ДСанПіН 2.2.4-171-10.