

УДК 614.777:628.16

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ. СООБЩЕНИЕ ТРЕТЬЕ: КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА С УФО ИЛИ ОЗОНОМ

Н. Ф. Петренко, А. В. Мокшенко

ГП Украинский НИИ медицины транспорта Минздрава Украины, г. Одесса.

e-mail: natand@normaplus.com

Представлен обзор данных литературы относительно комбинированного применения хлора с ультрафиолетовым облучением (УФО) или озоном. Анализ показал, что эффективность такого комбинирования в существенной степени зависит от ряда условий, которые можно разделить на две группы: первая – оптимальность сочетания определенных доз для УФО и хлора; вторая – отличие степени влияния pH и температуры для озона и хлора на эффективность их комбинирования с УФО.

Ключевые слова: вода, очистка, обеззараживание, хлор, УФО, озон, комбинирование.

Введение

Этой публикацией авторы продолжают цикл работ, начатый в журнале «Вода и водоочистные технологии» и посвященный комбинированным методам очистки и обеззараживания воды. Две предшествующие статьи были посвящены Advanced Oxidation Processes (AOP) – комбинированию пероксида водорода / озона и УФ-излучения [1] и фотелизу H_2O_2 и его каталитическому распаду под действием ионов Fe^{2+} (система Фентона) [2].

Здесь нелишним будет упомянуть мнение академика В.В. Гончарука [3], что предпосылкой разработки и внедрения комбинированных методов очистки и обеззараживания воды является возрастающее загрязнение как природных, так и сточных вод микроорганизмами, устойчивыми к действию химических дезинфектантов (вирусы, споровые формы, цисты простейших). Это вызывает необходимость применения высоких доз реагентов, что не всегда эффективно и оправдано с гигиенической, технологической и экономической точек зрения. Поэтому, представляется, целиком правомерным пристальное внимание исследователей и технологов водоочистки к комбинированным методам очистки и обеззараживания воды, различные варианты которых позволяют варьировать в широком диапазоне синергичность и аддитивность воздействия.

В данной публикации изложен концептивный анализ некоторых источников литературы относительно комбинированного применения хлора с УФО или озоном.

Материалы и методы

Источниками информации служили фонды отечественных библиотек (Национальной научной библиотеки им. В.И. Вернадского, научной библиотеки им. Горького, библиотек Одесского медицинского университета, УкрНИИ медицины транспорта, УкрНИИ медицинской реабилитации и курортологии), а также компьютерные базы данных PubMed, HINARI, MEDLINE, BIOSIS, ISI, др.

Результаты и их обсуждение

В литературе встречаются сведения о совместном использовании УФ - излучения с хлором. В одних случаях, после УФ - обработки в воду вводится незначительное количество хлора, в других - хлорированную воду подвергают УФ - обработке. Имеются данные по обработке хлорированной воды с одновременным или попеременным УФ - облучением при $\lambda = 365$ и 253 нм. Сочетание УФ - излучения и хлора особенно рекомендуется в оборотных системах водоснабжения (бассейны), где этот метод обеспечивает высокий бактерицидный эффект в отношении спорных и хлоростойких бактерий и вирусов. При такой обработке

в 2-3 раза снижается расход хлора, упрощается эксплуатация хлораторной установки. Однако в этих работах нет данных о характере влияния указанных дезинфектантов на микроорганизмы. В большинстве случаев хлор вводят в обработанную УФ - излучением воду для обеспечения последствия [4].

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

Этот пробел восполнен в работе [5], в которой изучено совместное действие хлора в концентрациях 1, 0,6 и 0,2 мг/дм³ с ультрафиолетом в диапазоне плотности излучения 0,31—12,3 мДж/см² (источники излучения — ртутная лампа низкого давления и Kr—F -лазер с λ 248 нм) на выживаемость *Escherichia coli* в воде.

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

Изучение зависимости антимикробного эффекта ультрафиолета, генерируемого ртутной лампой ДБ -15, а также ультрафиолета совместно с хлором в концентрации 0,6 и 1 мг/дм³ (остаточное содержание хлора составило, соответственно, 0,35 и 0,76 мг/дм³) от плотности излучения показало следующее. Установлено, что независимо от порядка введения хлора (0,6 мг/дм³) в суспензию микроорганизмов (до или после облучения клеток УФО) в течение 10 - минутного контакта экспериментальные кривые, отражающие совместное действие дезинфектантов, ложатся близко к теоретической прямой. То есть, в исследуемом диапазоне доз (1 - 10 мДж/см²) наблюдается аддитивное действие УФ - излучения с хлором (0,6 мг/дм³) на выживаемость клеток *E. coli* в водопроводной воде. При 20 - минутном контакте с хлором в той же концентрации кривые совместного действия последующих дезинфектантов расположены несколько выше теоретической прямой. Однако, отмеченный незначительный антагонизм оказался недостоверным при расчете Т/Е (достоверность различий < 80 %).

Иная картина наблюдается при совместном действии большей концентрации хлора (1 мг/дм³) с УФО на выживаемость *E. coli*. При 10 - минутном контакте микроорганизмов с хлором четко видно, что он задерживает проявление антимикробного эффекта ультрафиолета вплоть до плотности излучения 7 мДж/см². На этом участке кривые выживаемости под действием двух дезинфектантов идут практически параллельно оси абсцисс, что свидетельствует о действии только одного хлора. При дальнейшем увеличении дозы УФ - излучения до 10 мДж/см² наблюдается суммарное совместное действие исследуемых агентов.

Приблизительно такая же картина наблюдается и при 20-минутном контакте микроорганизмов с хлором в указанной концентрации, но она выражена менее четко и перегиб на кривых отмечен в районе доз УФ - излучения 5 мДж/см². Так как кривые выживаемости *E. coli* при совместном действии хлора с ультрафиолетом идут выше теоретической, можно говорить об антагонизме этих дезинфектантов.

Расчеты величины антагонизма по отношению Т/Е показывают следующее.

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



Проведены исследования выживаемости *E. coli* под действием хлора в концентрации $0,2 \text{ мг/дм}^3$ (хлорпоглощаемость используемого для этих опытов физиологического раствора равнялась нулю), внесенного в облученную монохроматическим УФ - излучением, генерируемым Кг - F - лазером с $\lambda 248 \text{ нм}$, суспензии микроорганизмов. В проведенной серии экспериментов обнаружен приблизительно одинаковый коэффициент антагонизма ($0,20—0,29$), независимо от используемой плотности облучения от $0,31$ до $12,3 \text{ мДж/см}^2$. Такой эффект выражается в том, что прямая выживаемости микроорганизмов при совместном действии УФ - излучения с хлором идет выше теоретической и параллельно ей. Следует отметить, что при комбинировании УФ - излучения, генерируемого ртутной лампой низкого давления, с хлором, приблизительно в той же концентрации, что и с монохроматическим УФО (остаточная концентрация $0,35 \text{ мг/дм}^3$) за тот же период времени 10 мин , антагонизм не обнаружен.

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

Таким образом, совместное применение хлора с УФ - излучением с целью обеззараживания воды не усиливает их антимикробный эффект. При сочетании хлора в остаточной концентрации $0,35 \text{ мг/дм}^3$ со всеми исследуемыми дозами УФ - излучения (источник — ртутная лампа низкого давления) установлен аддитивный характер взаимодействия дезинфектантов. При больших количествах вводимого в воду хлора (1 мг/дм^3) обнаружен антагонизм с УФ - излучением в дозах до 7 мДж/см^2 . С повышением плотности излучения эффект совместного действия приближался к аддитивному.

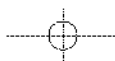
Полученные данные необходимо учитывать при обеспечении последствий в УФ - обработанной воде с помощью хлора. Для того чтобы избежать антагонизма при сочетании исследуемых дезинфектантов, воду следует обрабатывать ультрафиолетом с плотностью излучения не ниже 10 мДж/см^2 , либо избегать передозировки хлора (остаточный хлор не более $0,3 \text{ мг/дм}^3$).

Последние исследования показывают, что комбинирование УФО с хлораминами чревато другой проблемой.

В работе [6] изучен эффект влияния растворенного кислорода на фоторазложение монохлорамина ($7,5 < \text{pH} < 10$) и дихлорамина ($\text{pH} = 3,7 \pm 0,2$). УФО с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$. Установлено, что коэффициент фоторазложения монохлорамина приблизительно в два раза выше в отсутствие, чем в присутствии кислорода, при этом pH фактор и присутствие радикалов гидроксильных существенного влияния не оказывают. В присутствии O_2 воздействие УФО на хлорамины приводит к формированию нитрита ($\approx 0,37$ моля/моль расщепленного NH_2Cl) и нитрата ($\approx 0,073$ моля/моль), но практически не формирует аммиак ($< 0,01$ моля/моль). В бескислородных растворах монохлорамина распадается с образованием аммиака ($\approx 0,37$ моля/моль). Фоторазложение дихлорамина не приводило к образованию значимых количеств нитрита и нитрата как в присутствии, и при отсутствии кислорода. Показано также, что при фоторазложении монохлорамина и дихлорамина образуются другие формы азота (вероятно N_2 и/или N_2O).

Авторы другой работы [7], основываясь на результатах своих исследований, придерживаются иного мнения: бицидное действие комбинированного применения УФО и хлора достигается при режиме обработки, представляющем последовательное воздействие УФО с плотностью 75 мДж/см^2 и контакт с гипохлоритом натрия (ГХН) в концентрации 7 мг/л при экспозиции 60 мин .

Ссылаясь на данные литературы, авторы считают, что в обозримом будущем серьезная альтернатива хлорированию как основе эпидемической безопасности воды и наиболее



надежному из проверенных десятилетиями мировой практики методов вряд ли будет найдена. Пути совершенствования обеззараживания воды и водоподготовки в целом следует искать, но-видимому, в комбинированных способах, предусматривающих наряду с применением соединений хлора (но не собственно хлора!) и иные воздействия, прежде всего физической, а, возможно, и химической природы, например, озона или других веществ.

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

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

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

Контаминацию воды моделировали непосредственно перед опытами путем введения в воду тест - объектов в расчете на получение конечной концентрации: кишечной палочки или спор кластридий - $(3 - 5) \times 10^6$ КОЕ/л; вируса полиомиелита - 4,0 - 4,6 Ig ПЦД₅₀/мл; лямблий - 5×10^7 цист/л.

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

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

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

В опытах с искусственно контаминированной водой-полупродуктом было показано, что надежное обеззараживание в отношении кишечной палочки в течение 30 мин обеспечивает ГХИ в концентрации 1 мг/л, тогда как при заражении спорами сульфитредуцирующих кластридий и вирусом полиомиелита потребовались более высокие концентрации дезинфектанта — 5 и 7 мг/л, соответственно. Что же касается цист лямблий, то даже через 60 мин контакта с ГХИ в концентрации 10 мг/л содержание их в воде оставалось на уровне 4 - 7,5% исходного.

Как было установлено, УФО с плотностью 75 МДж/см² приводит к освобождению воды от коллиформных бактерий, спор кластридий и вируса полиомиелита, однако в



жизнеспособном состоянии оставалась значительная (12 - 17,5 %) часть цист лямблий. Даже при удвоенной плотности УФО жизнеспособными оставались до 4 % цист лямблий.

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

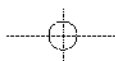
Приведение искусственно контаминированной воды - полупродукта в полное соответствие с установленными СанПиН 2.1.4.559—96 микробиологическими и паразитологическими показателями качества удавалось в многочисленных экспериментах лишь при комбинированном режиме обработки, представлявшем последовательное воздействие УФО с плотностью 75 мДж/см² и контакт с ГХИ в концентрации 7 мг/л при экспозиции 60 мин.

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

Большой практический интерес, по мнению авторов данной работы [7], представляют результаты исследования динамики концентрации остаточного хлора в воде после ее обеззараживания по предполагаемой к внедрению комплексной технологии. Обеззараженную воду по ходу эксперимента хранили без доступа света и контакта с воздухом (в бутылках темного стекла под резиновыми пробками) при комнатной температуре, содержание хлора определяли с интервалом 1 ч. Установлено, что концентрация связанного хлора в воде достигала допустимого уровня 1,2 мг/л в зависимости от режима хлорирования через 4 - 5 ч. Из этого следует, что комбинированный способ обеззараживания может быть реализован в практике без каких - либо корректив, если время подачи воды потребителям равно или превосходит время естественного снижения содержания хлора, в противном случае воду необходимо деклорировать.

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

Установлено, в частности, что в подвергнутой обеззараживанию комбинированным способом воде с расчетным исходным содержанием ГХИ 7 мг/л концентрация остаточного связанного хлора к концу экспозиции снижалась незначительно и равнялась обычно 6,7—6,8



мг/л. После повторного УФО с плотностью 75 мДж/см^2 концентрация остаточного хлора резко снижалась и составляла через 1 ч только 1,0—1,6 мг/л, а через 2ч — примерно 0,4 мг/л.

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

Таким образом, по мнению авторов, комбинированная обработка воды УФО и ГХИ в апробированных лабораторных режимах обработки обеспечивает надежное обеззараживание в отношении всех групп биоагрессивителей, характерных для поверхностных водопоемочников, а повторная обработка УФО обеззараженной комбинированным способом воды позволяет в относительно короткие сроки улучшить ее органолептические свойства за счет снижения содержания остаточного хлора.

По мнению авторов [8] комбинированная обработка воды хлорсодержащим реагентом и УФ-облучением не приводит к образованию новых веществ, опасных для окружающей среды. Но при расчете дозы облучения должны учитываться коэффициент пропускания воды, который, в свою очередь, зависит от качества и расхода воды, времени парковки лампы и их количества, концентрации гипохлорита натрия или другого хлорирующего реагента. Совершенствование систем очистки позволяет в значительной мере снизить бактерицидную загрязненность и повысить качество воды. Однако отказаться от хлорирования воды полностью невозможно, так как хлор является дезинфектантом пролонгирующего действия. В то же время применение хлорсодержащих реагентов требует соблюдения правил безопасности при эксплуатации хлораторных установок, а также при транспортировке реагентов к очистным сооружениям. Применение больших объемов хлорреагентов нежелательно, особенно вблизи урбанизированных территорий. Наименее токсичным и безопасным из них является гипохлорит натрия. Использование современных дозирующих устройств гипохлорита натрия позволяет обеспечить надежность данного метода обеззараживания. Обработка воды гипохлоритом натрия в отличие от других хлорирующих реагентов обусловлена также и сведенной практически к нулю опасностью террористических актов в случае его применения.

Таким образом, комбинированное использование УФО-облучения и обработки воды гипохлоритом натрия имеет неоспоримое преимущество по сравнению с другими известными методами [8].

Пример конкретного применения комбинированного метода УФО и хлора в виде монохлорамина представлен в работе шведских авторов, представленных в русскоязычной версии на сайте http://www.svaog-uv.ru/uf_phlor.ht [9].

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

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

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

которых концентрация остаточного хлора низка, вероятно, одинаково высока для обоих методов дезинфекции. Однако при использовании ультрафиолетовой обработки и приготовляемого хлораминна опасность роста патогенных бактерий, вероятно, снижается благодаря более эффективной дезинфекции и созданию более эффективного барьера для защиты сети водоснабжения от проникновения патогенных микроорганизмов.

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

В этой работе инактивация бактерий *E. coli* вначале анализировалась при последовательном воздействии ультрафиолетового излучения (лампа низкого давления) и либо двуокисью хлора, либо свободным хлором. Полученные результаты показали, что доза предварительного ультрафиолетового облучения мощностью 70 Дж/м² (соответствующая приблизительно логарифмической степени инактивации, равной 1,2) при 20°C и рН = 7,4 увеличивает эффект инактивации бактерий, достигаемый при применении и хлора, и двуокиси хлора (при минимальной концентрации 0,04 - 1 мг/л). Во всех случаях наблюдался более высокий эффект и отмечалась инактивация, большая приблизительно на 1 log, чем наблюдаемая по кривой инактивации для свободного хлора и двуокиси хлора, применяемых по отдельности. Описываемая прикладная последовательная система дезинфекции была положена в основу комбинированного использования УФО и хлорирования для уничтожения сапрофитной флоры, маскирующей наличие фекального загрязнения. В другом эксперименте выводная линия питьевой воды вначале дезинфицировалась двуокисью хлора, а затем она облучалась ультрафиолетовым излучением. В обоих случаях достигалось повышение микробиологического качества воды, по сравнению с качеством, наблюдаемым при одношаговой дезинфекции. Эти наблюдения привели к проведению более масштабных исследований, касающихся потенциальных синергетических эффектов ультрафиолетового излучения, связанных с химическими окислителями для дезинфекции воды. В частности, проводилось предварительное изучение синергетического воздействия для инактивации бактериальных вирусов MS-2.

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

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

Для применяемого отдельно свободного хлора наблюдалась очень небольшая инактивация. При предварительной обработке ультрафиолетовым излучением обеспечивается синергетический эффект 0,8 log при минимальной концентрации 0,1 мг/л. Для такой синергетической системы дезинфекция требует проведение дальнейших исследований.

Другим примером последовательной дезинфекции в реальных условиях может служить проект инактивации сапрофитной микрофлоры в источнике вблизи Дювилля (Франция). Присутствие сапрофитной флоры вызывало помехи при определении *E. coli*. Несмотря на первичное обеззараживание газообразным хлором, сохранялись высокие уровни

сапрофитной микрофлоры. Применение ультрафиолета (лампы низкого давления) с дозами до 1000 Дж/м² также не позволяло достичь существенного снижения ОМЧ. Последовательное применение ультрафиолета и хлора оказалось очень эффективным по сравнению с результатами отдельной обработки.

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

В результате проведенных исследований авторы заключают следующее.

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

Изучение влияния последовательного воздействия озона с последующим использованием монохлорамина на инактивацию ооцист *Cryptosporidium parvum*, суспендированных в пробах из двух поверхностных природных источников, показало следующее [10]. Исследования проводили с помощью реакторов ступенчатого типа. Для определения степени инактивации ооцист изучали инфицированность ими новорожденных мышей линии CD-1. Статистически значимое синергическое влияние на инактивацию ооцист было отмечено в обоих образцах природных вод. Эффективность предложенной методики в образцах природных вод с низкой мутностью, цветностью и концентрацией органического углерода была сопоставима с данными, полученными при инактивации образцов буферинизированной деминерализованной воды с суспендированными в ней ооцистами. Эти показатели были значительно снижены при использовании в образцах природных вод с повышенной мутностью, цветностью и содержанием органического озона. Синергия возрастала при увеличении исходного pH и степени предобработки озонем, но не зависела от температуры. Для дезинфекции воды на станциях водоочистки практическое значение может иметь время контакта с дезинфектантом. Применение озона, а затем монохлорамина может способствовать дополнительной инактивации *C. parvum*, хотя качественные характеристики воды также следует принимать во внимание.

Эти же авторы [11] ранее исследовали влияние последовательного воздействия озона с последующим воздействием свободного хлора на инактивацию ооцист *C. parvum*, суспендированных в природных водоемах. Методика исследований не отличалась от предыдущей. Статистически значимое синергическое влияние на инактивацию ооцист было отмечено в двух образцах природных вод с pH 8,1. Вместе с тем, это влияние было значительно ниже того, которое имело место в деионизированных растворах при pH 6,0. Температура, первоначальный уровень озона, тип воды не влияли сколь-либо значительно на степень синергии. Попытки увеличить синергию за счет уменьшения pH с 8,0 до 6,0 путем введения кислых добавок были безуспешными. В двух пробах природных вод с pH 6,0 умеренная синергия была выше, чем в щелочных водах, но все же ниже, чем в буферной деионизированной воде. Авторы пришли к выводу, что снижение синергии в природных водах

частично объясняется щелочной средой, частично другими, неучтенными, характеристиками воды. Последовательная дезинфекция озоном, а затем свободным хлором является лишь одной из обоснованных стратегий достижения синергии при инактивации *S. parvum*, приемлемых при дезинфекции природных вод с низкими значениями pH (порядка 6,0).

Предосылкой для двух вышеперечисленных работ были результаты исследований [12] возможности инактивации ооцист *S. parvum*, полученных от крупного рогатого скота, в присутствии свободного 0,05 М фосфатного буфера с использованием только свободного хлора или озона, а затем свободного хлора при 1°C, 10°C и 22°C и pH = 6. Для оценки жизнеспособности ооцист после дезинфекции изучали инфицированность новорожденных мышей линии CD-1. Кинетические модели, основанные на линейной модели Chick-Watson были разработаны для изучения инактивации свободного хлора и озона/свободного хлора при последовательной инактивации 0,4 или 1,6 log. При 22 °C предварительная обработка озоном увеличивала эффективность свободного хлора в 4 - 6 раз в зависимости от уровня ооцист, первоначально инактивированных озоном. Гибель ооцист при последовательной инактивации озоном / свободным хлором была обусловлена первоначальным применением озона и увеличивалась линейно с увеличением свободного хлора - C_{avail} (среднее арифметическое начального и конечного /residual/ contact/ времени). Температура была критической характеристикой, как для отдельной, так и для последовательной инактивации, а эффективность свободного хлора после 1,6 log первичной инактивации озоном уменьшалась на 1,8 при каждом уменьшении температуры на 10°C. Учитывая снижение на 1,6 log при первичном применении озона, C_{avail} , требуемого для снижения на 3,0 log, составляло 1000, 2000 и 3300 мг мин/л при 22°C, 10°C и 1°C, соответственно.

Другой авторский коллектив (Amy M. Driedger, Jason L. Rennecker, Benito J. Mariñas) проводил аналогичные исследования по инактивации ооцист *S. parvum* озоном и монохлораминном при низких температурах [13] и синергия при последовательной инактивации *Cryptosporidium parvum* озоном - свободным хлором и озоном - монохлораминном [14].

В первой из этих работ [13] констатировано уменьшение уровня инактивации *S. parvum* с падением температуры (1 - 20°C) при применении озона и монохлорамина, который использовался как самостоятельно, так и после предварительной обработки озоном. Синергия наблюдалась при всех температурах, примененных при использованной схеме последовательной дезинфекции озоном / монохлораминном. Синергический эффект повышался при уменьшении температуры. Степень инактивации монохлораминном после предварительной обработки озоном была в 5 раз быстрее при 20°C и в 22 раза быстрее при 1°C, чем соответствующие уровни инактивации с монохлораминном при этих же температурах без предобработки озоном. CT для инактивации на 2 log повышался от 11 400 мг мин/л при 20°C до 64 600 мг мин/л при 1°C при использовании только монохлорамина. Если монохлорамин применяли после обработки озоном, CT при этих условиях повышался от 721 мг мин/л при 20°C до 1350 мг мин/л при 1°C. Присутствие избытка аммония в растворе монохлорамина не влияло на синергию, имевшую место при последовательной дезинфекции по схеме озон/монохлорамин.

В другой работе [14] главная цель состояла в исследовании кинетики инактивации ооцист *S. parvum* при последовательных схемах дезинфекции, включающих озон как первичное дезинфекционное средство и свободный хлор или монохлорамин как вторичное дезинфекционное средство. Выявили два типа синергических эффектов. Предварительная обработка озоном повышала эффективность применения монохлорамина и хлорноватистой кислоты. Дополнительный и более важный синергический эффект состоял в усилении степени вторичной инактивации и с хлорноватистой кислотой, и с монохлораминном после полного удаления с помощью предварительной обработки озоном. Более сильная синергия наблюдалась при более низкой температуре. Вторичный уровень инактивации был в 1,1-2,8 (хлорноватистая кислота) и 2,4-9,2 раза быстрее соответствующего периода первичной инактивации при 30 - 10°C. Имеет место соответствие между двумя методами оценки

жизнеспособности модифицированных цист *in-vitro* и зараженностью (инфицированностью) животных, что было показано и при первичной инактивации озоном, и при вторичной инактивации с озоном/монохлораминном.

Цель исследования [15] состояла в изучении синергии последовательной инактивации ооцист *S. parvum* озоном, а затем свободным хлором в диапазоне температур $T = 20^{\circ}\text{C}$. Установлена существенная зависимость кинетики первичной инактивации озоном и свободным хлором от температуры, количества ооцист и их возраста. Наблюдается синергия при последовательной инактивации ооцист *S. parvum* озоном / свободным хлором. Температурная зависимость инактивации свободным хлором менее выражена по сравнению с первичной инактивацией озоном и свободным хлором. В результате, уровень синергии при последовательной дезинфекции озоном / свободным хлором увеличивается при уменьшении температуры в пределах диапазона, приемлемого для обеззараживания воды. Имеет место четкая корреляция между кинетикой, определенной с использованным модифицированным методом оценки жизнеспособности цист *in-vitro*, и данными об инфицированности животных.

До настоящего времени является дискуссионным, является ли споры *Bacillus subtilis* индикаторами при оценке эффективности обеззараживания различными дезинфектантами ооцист криптоспоридий.

В работе [16] изучена кинетика инактивации спор *B. subtilis* озоном и монохлораминном. Установлено, что скорость инактивации увеличивалась с повышением температуры в пределах исследованного диапазона ($T = 30^{\circ}\text{C}$ для озона, $T = 20^{\circ}\text{C}$ для монохлораминна). Энергия активации составляла для озона и монохлораминна 46 820 дж/М и 79 640 дж/М соответственно. Критерий СТ для озона составил 0,44 - 0,48, для монохлораминна 3,8-7,7. Кинетики инактивации спор *B. subtilis* озоном и монохлораминном в зависимости от pH в пределах 6 - 10 кардинально отличались: максимальный уровень инактивации озоном наблюдался при pH 10, тогда как монохлораминном - 6. Авторы отмечают, что споры *B. subtilis* не могут являться консервативными суррогатами ооцист *S. parvum* при дезинфекции озоном при относительно низкой температуре в силу того, что споры обладают более низкой энергией активации по сравнению с таковой у ооцист. Напротив, энергия активации для монохлораминна была сопоставима для обоих микроорганизмов.

В другой работе [17] исследовано влияние ряда параметров воды (pH, растворенного органического углерода, мутности (NTU) и температуры) на инактивацию спор *B. subtilis* под действием монохлораминна и озона в присутствии фосфатного буфера. Наиболее выраженное влияние на кинетику инактивации имела температура при использовании озона: pH имел меньшее, но значительное воздействие на инактивацию спор *B. subtilis*, как при использовании монохлораминна, так и озона. В модельных экспериментах не отмечено сколько либо значимого инактивационного эффекта при применении монохлораминна. Показано, что фосфатный буфер, не является адекватным аналогом при изучении инактивации микроорганизмов в природных водах.

Сравнение уровней инактивации фекальных колиформ, энтерококков, кластеридий, бактериофагов и соматических коли - фагов во вторично очищенных сточных водах (СВ) при их обработке хлором и озоном как дезинфектантами показало следующее [18]. В процессе экспериментов определяли адекватности фекальных коли - форм как индикатора степени вирусного загрязнения при обеззараживании хлором и озоном хозяйственно-бытовых сточных вод. Установлено, что в зависимости от погодных условий качество анализируемых СВ нескольких станций водочистки значительно отличалось. В СВ, обработанных хлором, имело место снижение уровня фекальных коли - форм, энтерококков и бактериофагов менее, чем в 100 раз. Обработка озоном вызывала инактивацию почти в 100 раз бактериофагов и соматических коли - фагов, тогда как число фекальных коли - форм уменьшалось в среднем в 30 раз. *S. perfringens* были относительно менее чувствительны к инактивации хлором и озоном: число этих индикаторов оставалось стабильным на протяжении длительного периода контакта. Полученные данные свидетельствуют о том, что

фекальные коли - формы не являются чувствительным индикатором отсутствия / наличия вирусов при хлорировании или озонировании. Следует отметить, что увеличение экспозиции и остаточной концентрации озона при определении чувствительности фекальных коли - форм и энтерококков к этим дезинфектантам не повышало эффективность инактивации.

Выводы

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

КОМБІНОВАНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ТА ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ. ПОВІДОМЛЕННЯ ТРЕТЄ: КОМБІНОВАНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ХЛОРУ З УФО АБО ОЗОНОМ

Н. Ф. Петренко, А. В. Мокієнко

ДІІ Український НДІ медицини транспорту МОЗ України, м. Одеса
e-mail: natand@normaplust.com

Представлено огляд даних літератури щодо комбінованого застосування хлору з ультрафіолетовим опроміненням (УФО) або озоном. Аналіз показав, що ефективність такого комбінування суттєво залежить від ряду умов, які можна розділити на дві групи: перша – оптимальність комбінування певних доз для УФО і хлору; друга – відмінність ступеню впливу рН і температури для озону і хлору на ефективність їх комбінування з УФО.

Ключові слова: вода, очищення, знезаражування, хлор, УФО, озон, комбінування.

COMBINED METHODS FOR WATER PURIFICATION AND DISINFECTION. THE THIRD MESSAGE: COMBINED APPLICATION OF CHLORINE WITH UVI OR OZONE

N. Petrenko, A. Mokienko

Ukrainian Research Institute of Transport Medicine, Health Ministry of Ukraine, Odessa
e-mail: natand@normaplust.com

The review of data of the literature concerning the combined application of chlorine with ultraviolet irradiation (UVI) or ozone is presented. The analysis has shown, that efficiency of such combination in essential degree depends on a number of conditions which can be divided on two groups: the first - an optimality combination of certain doses for UVI and chlorine; the second - difference of influence of pH and temperatures for ozone and chlorine on efficiency of their combination with UVI.

Key words: water, purification, disinfection, chlorine, UVI, ozone, combination.

Список литературы:

1. *Петренко Н. Ф. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды. Сообщение первое: Advanced Oxidation Processes (AOP) - пероксид водорода / озон и УФ-излучение // Н. Ф. Петренко, А. В. Мокієнко // Вода і водоочисні технології. – 2010. – №1 – 2(43 – 44). – С. 37 – 47.*
2. *Петренко Н. Ф. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды. Сообщение второе: фотолиз H₂O₂ и его каталитический распад под действием*

- ионов Fe^{2+} (система Фентона) / *Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко* // *Вода і водоочисні технології*. – 2010. – №3 – 4(45 – 46). – С. 17–24.
3. *Гончарук В. В.* Современное состояние проблемы обеззараживания воды / *В. В. Гончарук, Н. Г. Потаниченко* // *Химия и технология воды*. – 1998. – Т.20, №2. – С. 190–213.
 4. *Потаниченко Н. Г.* Оценка совместного действия УФ – излучения и хлора на выживаемость микроорганизмов в воде / *Н. Г. Потаниченко, М. И. Тамаривская, В. В. Длащико* // *Химия и технология воды*. – 1993. – Т. 15, № 9–10. – С. 678–682.
 5. *De Laat J.* Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253.7 nm / *J. De Laat, N. Boudiaf, F. Dossier-Berne* // *Water Research*. – 2010. – V. 44, N 10. – С. 3261–3269.
 6. *Терентьев В. И.* Перспективы совершенствования технологии обеззараживания воды поверхностных водосточников / [*В. И. Терентьев, В. К. Гриценко, С. А. Попов и др.*] // *Гигиена и санитария*. – 2002. – №3. – С. 29–33.
 7. *Саркисов Ю. С.* Комбинированный способ очистки и обеззараживания сточных вод / [*Ю. С. Саркисов, Б. П. Лакицкий, И. П. Горюшко и др.*] // *Вестник ТГАСУ*. – 2007. – №3. – С. 226–225.
 8. *Костюченко С. В.* Применение УФ-обеззараживания на объектах ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» / *С. В. Костюченко, С. В. Волков, С. Е. Зайцева* // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2005. – №12. – Ч. 1. – С. 23–27.
 9. *Эрикссон У.* Установка ультрафиолетового излучения на водопроводной станции в Лово и ее влияние на характеристики сети водоснабжения / *У. Эрикссон, И. Нордвалл*. – *Ред. А. Н. Ультов*. [Электронный ресурс] // Режим доступа http://www.svarog-uv.ru/uf_mhlor.htm.
 10. *Biswas K.* Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by monochloramine in two natural waters / [*K. Biswas, S. Craik, D. W. Smith et al.*] // *Water Research*. – 2005. – V. 39, N 14. – P. 3167–3176.
 11. *Biswas K.* Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by free chlorine in natural water / [*K. Biswas, S. Craik, D. W. Smith et al.*] // *Water Research*. – 2003. – V. 37, N 19. – P. 4737–4747.
 12. *Li H.* Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone and chlorine / [*H. Li, G. R. Finch, D. W. Smith et al.*] // *Water Research*. – 2001. – V. 35, N 18. – P. 4339–4348.
 13. *Driedger A. M.* Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and monochloramine at low temperature / *A. M. Driedger, J. L. Rennecker, B. J. Mariñas* // *Water Research*. – 2001. – V. 35, N 1. – P. 41–48.
 14. *Rennecker J. L.* Synergy in sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* with ozone/free chlorine and ozone/monochloramine / [*J. L. Rennecker, A. M. Driedger, S. A. Rubin et al.*] // *Water Research*. – 2000. – V. 34, N 17. – P. 4121–4130.
 15. *Corona-Vasquez B.* Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine / [*B. Corona-Vasquez, A. Samuelson, J. L. Rennecker et al.*] // *Water Research*. – 2002. – V. 36, N 16. – P. 4053–4063.
 16. *Larson M. A.* Inactivation of *Bacillus subtilis* spores with ozone and monochloramine / *M. A. Larson, B. J. Mariñas* // *Water Research*. – 2003. – V. 37, N 4. – P. 833–844.
 17. *Dow S. M.* The impact of selected water quality parameters on the inactivation of *Bacillus subtilis* spores by monochloramine and ozone / [*S. M. Dow, B. Barbeau, U. von Gunten et al.*] // *Water Research*. – 2006. – V. 40, N 2. – P. 373–382.
 18. *Tyrrell S. A.* Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone / *S. A. Tyrrell, S. R. Rippey, W. D. Watkins* // *Water Research*. – 1995. – V. 29, N 11. – P. 2483–2490.