

УДК 616.9

БІОПЛІВКИ І НОЗОКОМІАЛЬНІ ІНФЕКЦІЇ:

ДО ОЦІНКИ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ

*\*А.В. Мокієнко, \*\* В.О. Пушкіна**\*ДП «Український НДІ медицини транспорту» Міністерства охорони здоров'я України;**\*\*ДУ «Український протичумний інститут ім. І.І. Мечникова»**Міністерства охорони здоров'я України, м. Одеса*

У роботі представлено аналіз взаємозв'язку біоплівки і нозокоміальних інфекцій на основі даних літератури і результатів власних досліджень.

**Ключові слова:** біоплівки, нозокоміальні інфекції, взаємозв'язок

BIOFILMS AND NOSOCOMIAL INFECTION:

TO AN INTERRELATION ASSESSMENT

*\*A. V. Mokienko, \*\*V.A. Pushkina**\*State Enterprise «Ukrainian Research Institute for Medicine of Transport» of Ministries of Health Care,**\*\*State establishment «Ukrainian Mechnikov antiplague research institute of Ministries of Health Care», Odessa*

In work analysis of interrelation of biofilms and nosocomial is presented an infection on the basis of data of the literature and results of own researches.

**Keywords:** biofilms, nosocomial infection, interrelation

*Впервые поступила в редакцию 22.03.2013 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования.*

УДК 613.34:541.427.2].002.67

## ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ ХІМІЧНИМИ ОКИСЛЮВАЧАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ВЛАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ)

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

### Вступ

Проблема безпеки питної води не тільки в Україні, але й у всьому світі, не втрачає актуальності внаслідок постійного забруднення джерел водопостачання, а також інтенсифікації антропогенного навантаження. Крім того, поступовий розвиток наукових знань відкриває все нові інфекційні агенти, які впливають на

стан здоров'я людини і розповсюджуються через питну воду, яку споживає населення. Якість води за мікробіологічними показниками, частотою виділення патогенних мікроорганізмів з питної води достатньо об'єктивно відображає незадовільний стан водопостачання [1- 3].

Пріоритетною стадією у технологіях підготовки питної води було і залишається ефективно знезараження, адже на-

слідком відсутності його є спалахи інфекційних захворювань серед населення.

Основна мета знезараження, одного з провідних методів кондиціонування води питної якості – це безпечна для людини та довкілля, економічно виправдана і технологічно досяжна профілактика епідемічних захворювань, що мають водну етіологію.

Знезараження хімічними окислювачами питної води, що транспортується водорозподільними мережами, є обов'язковий процес, який забезпечує відповідність якості питної води за мікробіологічними показниками гігієнічним нормативам, попереджує біобростання водопровідних мереж, є бар'єром для вторинного мікробного забруднення тощо.

**Мета** даного дослідження - проаналізувати та дослідити механізми деяких реакцій, що протікають при знезараженні води окислювачами з утворенням побічних продуктів.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основним недоліком застосування хімічних окислювачів є утворення побічних продуктів знезараження (ППЗ) внаслідок взаємодії окислювачів з хімічними сполуками, що містяться у воді.

За даними ВООЗ 2004 р. [4], на сьогодні виділено із води та ідентифіковано наступні побічні продукти знезараження (табл.).

Таблица

Побічні продукти знезараження води хімічними окислювачами [4]

Дезінфектант	Виявлені галогенорганічні сполуки	Виявлені неорганічні сполуки	Виявлені органічні сполуки
Хлор	Тригалогенметани, галогеноцтові кислоти, Галогенацетонітрили, хлоральгидрат, хлорпікрин, хлорфеноли, N-хлораміни, галогенфуранони бромгідрини	хлорати (тільки при застосуванні гіпохлоритів)	альдегіди, цианкарбонові кислоти, оксикарбонові кислоти, бензол, карбонові кислоти
Діоксид хлору	-	хлорити, хлорати	невідомо
Хлорамін	Галогенацетонітрили, хлорціан, органічні хлораміни, хлорамінокислоти, хлоральгидрат, галогенкетони	нітрати, нітрити, хлорати, гідрозини	альдегіди, кетони
Озон	бромформ, монобромцтова кислота, хлорати, дибромцтова кислота, дибромацетон, бромціан	хлорати, йодати, бромати, пероксид водню, гіпобромна кислота, епоксиди, озонати	альдегіди, кетони, кетокрбонові кислоти, оксикарбонові кислоти

До хімічних методів знезараження відносяться: хлорування (хлор-газ, гіпохлорит натрію, хлораміни, прямий електроліз води), знезараження діоксидом хлору (ДОХ), озонування. Інші методи, такі як обробка води пероксидом водню, перманганатом калію, іонами важких металів, іодування, бромовання відносяться до технологій обробки води малих об'ємів та спеціальних схем підготовки води.

Недоліки хлорування як основного засобу знезараження питної води централізованого водопостачання відомі завдяки науковим дослідженням, адже використання окислювачів як знезаражуючих агентів у водопідготовці почалося ще у ХІХ столітті. У наш час, незважаючи на ряд недоліків, хлор - найбільш розповсюджений окислювач у технологіях водопідготовки на централізованих водочисних спорудах, особливо в Україні та інших країнах колишнього СРСР.

Хлорування природної води приводить до забруднення питної води хлорорганічними сполуками (ХОС). За даними ВООЗ (2004 р.) [4] найбільш поширеними серед них є тригалогенметани (ТГМ), галогеноцтові кислоти (ГОК), галогенацетонітрили, хлорфеноли, N-хлораміни, галогенфуранони, хлорпикрин тощо. Їх кількість може досягати декількох сотень, а концентрації у хлорованій питній воді можуть перевищувати гігієнічні нормативи у декілька разів.

Для більшості ХОС характерна токсичність та виражені кумулятивні властивості. Найбільш небезпечними серед них є хлороформ, чотирихлористий вуглець, трихлоретилен, тетрахлоретан, тетрахлоретилен (перхлоретилен), дихлорметан, 1,2-дихлоретан тощо.

Деякі з них мають мутагенні властивості (тетрахлоретан, трихлоретилен,

дибромхлорметан, тетрахлоретилен, 1,2-дихлоретан) [5].

Дослідження, виконані в минулі десятиліття, показали, що проблему утворення побічних продуктів при дезінфекції питної води не можна обмежити хлоруванням. Знання про виникнення побічних продуктів з'являються набагато швидше, ніж визначення їх потенційних ефектів на здоров'я. При наявності деяких токсикологічних даних щодо більшості побічних продуктів хлорування, аналогічні дані щодо побічних продуктів інших дезінфектантів досліджуються тільки за аналогією. Нові дані вказують, що галогеноцтові кислоти з токсикологічних позицій є найбільш важливими органічними побічними продуктами хлорування. Дихлорацетат, наприклад, відомий як більш сильний канцероген, ніж бромдихлорметан, найбільш сильний з відомих у складі ТГМ. Ці ж похідні виявлені в озонованих водах (до обробки їх на вугільних сорбентах); при наявності бромідів у них утворюються дибромацетат, бромати (для яких установлений канцерогенний ефект на щурах і хом'яках) [6].

Згідно з думкою Р.С. Singer [7] галогеноцтові кислоти (ГОК) є другим головним класом ППЗ при хлоруванні питної води. Вони виявлені у багатьох водах, їх концентрації рівні або більші, ніж концентрації ТГМ. Дослідження їх впливу на здоров'я людини показало, що деякі ГОК більш шкідливі, ніж ТГМ. У цій роботі підведено підсумок досліджень автора щодо утворення, поширення, стабільності та контролю ГОК у хлорованій питній воді.

У роботі [8] обговорюється проблема азотних ППЗ, які виявляються в питних водах, але не нормуються. Хоча їх вміст набагато нижче, ніж ТГМ і ГОК, але потенційна токсичність вище. У цьому дослідженні аналізували співвідношення між утворенням азотних ППЗ та змінами

концентрацій природних органічних речовин (ПОР) під час хлорування природної води.

Автори дослідження [9] вивчили утворення азотних ППЗ - хлорциану, дихлорацетонітрилу та хлорпікрину під час хлорамінування деяких груп азотвмісних органічних сполук, включаючи  $\alpha$ -амінокислоти, аміни, дипептиди, пуріни та піримідини. Утворення хлорциану спостерігалось у всіх випадках, особливо з гліцином. Дихлорацетонітрил утворювався під час хлорамінування глютамінової кислоти, 2-окси-6-амінопіримідину, цистеїну та триптофану. Хлорамінування більшості N-органічних сполук, за виключенням цистеїну та глютамінової кислоти, призводило до утворення хлорпікрину. Як проміжні сполуки були ідентифіковані альдегіди та нітрили.

У роботі [10] представлені результати 8-річних комплексних порівняльних досліджень з ідентифікації ППЗ, що утворюються при обробці питної води різними дезінфектантами. Показано, що дезінфекція питної води хлором призводить до утворення найбільшої кількості ГОС, хлорамінами - тих же типів ППЗ, але в меншій кількості та у нижчих концентраціях, ніж хлором. При озонуванні утворюються негалогеновані ППЗ, за винятком дибромацето-нітрилу при підвищеному рівні броміду у воді. ДОХ при низьких рівнях броміду в питній воді утворює відносно невелике число ППЗ у порівнянні з іншими окислювачами.

Утворення ТГМ досліджено у воді, яка оброблялася діоксидом хлору ( $\text{ClO}_2$ ) і/чи хлором ( $\text{Cl}_2$ ), де гумінова кислота (ГК) представлена як попередник ТГМ [11]. При використанні  $\text{ClO}_2$  не виявлені ТГМ у воді, яка не містила бромідів. При наявності у воді бромід-іону утворювався бромформ ( $\text{CHBr}_3$ ), так як  $\text{ClO}_2$  може окислювати бромід до  $\text{HBrO}$ , що згодом

реагує з ГК. При цьому концентрація  $\text{CHBr}_3$  збільшувалась зі зростанням концентрації броміду та  $\text{ClO}_2$ . Коли воду обробляли  $\text{ClO}_2$  у комбінації з  $\text{Cl}_2$ , утворювався тільки  $\text{CHCl}_3$  при відсутності броміду, та всі чотири різновиди ТГМ - у присутності броміду. Потенціал утворення ТГМ зменшувався поступово зі збільшенням співвідношення  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ , так як  $\text{ClO}_2$  реагував з ГК, що знижувало їх реакційну здатність, як попередників ТГМ. Коли вода, що містить або не містить бромід-іон, була піддана дії світла, вихід ТГМ збільшувався як функція часу дії до максимуму, а після того помітно зменшився. Можливий механізм цього явища - активізація реакційних центрів у ГК та зниження реакційної здатності  $\text{ClO}_2$  або  $\text{Cl}_2$ .

У роботі [12, 13] вивчені побічні продукти при дії ДОХ та озону на природні органічні речовини (ПОР), які розчинені у воді. Процедура виділення/фракціювання дозволила одержати шість різних фракцій ПОР та окислених органічних речовин. Гідрофобні фракції домінували в одному із зразків природної води. Озонування знижувало вміст гідрофобних фракцій, в той час, як доля гідрофільних фракцій значно збільшувалася. Окислення ПОР діоксидом хлору приводило до аналогічних змін у складах ПОР, але меншою мірою.

Окислення ПОР озonom та ДОХ приводило до розпаду високомолекулярних фракцій. При окисленні ДОХ спостерігалось значне зростання низькомолекулярних фракцій.

Озонування викликало значні зміни у розподілі молярних мас у гідрофобних нейтральних фракціях та гумінових кислотах, в той час, як на фракції гідрофільних кислот та гідрофільних основ впливало незначно. Для гідрофільних нейтральних фракцій зміни не виявлені.

Окислення окремих фракцій ПОР  $\text{ClO}_2$  та  $\text{O}_3$  призвело до утворення значної кількості органічних побічних продуктів, наприклад, альдегідів і карбонових кислот, які розкладаються мікроорганізмами. Спостерігались тонкі відмінності у якості та кількості побічних продуктів окислення  $\text{DOX}$  та озоном.

На утворення хлорорганічних сполук великий вплив мають, насамперед, концентрації загального органічного вуглецю (ЗОВ) у вигляді природних (75% серед яких становлять гумінові та фульвокислоти), антропогенних речовин та хлору [14, 15]. Але концентрація хлору є величиною, яка визначається експериментально як хлорпоглинання і залежить, насамперед, від вмісту у воді органічних сполук.

Як відомо, інтегральною оцінкою хімічного та мікробного забруднення природної води при знезараженні хлором є хлорпоглинання.

У роботі [16] показана залежність потенціалу утворення ТГМ від хлорпоглинання. Якщо хлорпоглинання води складало  $1,1-1,3 \text{ мг/дм}^3$ , то потенціал утворення ТГМ -  $118,62 \text{ мг/дм}^3$ , при значеннях хлорпоглинання  $\leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$  -  $17,64 \text{ мг/дм}^3$  відповідно.

За нашими даними [17] при значеннях хлорпоглинання річкової води  $4-5 \text{ мг/дм}^3$ , концентрація хлороформу у питній воді може досягати значень  $> 400 \text{ мг/дм}^3$ .

Озон окислює бромід-іон з утворенням  $\text{HBrO}$ , яка реагує з органічними сполуками з утворенням бромованих ТГМ. Також можуть утворюватися інші ППЗ, у тому числі альдегіди та карбонові кислоти, але спеціальної уваги потребує бромат-аніон, який утворюється окисленням броміду. Бромат може також бути

присутнім у деяких зразках гіпохлориту, але, звичайно, у концентраціях, які у питній воді будуть нижчі за нормативні (Рекомендації ВООЗ, 2004).

Вивчено утворення ТГМ при хлоруванні води, яка містить гумінові сполуки, вплив озону та  $\text{DOX}$  на цей процес [18]. Можливе утворення ТГМ, що містять бром, при наявності  $\text{Br}^-$  у воді, що обробляється. Досліджено механізм утворення ТГМ, згідно з яким хлор діє як електрофільний агент, що атакує ортоположення бензольного ядра, розрив якого супроводжується утворенням хлороформу. Для усунення даного явища запропоновано проводити первинне озонування води, при якому також протікає окислення органічних сполук, у тому числі деструкція гумінових речовин за схожим механізмом, що і при хлоруванні. При наступному озонуванні води відсутність нуклеофільної атаки хлору, а саме, на бензольне кільце, призводить до того, що кількість ТГМ не збільшується під час обробки води. Лише у деяких випадках спостерігається зворотне явище, а саме, при концентрації озону  $< 1,5 \text{ мг}$  на  $1 \text{ мг}$  гумінових речовин відбувається лише перебудова структури молекули з утворенням більшого числа нуклеофільних центрів. Крім того, необхідно враховувати взаємодію озону та бромід-іону, внаслідок якої збільшується кількість бромат-іонів. Крім озонування, процесу хлорування може передувати окислення води  $\text{DOX}$  для попередження утворення ТГМ.

Вивчена ефективність  $\text{DOX}$  як знезаражуючого засобу при обробці води, яка містить гумінові кислоти, а також утворення побічних продуктів та умови проведення обробки води. Досліджені побічні продукти - ТГМ та ГОК. Встановлено, що можливе утворення бромор-

ганічних сполук при обробці води, яка містить броміди. ДОХ може окислювати бромід-іон до гіпоброміт-іона, який може бромувати молекулу органічної речовини. Чим більша доза ДОХ, тим менша кількість побічних продуктів. Їх кількість збільшується зі збільшенням часу реакції, при цьому первинним неорганічним побічним продуктом є хлорит-іон [19].

Отже, щодо утворення галогенорганічних сполук: хлорування природної води (хлор-газом, гіпохлоритом натрію, хлорамінами) призводить до утворення багаточисельних хлорорганічних сполук різних класів; озонування та обробка діоксидом хлору природної води, що містить броміди може призвести за певних умов до утворення броморганічних сполук.

Аналогічно озонуванню, у природній воді, яка оброблена діоксидом хлору, хлор-газом, гіпохлоритом натрію, хлорамінами, виявлені різноманітні класи органічних сполук - спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, але у значно нижчих концентраціях [4, 12].

Озон є одним з найбільш сильних окислювачів, у кислому середовищі за окислювальною активністю озон поступається тільки фтору, перксенат-іону, атомарному кисню, ОН-радикалам та незначному числу інших окислювачів. Він здатен реагувати у м'яких умовах з більшістю органічних, елементо-органічних та багатьма неорганічними речовинами.

При озонуванні природної води виявлені різноманітні класи органічних сполук - спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, які є продуктами окислення вихідних речовин. Термодинамічно ці реакції можуть перебігати до повного окислення, тобто до утворення води, оксидів вуглецю та вищих оксидів других елементів, але перешкодою цьому є дуже

малі швидкості кінцевих стадій окислення [20-25].

Хлор може вступати з органічними речовинами у реакції заміщення, окислення, приєднання, причому всі ці реакції можуть протікати одночасно, особливо з молекулами таких складних речовин як гумінові кислоти [26, 27]. Окислювальна деструкція може протікати повністю з утворенням ТГМ, або частково з утворенням більш складних ГОС, у тому числі, і хлорфенолів, які значно погіршують органолептичні якості води [28].

Природні органічні речовини – це переважно гумінові та фульвокислоти, які є складними органічними сполуками, що тяжко піддаються окислювальній деструкції, а природна вода - це низькоконцентровані розчини, особливо по відношенню до розчинених там відновників.

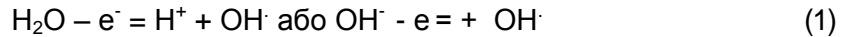
ППЗ утворюються внаслідок протікання хімічних реакцій між окислювачем та органічними сполуками за різними механізмами. Але, на наш погляд, пусковим моментом є, насамперед взаємодія окислювача з водою. Всі хімічні окислювачі (озон, діоксид хлору, хлор, гіпохлорит натрію, хлораміни) утворюють кисневмісні органічні сполуки при взаємодії з природними органічними речовинами. Крім цього, обробка води окислювачами призводить до зниження концентрації у воді загального органічного вуглецю, що свідчить про те, що відбувається повне окислення до діоксиду вуглецю та води.

Враховуючи утворення побічних кисневмісних сполук, високі швидкості процесів окислення та знезараження, низькі концентрації окислювачів та відновників у воді, ми припустили наступну гіпотезу: переважаючим механізмом, за яким перебігають процеси окислення та знезараження води, є вільнорадикальний

за участю гідроксил-радикалів, які утворюються при взаємодії води з окислювачами.

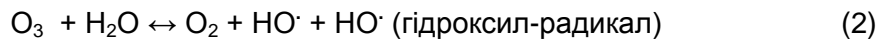
Окислювачі, незалежно від їх природи, мають високу спорідненість до електрону, донором електронів у природній

воді можуть бути органічні речовини, іони перехідних металів або бактеріальні клітини, але переважаючою речовиною є вода, а донором електронів є гідроксильний іон, який має низьку енергію відриву електрона [23]:

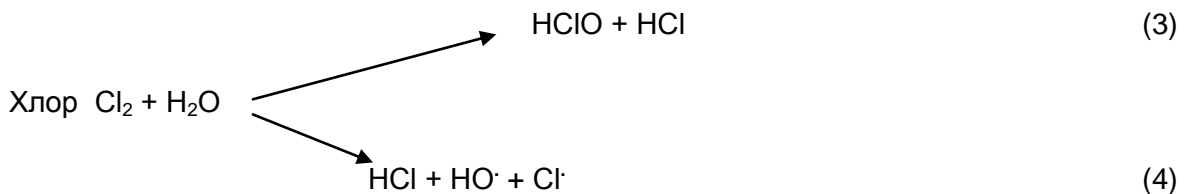


1. Гідроксил-аніон віддає 1 електрон, окислюючись до гідроксил-радикалу, який запускає ланцюгові радикальні окислювально-відновні процеси.
2. Отже, окислювачі, що вводяться до води з метою знезараження, не можуть не реагувати з водою як з речовиною, що переважає, «концентрація» якої найбільша та яка є донором електронів.

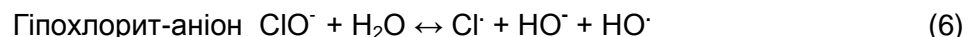
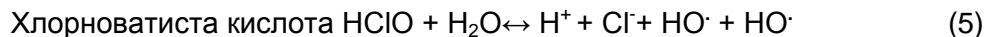
3. Доведено, що при озонуванні води утворюються активні форми кисню (АФК), які є вільними радикалами та гідроксил-радикали [23]. Отже, при озонуванні води процеси окислення, інактивації бактеріальної клітини чи вірусного капсиду протікають за радикальним механізмом. За участю води при озонуванні утворюються гідроксил-радикали:



Згідно нашому припущенню окислювачі (хлор-газ, гіпохлорит натрію, хлораміни) також реагують з водою за радикальним механізмом, утворюючи крім гідроксил-радикалів, атоми хлору, які також є радикалами.



Для інших хлорвмісних окислювачів можлива взаємодія з водою за наступними схемами:

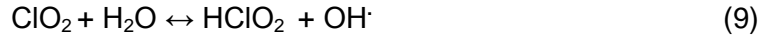


Молекула діоксида хлору має непарне число електронів - 19, тобто є радикалом, а отже має високу реакційну здатність. Реакція взаємодії з водою, як процес диспропорціювання, практично не

протікає у характерному для питної води інтервалі рН 6-8, рівновага реакції зміщена вліво, а константа рівноваги при 20 °С дорівнює  $1,2 \times 10^{-7}$  [29].



Діоксид хлору може реагувати з водою за радикальним механізмом з утворенням хлорноватої кислоти та гідроксил-радикалу:



але при цьому не утворюються атоми хлору, які власне є хлоруючими агентами. Ось чому, на наш погляд, діоксид хлору не утворює хлорорганічних сполук.

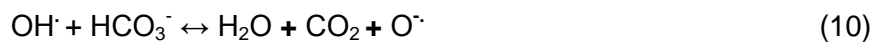
Внаслідок утворення гідроксил-радикалів у системі запускаються ланцюгові радикальні процеси окислення органічних та неорганічних речовин, інактивації мікроорганізмів, які мають низьку енергію активації, найбільш активними гідроксильними радикалами  $\text{OH}\cdot$  та іншими активними формами кисню (АФК).

Таким чином, у природній воді, яка оброблена окислювачами, виявляються різноманітні класи органічних кисневмісних сполук - спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, але у значно нижчих концентраціях у порівнянні з озоном [12].

Концентрації кисневмісних сполук, на наш погляд, залежать від концентрації

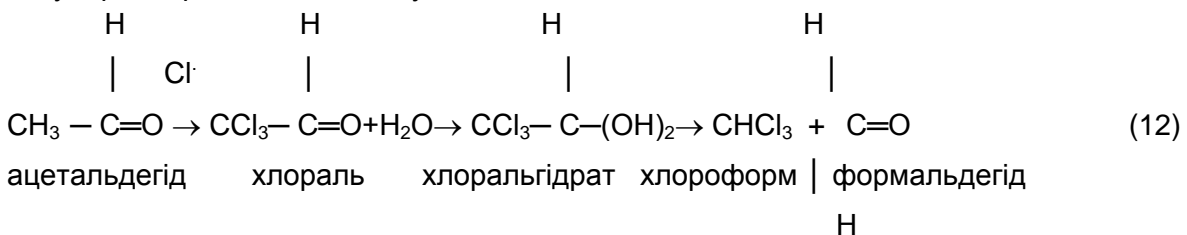
гідроксильних радикалів (або інших АФК), які в свою чергу залежать від концентрації окислювача. Знезараження води озоном, на відміну від інших окислювачів, які дозовано вносять до води, є процес обробки води надлишком цього окислювача. Це пов'язано також з його низькою розчинністю у воді (максимальна насиченість води озоном складає 3,6 мг/дм<sup>3</sup>).

Гідроксил-радикали можуть також реагувати з багатьма хімічними компонентами води. Так за даними [31], «уловлювачами» гідроксил-радикалів при обробці природних вод дією  $\text{O}_3/\text{УФО}$  є гідрокарбонат-іони ( $\text{HCO}_3^-$ ), які суттєво впливають на ефективність знезараження. Середні значення констант швидкості взаємодії  $\text{OH}\cdot$ -радикалів з природними органічними речовинами складають  $2,3\text{--}3,6 \times 10^8$ , а з гідрокарбонат-іонами  $0,85\text{--}1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



Щодо механізму утворення хлорорганічних сполук, зокрема хлороформу, то, на нашу думку, внаслідок окислювальної деструкції гумінових речовин гідроксил-радикалами утворюються низькомолекулярні карбонільних сполуки, які хло-

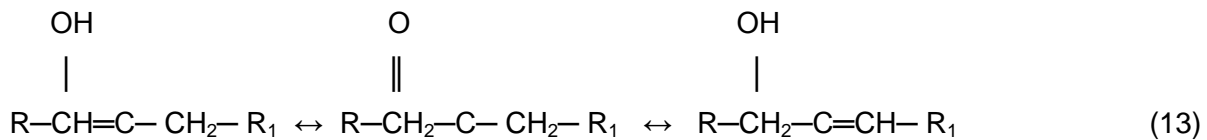
руються атомами хлору за радикальним механізмом. Наприклад, утворення хлороформу відбувається внаслідок хлорування метильної групи у  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи:





Хлораль реагує з водою з утворенням хлоральгидрата, який розпадається, утворюючи хлороформ та формальдегід. Хлоральгидрат та формальдегід також є побічними продуктами знезараження води хлором (див.табл.), що підтверджує перебіг реакцій за схемою (12).

Тобто, процес хлорування органічної сполуки протікає за радикальним механізмом атомарним хлором.



Реакція хлорування успішно протікає як у кислому, так і у лужному середовищі, де проміжними сполуками є єнолят-аніони. Єнолізація карбонільної сполуки – це стадія, що визначає швидкість реакції. Друга стадія - хлорування з утворенням трихлорметильної групи у  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи.

#### Неорганічні побічні продукти знезараження

Найбільш відомі та досліджені неорганічні побічні продукти знезараження води діоксидом хлору - хлорити та хлорати та побічний продукт озонування – бромати.

При озонуванні вод, які містять бромід-іони, утворюються бромати, які хоча і не виявляють мутагенної активності при дослідженні експресними методами, але визивають з високою вірогідністю рак нирок у гризунів. Розрахована за допомогою математичних моделей вірогідність ризику захворювання раком при вживанні води, що містить бромати, дуже висока і становить  $10^{-5}$  (1 на 100 000) при вмісті  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ . З такою ж вірогідністю, концентрація хлороформу у

Bellar T.A. із співавт. ще в 1974 р. [32] запропонували механізм утворення хлороформу із етилового спирту через стадії утворення ацетальдегіду, хлоралю, хлоральгидрату.

Авторами [33] запропоновано механізм хлорування карбонільних сполук, де першою стадією є єнолізація карбонільних сполук:

воді має бути  $30 \text{ мкг/дм}^3$ , а бромдіхлорметана  $280-716 \text{ мкг/дм}^3$  [70].

Хлорат-аніон ( $\text{ClO}_3^-$ ) - більш відомий як побічний продукт знезараження води діоксидом хлору, хоча утворюється він у незначних концентраціях, які не перевищують 1 % від введеного до води діоксиду хлору [34].

Хлорат-аніон міститься у значно більших концентраціях у питній воді після знезараження у наступних випадках: при застосуванні гіпохлориту натрію, який отримано при електролізі хлориду натрію [15]; при прямому електролізі води, яка містить хлориди; при озонуванні води, яка містить залишковий вільний хлор; при одночасному використанні пероксиду водню та озону для знезараження води, яка містить хлориди [35].

Як приклад, можна привести результати ідентифікації хлорату в хлорованій воді після її обробки озоном [36], а також відомості про значні кількості хлорату (максимально  $260\,000 \text{ мкг/дм}^3$ ) в електролітично отриманому на місці споживання розчині гіпохлориту натрію ( $1700 \text{ мкг/дм}^3$ ) [37].

Ще недавно значимість хлорату як токсиканту була мінімальною. Настільки, що Керівництво ВООЗ 1994 р. трактувало це, як відсутність даних для нормування вмісту хлорату в питній воді.

ГДК хлорату натрію для води водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористання встановлена ще за часів СРСР на рівні 20 мг/дм<sup>3</sup> за органолептичною ознакою шкідливості, тобто ця сполука відноситься до 3 класу небезпеки [38].

Однак, в останні роки спостерігається переоцінка поглядів щодо токсичних ефектів хлорату по відношенню до теплокровних і людини. Застосування інноваційного методу пріоритизації небезпеки побічних продуктів знезараження питної води на основі їх потенційного впливу на здоров'я населення дозволило виділити хлорат у числі інших сполук, наприклад, нітрозодиметиламіни та тетрахлорид вуглецю, у групу найбільшого потенційного ризику [39].

ВООЗ з 2004 р., враховуючи дослідження з токсичності хлоратів за останні роки, рекомендувала вміст хлоратів у питній воді на рівні 0,7 мг/дм<sup>3</sup> [40].

Незважаючи на актуальність проблеми забруднення води хлоратами, в останньому вітчизняному нормативному документі, що регламентує якість питної води [41], нормування хлорату відсутнє. Можливо це пов'язано з відсутністю стандартних аналітичних методів контролю цього іону у питній воді за виключенням методу іонної хроматографії [42].

Хлорити та хлорати не представляють небезпеки для навколишнього середовища: хлорити, маючи окислювальні властивості, швидко відновлюються до хлоридів; хлорати стабільні у водному

середовищі, органічні продукти окислення діоксидом хлору безпечні для довкілля, так як піддаються подальшому біологічному окисленню, якщо потрапляють у природні водоймища з неочищеними стічними водами.

Таким чином, використання хімічних окислювачів для знезараження питної води (здебільшого хлору) призводить до інактивації патогенних мікроорганізмів; дезодорації води, зниження забарвленості, концентрації органічних та неорганічних сполук тощо, але негативними факторами цього процесу є утворення побічних продуктів знезараження, поява таких властивостей питної води як токсичність та мутагенна активність, можливість негативного впливу на довкілля (віддалені біологічні ефекти), поява нових резистентних та (чи) високовірулентних штамів мікроорганізмів.

Назріла необхідність у новій стратегії знезараження, яка направлена на досягнення рівноваги ризиків зараження водними патогенами та ризиків впливу хімічних дезінфектантів, їх побічних продуктів на здоров'я людини та довкілля [43].

Одним зі шляхів розв'язання цієї проблеми є дослідження та подальше впровадження у практику водопідготовки комбінованих методів знезараження води, перевагою яких є виникнення синергічних ефектів з посиленням антимікробної дії; зниження концентрації побічних продуктів знезараження; збільшення тривалості пролонгованого ефекту у водорозподільчих мережах; економія знезаражувачих засобів тощо [44, 45].

**Токсичність та мутагенна активність знезараженої питної води.**

Щодо побічних продуктів знезараження автор статі [43] виділяє три голо-

вних питань: 1) Чи є дезінфекційні засоби і їх побічні продукти небезпечними для здоров'я людини? 2) Який рівень небезпеки? 3)Що необхідно зробити для рівноваги ризиків впливу хімічних дезінфектантів і ризиків зараження водними патогенами ?

Не тільки на час написання цієї статті [43] (1986 р.), але й сьогодні вельми актуальною є порівняльна оцінка мікробіологічного та хімічного ризику. Мікроби вивчені довше, їх властивості більш передбачувані, вони найчастіше персистують у водних середовищах, можуть бути виділені, пересіяні в лабораторних умовах та однозначно ідентифіковані. Але головне, їх вплив на організм людини показовий та достатньо індивідуальний.

Хімічні контамінанти не настільки легко оцінити, оскільки вони існують у всіляких комбінаціях (складних сумішах) у навколишньому середовищі, і, хоча суміші можуть бути фракціоновані для ідентифікації індивідуальних компонентів, ці процедури можуть змінити структуру вихідних сполук. В інтерпретації несприятливих ефектів на здоров'я людини антропогенних хімічних забруднювачів як тоді, так і зараз залишається більше питань, ніж відповідей. І ось чому. Перш, ніж хімічна речовина або його активний метаболіт можуть викликати токсичний або віддалений ефект, йому як мінімум необхідно: а) потрапити в навколишнє середовище; б) проникнути в адекватно чутливий організм; в) досягти органа-мішені; г) мати активні молекули або радикали; д) викликати ушкодження мембранних і цитоплазматичних структур клітини; е) забезпечити настільки незворотне ушкодження, при якому запускаються механізми токсичних ефектів і генетичних трансформацій.

Відповідно до сучасних підходів, ступінь та характер забруднення водного середовища оцінюється за допомогою тріади методів – біотестування, методів аналітичної хімії та біоіндикації. Під біотестуванням, зазвичай, розуміють процедуру установаження токсичності середовища за допомогою тест-об'єктів, які сигналізують про небезпеку незалежно від того, які речовини та в якому співвідношенні викликають зміни життєво важливих функцій у тест-об'єктів. Оцінка відгуку живого організму на середовище, яке містить біодоступні забруднювачі, дає інформацію, яка по суті не може бути отримана при аналізі вмісту токсиканта у середовищі або в організмі.

Прямі і непрямі взаємодії токсичних речовин та їх метаболітів у середовищі і організмі, синергічна і антагоністична дія токсикантів знаходить відображення у реакціях тест-об'єктів [46].

Однією з характеристик токсичності питної води є сумарна мутагенна активність (СМА) - оцінка біологічної активності всієї суми хімічних забруднювачів води при використанні як індикаторів біологічних тест-об'єктів (тест Еймса [47]).

Автори роботи [48] порівнювали токсичність води з початковим вмістом ЗОВ - 21 мг/дм<sup>3</sup> після обробки озоном, хлором та ДОХ. Воду окислювали високими дозами хлору та ДОХ - 21 мг/дм<sup>3</sup> так, щоб отримати залишкову концентрацію 0,2 мг/дм<sup>3</sup> після 60 год. контакту. Озон застосовували у дозі 10 мг/дм<sup>3</sup>. Одержані методом адсорбції на смолі екстракти показали, що хлорована вода високотоксична. Не виявлено ніякої токсичності у воді, яка оброблена ДОХ або озоном. Спостерігалась незначна мутагенність при використанні хлору разом з ДОХ у концентраціях 10,5 мг/дм<sup>3</sup>. Еквівалентні рівні мутагенності, що одержали при хло-

руванні води, виявили при обробці одночасно озоном і хлором у концентраціях відповідно 10 і 21 мг/дм<sup>3</sup>. У цьому випадку знизили мутагенність підвищенням концентрації озону до 33,2 мг/дм<sup>3</sup>.

У роботі [49] відзначено зниження СМА води після обробки озоном. Інші дезінфектанти (хлорамін, ДОХ, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) не виявили суттєвого впливу на СМА води. Після хлорування СМА води зростає пропорційно дозі хлору.

Результати досліджень СМА води із поверхневих джерел після обробки озоном, іодом або їх комбінацією з хлором показали, що вихідна вода не мала мутагенної активності, але після хлорування СМА зростала зі збільшенням дози хлору. Озонування вихідної води не змінювало її СМА; озонування хлорованої води, як і озонування до хлорування, значно знижувало її СМА - порівняно з хлорованою водою [50].

Хлорована вода проявляє токсичну та мутагенну дію на бактеріальні тест-об'єкти.

Таким чином, внаслідок знезараження питної води до організму людини потрапляє деякий залишок окислювача та побічні продукти, що утворилися у воді, тобто декілька хімічних сполук, що можуть мати пошкоджуючу дію на організм людини.

На думку багатьох авторів, провідним фактором механізму дії не тільки окислювачів, а більшості хімічних речовин є ініціювання вільнорадикальних процесів. Вільні радикали взаємодіють з більшістю біохімічних компонентів клітини і викликають деградацію життєво важливих молекул [51 - 54].

Враховуючи можливість дії на організм людини та біологічні системи взагалі окислювачів, що використовуються

для знезараження води або утворюються при цьому, можна було б очікувати наявність токсичних ефектів. Але надходження окислювачів до організму людини не одразу викликає негативні наслідки, так як у процесі еволюції організм людини виробив систему антиоксидантного захисту, адже атмосфера Землі (повітря) містить 20,95 % кисню (за об'ємом), який є окислювачем. Особливо активний атомарний кисень, який може утворюватися під дією сонячного світла, УФ-випромінювання, грозових розрядів.

Існуюча в організмі система антиоксидантного захисту підтримує концентрацію АФК, NO, продуктів окислення ліпідів (ПОЛ), а також інших вільних радикалів у організмі на постійному, безпечному рівні [52]

Пошкоджуюча дія більшості хімічних речовин (особливо окислювачів) полягає у стимуляції вільнорадикальних процесів, що ведуть до утворення у організмі активних радикалів: гідроксильного HO<sup>•</sup>, супероксидного радикалу O<sub>2</sub><sup>•-</sup> та ін. АФК. Дія надлишку активних радикалів може призводити до негативних наслідків для навколишніх клітин організму та є механізмом запуску патологічних процесів.

Деякі продукти озонування за ДНК-пошкоджуючою дією більш активні, ніж типові продукти хлорування, але з санітарно-гігієнічної точки зору вони не рівнозначні. Хлорорганічні сполуки не піддаються біологічному окисненню та мають тенденцію до накопичення в організмі людини, у той час як альдегіди піддаються біодеструкції і швидко розпадаються при проходженні води через розподільчу мережу [55-62].

Аналіз дії хімічних окислювачів (хлор, діоксид хлору, озон) та їх побічних

продуктів з точки зору біологічної відповідності показує, що хлорорганічні сполуки, як побічні продукти хлорування, є чужерідними, адже у молекулах хімічних речовин, складових частин клітин організму, відсутній зв'язок між атомами вуглецю та хлору. У живій природі хімічні сполуки з таким зв'язком також відсутні. Адаптаційні механізми до токсичної дії хлорорганічних сполук, у зв'язку з відсутністю їх у навколишньому середовищі, не були сформовані. Отже, їх токсичність - результат відсутності ферментативних систем метаболізму живих організмів.

Наведені дані свідчать про те, що у біологічних системах та у організмі людини, у тому числі, утворюються ендогенні високореакційні сполуки кисню, хлору та ін. Тобто, при надходженні залишкової кількості екзогенних окислювачів, що використовуються (утворюються) для знезараження питної води, організм «зустрічається» вже з практично відомими йому сполуками, до яких у процесі еволюції біоти сформувалися механізми захисту. Це, у першу чергу, система АОС з її ферментативними та неферментативними компонентами. Окрім цього, у захисті приймають участь металотіонеїни, білки теплового шоку та ін.

Наявність цих механізмів дозволяє адаптуватись як до ситуації із зростанням ендогенної продукції прооксидантних речовин, так і надходження їх ззовні, наприклад, з питною водою. Таким чином, сформовані механізми як миттєвої так і довготривалої адаптації до речовин, що ініціюють вільнорадикальні процеси. Тому пошкоджуюча дія екзогенних окислювачів виявляється лише тоді, коли адаптаційні ресурси організму вичерпані.

Тобто, такі окислювачі як озон та діоксид хлору і значна частина їх вторинних сполук, можуть розглядатися як біо-

логічно адекватні, що і є основою екологічної безпеки їх використання та фізіологічної адекватності щодо організму людини.

Тому встановлення межі можливої кількості екзогенних окислювачів є одним з пріоритетних напрямків при розробці гігієнічних вимог щодо хімічних речовин, які використовуються для знезараження питної води.

Побічні продукти хлорування ХОС (ТГМ та ін.) не піддаються біохімічному окисленню та накопичуються в об'єктах довкілля [15, 63].

Неорганічні побічні продукти обробки води діоксидом хлору - хлорити та хлорати є безпечними для навколишнього середовища: хлорити, маючи окислювальні властивості, швидко відновлюються до хлоридів; хлорати стабільні у водному середовищі, органічні продукти окислення діоксидом хлору безпечні для довкілля, так як піддаються подальшому біологічному окисленню, якщо потрапляють у природні водоймища з неочищеними стічними водами [64].

## Висновки

1. Фактором ризику для здоров'я людини при знезараженні питної води хімічними окислювачами є утворення побічних продуктів знезараження (ППЗ) внаслідок взаємодії окислювачів з хімічними сполуками, що містяться у воді.
2. Вплив на організм людини багатьох з них досліджено та встановлені ГДК, але навіть при відсутності перевищення гігієнічних нормативів вмісту ППЗ питна вода може набувати нові властивості, такі як токсичність, мутагенна активність, можливість негатив-

- ного впливу на довкілля (віддалені біологічні ефекти).
3. Запропоновано гіпотезу щодо ролі води, як хімічної сполуки, у процесах знезараження та окислення природної води хімічними окислювачами: враховуючи побічні кисневмісні сполуки, високі швидкості процесів окислення та знезараження, низькі концентрації окислювачів та відновників у воді, ми припустили наступну гіпотезу: процеси окислення та знезараження переважно перебігають за радикальним механізмом за участю гідроксил-радикалів, які утворюються при взаємодії води з окислювачами. Хлорування органічних молекул відбувається за рахунок утворення атомарного хлору при взаємодії води з окислювачами (хлор-газ, гіпохлорит натрію, хлораміни).
  4. Пошкоджуюча дія більшості хімічних речовин (особливо окислювачів) полягає у стимуляції вільнорадикальних процесів, що ведуть до утворення в організмі активних радикалів: гідроксильного  $\text{HO}^\cdot$ , супероксидного радикалу  $\text{O}_2^\cdot$  та ін. АФК. Дія надлишку активних радикалів може призводити до негативних наслідків для навколишніх клітин організму та є механізмом запуску патологічних процесів. Організм людини у процесі еволюції виробив систему антиоксидантного захисту, яка підтримує концентрацію АФК,  $\text{NO}$ , продуктів окислення ліпідів (ПОЛ), а також інших вільних радикалів у організмі на постійному, безпечному рівні. Пошкоджуюча дія настає лише тоді, коли вплив перевищує буферну ємність АОЗ.
  5. Аналіз дії хімічних окислювачів (хлор, діоксид хлору, озон) та їх побічних продуктів з точки зору біологічної відповідності показує, що хлорорганічні сполуки, як побічні продукти хлорування, є чужерідними, адже у молекулах хімічних речовин, складових частин клітин організму, відсутній зв'язок між атомами вуглецю та хлору. У живій природі хімічні сполуки з таким зв'язком також відсутні. Адаптаційні механізми до токсичної дії хлорорганічних сполук, у зв'язку з відсутністю їх у навколишньому середовищі, не були сформовані. Отже, їх токсичність - результат відсутності ферментативних систем метаболізму живих організмів.
  6. За екологічними критеріями хлор є найбільш небезпечним для навколишнього середовища. Побічні продукти хлорування (ТГМ та ін.) не піддаються біохімічному окисленню та накопичуються у об'єктах довкілля, поступово забруднюючи водоймища, отруюючи гідробіоту. За довгий період застосування хлору виникли хлоррезистентні штами патогенних та непатогенних мікроорганізмів. Отже, хлорування води з утворенням ХОС має негативний вплив на здоров'я людини не тільки при безпосередньому споживанні, але й на людську популяцію у цілому через змінене природне середовище.
  7. Одним зі шляхів розв'язання цієї проблеми є дослідження та подальше впровадження у практику водопідготовки комбінованих методів знезараження води, перевагою яких є виникнення синергічних ефектів з посиленням антимікробної дії; зниження концентрації побічних продуктів знезараження; збільшення тривалості пролонгованого ефекту у водорозподільчих мережах; економія знезаражуючих засобів тощо.

## Література

1. Протас С. В. Санітарно-епідеміологічний стан водопостачання населення України / С. В. Протас // Актуальні проблеми транспортної медицини. — 2009. — № 4 (18). — С. 95–99.
2. Семчук Г. М. Питне водопостачання – проблеми та шляхи вирішення / Г. М. Семчук // AQUA UKRAINE–2009: наук.– практ. конф. міжнар. водного форуму, 10 – 13 листопада 2009 р.: зб. матеріалів. – К.: М-во охорони навколишнього природного середовища, 2009. – С. 27–30.
3. Некрасова Л. С. Сучасний стан господарсько – питного водопостачання населення України / Л. С. Некрасова, І. С. Руденко // AQUA UKRAINE–2009: наук.– практ. конф. міжнар. водного форуму, 10 – 13 листопада 2009 р.: зб. матеріалів. – К.: М-во охорони навколишнього природного середовища, 2009. – С. 311.
4. Guidelines for drinking water quality. – The 3<sup>rd</sup> ed. – Vol. 1. Recommendations. – World Health Organisation. – Geneva. – 2004. – 495 p.
5. Munson A. E. Toxicology of organic drinking water contaminants: trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane / A. E. Munson, L. E. Sain, V. M. Sanders // Environ. Health Perspect. – 1982. – № 46. – P. 117–126.
6. Bull R. J. Haloacetates and Bromate: By-Products that May Critically Affect Drinking Water Disinfection / R. J. Bull // Disinfection Dilemma: Microbiol. Control Versus By-Products; Proc. Fifth Nation.Conf. Drinking Water.– AWWA, 1998. – P. 221–239.
7. Singer P.C. Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water / P.C. Singer // Water Supply. – 2002. – V. 2, N 5 – 6. – P. 487–492.
8. Roccaro P. Quantifying the formation of nitrogen-containing disinfection by-products in chlorinated water using absorbance and fluorescence indexes / P. Roccaro, F. G. A. Vagliasindi, G. V. Korshin //Water Science & Technology.- 2010. –V. 63, № 1. – P. 40–44.
9. Nitrogenous disinfection byproducts formation and nitrogen origin exploration during chloramination of nitrogenous organic compounds / X. Yang, C. Fan, C. Shang [et al.] // Water Research. – 2010. – V. 44, N 9. – P. 2691–2702.
10. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine / S. D. Richardson, A. D. (Jr) Thruston, T. V. Caughran [et al.] // Water, Air and Soil Pollut. – 2000. – V. 123, № 1–4. – P. 95–102.
11. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide / W. L. Jun, Y. Zuobin, C. Xinpei [et al.] // Water Research. – 1996.– V. 30, № 10. – P. 2371 –2376.
12. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone / J. Świetlik, A. Dabrowska, U. Raczyk-Stanisławiak [et al.] // Water Research. – 2004. – № 3. – P. 547–554.
13. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO<sub>2</sub>–case study / U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, A. Dabrowska [et al.] // Water Research. – 2004. – V. 38, № 4. – 2004, P. 1044–1054.

14. Reckhow D.A. Chlorination by-products in drinking water from formation potentials to finished water concentrations / D.A. Reckhow, P.C. Singer // J.AWWA. – 1990. – V.82, № 4. – P. 173–180.
15. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды / Г.В. Славинская // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 11. – С. 1013–1022.
16. Trujillo J. Effect of peracetic acid, ultraviolet radiation, nanofiltration-chlorine in the disinfection of a non conventional source of water (Tula Valley) / J. Trujillo, J. A. Barrios, B. Jimenez // Water Science & Technology–WST. – 2008. – V. 57, № 4. – P. 621–627.
17. Петренко Н.Ф. Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води // Автореферат дис. ... д. біол. наук. – 14.02.01 – гігієна та професійна патологія (біологічні науки). – ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМНУ», Київ, 2012.– 36 с.
18. Beltran F. J. Formacion de THMs en la cloracion de sustancias humicas. Efectos del ozono y del dióxido de cloro / F. J. Beltran, M. Gonzalez, J. F. Garcia-Araya // Ing. Quim. (Esp.). – 1991. – V. 23, № 262. – P. 217–223.
19. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide / C.-Y. Chang, Y.-H. Hsieh, S.-S. Hsu [et al.] // J. Hazardous Mater. – 2000. – V. 79, № 1–2. – P. 89–102.
20. Маляренко В. В. Свободные радикалы, образующиеся при озонировании воды / В. В. Маляренко, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 1. – С. 3–21.
21. Орлов В. А. Озонирование воды / В. А. Орлов. – М.: Стройиздат, 1984. – 84 с.
22. Разумовский С.Д. Озон в процессах восстановления качества воды // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева.-1990.- Т. 35, № 1. – С. 77–88.
23. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
24. Гончарук В. В. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапченко, В. Ф. Вакуленко // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3–33.
25. Кожин В. Ф. Озонирование воды / В. Ф. Кожин, И. В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 160 с.
26. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
27. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде. Маляренко В.В. // Химия и технология воды. – 1994. – Т.16, № 6. – С. 592–606.
28. Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования. Слипченко А.В., Кульский Л.А. // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, № 4. – С. 326–349.
29. Chlorine dioxide : Monograph. – Industrie Chimiche Caffaro. –1997. – 92 p.
30. Мокиенко А.В. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т.2. Диоксид



- хлора /А.В. Мокиенко, Н.Ф. Петренко, А.И. Гоженко // Одесса: ТЭС, 2012. – 602 с.
31. Гончарук В. В. Наука о воде / В. В. Гончарук. – Київ: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України, 2010. – 511 с.
32. Bellar T. A. The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters / T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg, R. C. Kroner // J.AWWA. – 1974. – V. 66, № 12. – P. 703–706.
33. Гюнтер Л. И. Влияние органических примесей в природной воде на образование токсичных летучих галогеналканов при ее хлорировании / Л. И. Гюнтер, Л. П. Алексеева, Я. П. Хромченко // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 6. – С. 37–41.
34. Aieta E. M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water / E. M. Aieta, P. V. Roberts, M. Hernandez // J. AWWA. – 1984. – V. 76, № 7. – P. 64–74.
35. Korn C. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment / C. Korn, R. C. Andrews, M. D. Escobar // Water Research. – 2002. – V. 36, № 1. – P. 330–342.
36. Siddiqui M. S. Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate / M. S. Siddiqui // Water Research. – 1996. – V. 30, № 9. – P. 2160–2170.
37. Asami M. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply /M. Asami, K. Kosaka, S. Kunikane //Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA.– 2009. – V. 58, № 2.– P. 107–115.
38. 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.– 61 с.
39. Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health / A. Hebert, D. Forestier, D. Lenés [et al.] // Water Research. – 2010. – V. 44, № 10. – P. 3147–3165.
40. WHO Chlorite and chlorate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/86).– 2003.
41. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН 2.2.4-171-10. – Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 р., № 400. – Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 01 липня 2010 р. за № 452/17747. – Київ: МОЗ України. – 2010. – 36 с. – (Державні санітарні правила і норми).
42. Якість води. Визначання розчинених аніонів методом рідинної хроматографії. – Частина 4. Визначання хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забруднення (ISO 11885:1996, IDT): ДСТУ ISO 10304-4 – 2003. – [Чинний від 2005–07–01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005.– 14 с. – (Національний стандарт України).
43. Fowle III J. R. Water Disinfection: Microbes Versus Molecules – An Introduction of Issues / J. R. Fowle III, F. C.

- Kopfler // *Environmental Health Perspectives*. – 1986. – V. 69. – P. 3–6.
44. Рахманин Ю. А. Состояние и тенденции развития технологий обеззараживания воды для питьевых целей / Ю. А. Рахманин, Р. И. Михайлова // *Актуальні проблеми транспортної медицини: навколишнє середовище; професійне здоров'я; патологія.* – 2009. – № 1 (15). – С. 87–89.
45. Особливості дослідження та впровадження послідовної комбінованої дії діоксиду хлору та хлору для знезараження питної води. Петренко Н.Ф. // *Гигиена населенных мест*. – 2011. – Вып. 58. – С.116–122.
46. Брагінський Л. П. Теоретичні передумови (загальні концепції токсикологічної гідроекології) / Л. П. Брагінський / *Гідроекологічна токсикометрія та біоіндикація забруднень: Теорія, методи, практика використання*. – Львів: Світ, 1995. – С. 7–39.
47. Ames B. N. Methods for detecting carcinogenes and mutagenes with a Salmonella. Mammalian-microsome mutagenicity test / B. N. Ames, J. McCann, E. Yamasaki // *Mutation Research*. – 1975. – V. 31, № 6. – P. 347–364.
48. Mutagenic activity in humic water and alum flocculated humic water treated with alternative disinfectants / P. Backlund, L. Kronberg, G. Pensar [et al.] // *Sci. Total Environ*. – 1985. – № 47. – P. 257–264.
49. Суммарная мутагенная активность (СМА) питьевой воды и способы водоподготовки из поверхностных водоемких источников / Т. Е. Можаяева, В. С. Журков, В. В. Сокольский [и др.] // *Вода: экология, технология (ЭКВАТЕК-96)* : II Междунар. конгресс : тезисы. докл.– М.: Сибико Инт.– 1996.– С. 510–511.
50. Дезинфектанты и суммарная мутагенная активность (СМА) воды поверхностных водоемких источников / В.С. Журков, Л. В. Охальцева, Н.Э. Лукманова [и др.] // *Вода: экология, технология (ЭКВАТЕК-2000): IV Междунар. конгресс : тезисы докл.*– М.: Сибико Инт. – 2000. – С. 749–750.
51. Маляренко В. В. Свободные радикалы, образующиеся при озонировании воды / В. В. Маляренко, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2002. – Т. 24, № 1. – С. 3–21.
52. Величковский Б. Т. Свободнорадикальное окисление как звено срочной и долговременной адаптации организма к факторам окружающей среды / Б. Т. Величковский // *Вестник РАМН*. – 2001. – № 5. – С. 45–51.
53. Гончарук Є. Г. Вільнорадикальне окислення як універсальний неспецифічний механізм пошкоджуючої дії шкідливих чинників довкілля (огляд літератури та власних досліджень) / Є. Г. Гончарук, М. М. Коршун // *Журнал АМН України*. – 2004. – Т. 10, № 1. – С. 131–150.
54. Пак З. П. Токсикологическая значимость окислителей в загрязнении питьевой воды / З. П. Пак, Г. В. Лобачева // *Химия и технология воды*. – 1986. – Т. 8, № 3. – С. 59–64.
55. Гончарук В. В. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапченко, В. Ф. Вакуленко // *Химия и технология воды*. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3–33.

56. Кожин В. Ф. Озонирование воды / В. Ф. Кожин, И. В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 160 с.
57. Andrews S. Using fractionated natural organic matter to quantitate organic by products of ozonation / S. Andrews, P. Huck // *Ozone: Sci. and Eng.* – 1994. – № 16. – P. 1–12.
58. Bose P. Effect of ozonation on some chemical and physical properties of aquatic natural organic matter / P. Bose, B. Boijayanta, D. Reckhow // *Ozone: Sci. and Eng.* – 1994. – № 16. – P. 89–112.
59. Von Gunten U. The basics of oxidants in water treatment. Part B: ozone reactions / U. Von Gunten // *Water Science & Technology.* – 2007. – V. 55, № 12. – P. 25–29.
60. Magara Y. Disinfection and Disinfection By-products; Special Subject 5: Comparative Study of Disinfectants for Water Supply / Y. Magara, T. Sasaki, H. Kozasa // *Conf. Proc. «20-th Intern. Water Supply Congress and Exhibition», AWWA.* – 1998. – P. 511–516.
61. Fawell A. K. Carcinogenic micropollutants in drinking water-risk and regulation / A.K. Fawell // *Water Sci. and Technol.* – 1992. – V. 25, № 11. – P. 473–479.
62. Mutagenicity of ozonation products from humic substances and their components / H. Matsudo, H. Yamamori, T. Sato [et al.] // *Water Sci. and Technol.*–1992.–V. 25, № 11.– P. 363–370.
63. Trihalomethanes in drinking water distribution system of four waterworks / T. K. Nissinen, J. T. Miettinen, P. Martikainen [et al.] // *IV Intern. Confer. «Water Supply and Water Quality».* – Krakow (Poland).– 2000.– P.1195 – 1198.
64. Versteegh J. F. M. Chlorite and Chlorate in Drinking Water: DBPs or Environmental Pollutants? / J. F. M. Versteegh, J. Hrubec, R. F. M. J. Cleven // 1998 Ann.Conf. Proc. AWWA, Water Quality. – San Antonio, TX, 1998. – P. 231 – 249.
65. Fawell A.K. Carcinogenic micropollutants in drinking water-risk and regulation // *Water Sci. and Technol.*-1992.- Vol.25, № 11. -P. 473-479.

**Ключові слова:** вода, знезараження, окислювачі, побічні продукти

УДК 613.34:541.427.2].002.67

ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ  
ПИТНОЇ ВОДИ ХІМІЧНИМИ  
ОКИСЛЮВАЧАМИ

(Огляд літератури  
та власних досліджень)

*Н.Ф.Петренко*

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

Надано аналіз літератури та результатів власних досліджень щодо побічних продуктів знезараження води хімічними окислювачами (хлор-газ, гіпохлорит натрію, діоксид хлору, озон). Розглянуті механізми хімічних реакцій при знезараженні води окислювачами. Запропоновано вільнорадикальний механізм утворення кисневмісних побічних продуктів знезараження при взаємодії органічних сполук з гідроксил-радикалами, які утворюються при взаємодії окислювачів з водою. Автор припускає, що хлоруючим агентом при утворенні хлорорганічних

сполук є атоми хлору, які утворюються при взаємодії деяких окислювачів з водою (хлор-газ, гіпохлорит натрію, хлораміни).

**Ключові слова:** вода, знезараження, окислювачі, побічні продукти

взаимодействия некоторых окислителей с водой (хлор-газ, гипохлорит натрия, хлорамины).

**Ключевые слова:** вода, обеззараживание, окислители, побочные продукты

УДК 613.34:541.427.2].002.67

ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ХИМИЧЕСКИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

( Обзор литературы и собственных исследований)

*Н.Ф.Петренко*

*ДП «Украинский научно-исследовательский институт медицины транспорта»  
МОЗ Украины, г.Одесса*

Представлен анализ литературы и результатов собственных исследований относительно побочных продуктов обеззараживания воды химическими окислителями (хлор-газ, гипохлорит натрия, диоксид хлора, озон). Рассмотрены механизмы химических реакций при обеззараживании воды окислителями. Предложено свободнорадикальный механизм образования кислородосодержащих побочных продуктов обеззараживания при взаимодействия органических соединений с гидроксил-радикалами, которые образуются при взаимодействия окислителей с водой. Автор предполагает, что хлорирующим агентом при образовании хлорорганических соединений являются атомы хлора, которые образуются при

BY-PRODUCTS OF DISINFECTING OF POTABLE WATER BY CHEMICAL OXIDIZERS

*(The review of the literature and own researches)*

*N.F. Petrenko*

*State Enterprise «Ukrainian Research Institute for Medicine of Transport» of Ministries of Health Care, Odessa*

The analysis of the literature and results of own researches concerning by-products of disinfecting of water by chemical oxidizers (chlorine, hypochlorite sodium, chlorine dioxide, ozone) is given. Mechanisms of chemical reactions are considered at disinfecting of water by oxidizers. It is offered free radicals the formation mechanism oxygen the containing disinfecting by-products at interaction of organic connections with OH-radicals which are formed at interaction of oxidizers with water. The author assumes that the chlorinating agent at formation halogenated hydrocarbons are atoms of chlorine, which at interaction of some oxidizers with water (chlorine, hypochlorite sodium, chloramines).

**Keywords:** water, disinfecting, oxidizers, by-products