УДК 628.162.163

DOI: 10.15372/KhUR2020212

Обеззараживание воды на водоканалах. Новый подход

В. В. ГОНЧАРУК

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев (Украина)

E-mail: honch@iccwc.kiev.ua

(Поступила 16.05.19)

Аннотация

Проведен анализ химических и физических методов обеззараживания воды, показаны преимущества и недостатки их использования. Предложен новый подход к обработке воды на централизованных станциях водоподготовки, который состоит в обработке природной поверхностной воды как источника питьевого водоснабжения флотацией воздухом с использованием керамических мембран, коагуляцией (сульфатами или гидроксохлоридами алюминия), фильтрацией (через песчаные фильтры) для предотвращения биообрастания труб и повышения эффективности обеззараживания очищенной прозрачной воды после фильтрования, ультрафиолетовым облучением и последующим консервированием воды углекислым газом (для сдерживания роста и размножения микрофлоры в распределительной сети). Дополнительное обеззараживание воды из крана при необходимости ее использования для питьевых целей можно проводить кипячением. Это позволит полностью устранить хлорирование водопроводной воды и его негативные эффекты.

Ключевые слова: подготовка водопроводной воды, обработка УФ-облучением, обработка углекислым газом, предотвращение вторичного роста бактерий

ВВЕДЕНИЕ

Что такое питьевая вода? Это не чистая (дистиллированная) вода, а генетически безопасная, физиологически полноценная, предназначенная для ежедневного и неограниченного потребления человеком Ни в одной стране мира вода из водопроводного крана не может быть питьевой, если она хлорируется. Главное отличие питьевой воды от столовой и минеральной — более низкая минерализация.

В работе [1] проведен анализ книги Michael J. McGuire "The Chlorine Revolution: Water Disinfection and the Fight to Save Lives" (Революция хлора: дезинфекция воды и борьба за спасение жизней, 2013), где автор рассказывает о развитии методов санитарии воды в период 1890—1910 гг. Показаны споры о химиофобии вокруг санитарии воды, которые сравнимы с такими текущими противоречиями, как вакцина

против гриппа и генетически модифицированные продукты питания. О негативных последствиях хлорирования воды для здоровья людей, преимущественно из-за образования тригалогенметанов и других побочных продуктов хлорирования, сегодня хорошо всем известно. Но автор напомнил, что холера, брюшной тиф и другие болезни, передаваемые через воду, были причиной гибели многих людей. Например, в 1891 г. около 2000 человек умерли от брюшного тифа в г. Чикаго, поскольку канализационные трубы города стекали прямо в его основной источник питьевого водоснабжения - р. Чикаго. На тот момент, а прошло уже более сотни лет, хлорирование воды было жизненно необходимой потребностью, несмотря на текущую обеспокоенность по поводу вызывающих рак побочных продуктов хлорирования. Следует заметить, что "революционные" научные достижения редко бывают свободны от противоречий. Одна-

ко наступило время, когда научные разработки и достижения, направленные на снижение микробных рисков и неблагоприятных последствий для здоровья, которым население подвергается через питьевую воду, позволяют разрешить это несоответствие в пользу сохранения и укрепления здоровья всего человечества.

Чрезвычайно важным этапом в подготовке питьевой воды высокого качества является обеззараживание, т. е. уничтожение живых и патогенных микроорганизмов (бактерий и вирусов). Ведь именно микробиологические загрязнения воды занимают первое место в оценке степени риска для здоровья человека. Сегодня доказано, что опасность заболеваний от присутствующих в воде болезнетворных микроорганизмов в тысячу раз выше, чем при загрязнении воды химическими соединениями разной природы (не принимая во внимание экологические катастрофы). Поэтому обеззараживание до уровня, отвечающего установленным гигиеническим нормативам, является обязательным условием получения воды питьевого качества [2]. В практике водоподготовки способы обеззараживания воды условно разделяют на реагентные (химические), безреагентные (физические) и комбинированные.

Модернизация сооружений водоподготовки с целью повышения качества и безопасности питьевой воды проводится периодически во всем мире, в т. ч. вносятся некоторые принципиальные изменения из-за техногенных аварий. Например, после Чернобыльской аварии был введен радиационный контроль и временное фильтрование через цеолитовые загрузки для извлечения радионуклидов. Однако обеззараживание воды хлорированием не меняется уже более 150 лет. Хлорирование воды на больших водопроводных станциях осуществляется преимущественно газообразным хлором или веществами, содержащими "активный хлор" (хлорной известью, гипохлоритами, хлораминами, диоксидом хлора, смесью оксидантов и др.). Хлорорганические соединения, образующиеся в процессе хлорирования, представляют большую опасность для здоровья человека. Поэтому обработанная хлором (хлорированная) вода централизованного водоснабжения не может относиться к категории питьевых вод. Общество созрело к пониманию проблемы качественной питьевой воды, которая давно стала не только национальной, но и приобрела глобальный характер. В связи с этим приоритетной задачей при подготовке воды питьевого качества является поиск и гигиеническая оценка новых, альтернативных и дополнительных методов ее очистки, в т. ч. обеззараживания.

В настоящей работе проведен анализ химических и физических методов обеззараживания воды, показаны преимущества и недостатки их использования, предложен новый подход в технологии централизованной подготовки воды на водоканалах.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

Обработка хлорсодержащими соединениями

Известно [2], что всю воду централизованного водоснабжения не только в Украине, но и во многих странах мира хлорируют для обеззараживания: речную воду дважды — сразу после забора и перед подачей в водопровод для предотвращения загрязнения, а воду из подземных источников — только перед подачей в водопровод.

Оптимальная доза хлора - активного (свободного) для уничтожения микроорганизмов и остаточного (связанного) для надежности обеззараживания (достижения полного бактерицидного эффекта) воды из крана потребителя - составляет 0.8-1.2 и 0.3-0.5 мг/л соответственно. Необходимость нормирования этих доз обусловлена тем, что при наличии остаточного хлора менее 0.3 мг/л его может быть недостаточно для обеззараживания воды, а при дозах выше 0.5 мг/л вода приобретает неприятный специфический запах хлора. Преимущества указанного способа обеззараживания на основе хлора: хорошая растворимость хлора и хлорсодержащих соединений в воде, способность сохранять активность в движущейся среде, обеспечивать дезинфицирующее действие на внутренние стенки трубопровода, экономическая выгодность этого реагента для обеззараживания больших объемов воды.

В работе [3] на основе сравнительного анализа всех широко используемых дезинфектантов убедительно доказывается важность хлорирования для обеспечения эпидемиологической безопасности воды, по крайней мере, на окончательной стадии водоподготовки перед ее подачей в резервуар чистой воды. Лишь при наличии в воде органических соединений исключается применение хлора при первичном обеззараживании из-за образования галогенсодержащих соединений, негативно влияющих на организм человека. По мнению авторов, "хлорирование воды многими экспертами считается самым крупным

изобретением в медицине XX века, принесшее наибольшую пользу человеку".

Рассмотрим подробнее особенности действия используемых для обеззараживания воды хлорорганических реагентов.

Хлор (Cl_2) — ядовитый газ зеленовато-желтого цвета с резким удушающим запахом, в 2.45 раза тяжелее воздуха; растворимость хлора в воде увеличивается с понижением температуры и повышением давления. Хлорное хозяйство потенциально несет в себе высокую экологическую угрозу со смертельными последствиями в широких масштабах.

Жидкий хлор, доставляемый на водопроводную станцию в цистернах или баллонах, перед применением переводят в газообразное состояние в специальных установках-хлораторах, с помощью которых обеспечиваются автоматическая подача и дозирование газа. Хлорирование жидким хлором до настоящего времени во многих странах является наиболее широко распространенным методом обеззараживания воды на средних и крупных водоочистительных станциях. При введении в воду хлора происходит его гидролиз:

$$Cl_9 + H_9O = HClO + HCl$$

Часть хлорноватистой кислоты (HClO) диссоциирует с образованием гипохлоритного иона ${\rm OCl^-}$. При наличии в воде аммиака (часто специально для этого используют аммонизацию воды) образуются моно- $({\rm NH_2Cl})$ и дихлорамины $({\rm NHCl_2})$:

$$HCIO + NH_3 = NH_2Cl + H_2O$$

 $HCIO + NH_3Cl = NHCl_3 + H_3O$

Терминами "активный хлор" называют основные обеззараживающие вещества - Cl₂, HClO, OCl^- , $\mathrm{NH}_2\mathrm{Cl}$ и NHCl_2 , при этом "свободным хлором" – Cl₂, HClO и OCl⁻, a NH₂Cl и NHCl₂ – "связанным хлором". Процесс хлорирования обладает несколькими преимуществами: во-первых, позволяет не только очистить воду от нежелательных органических и биологических примесей, но и полностью удалить растворенные соли железа и марганца; во-вторых обеспечивает микробиологическую безопасность воды при ее транспортировке пользователям благодаря эффекту последействия. Именно последействие очень важное и ценное качество использования хлора. Если количество хлора взято с некоторым расчетным избытком, чтобы после прохождения очистных сооружений в воде оставалось 0.3-0.5 мг/л остаточного хлора, то не происходит вторичного роста микроорганизмов в воде.

Недостатки хлорирования – работа с высокотоксичным газом, а также присутствие в об-

работанной воде "свободного хлора", который ухудшает ее органолептические свойства. Однако один из главных недостатков использования в качестве дезинфектанта газообразного (жидкого) хлора заключается в образовании побочных галогенсодержащих соединений (ГСС), бромат-, хлорит- и других ионов. Основную часть ГСС составляют тригалогенметаны (ТГМ) – хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромоформ и др. Их образование обусловлено взаимодействием соединений активного хлора с органическими веществами естественного происхождения. "Свободный хлор" является эффективным дезинфицирующим средством для бактерий и вирусов; однако, это не всегда действует в отношении Cryptosporidium parvum и Giardia lamblia. Хлорорганические соединения характеризуются высокой токсичностью, мутагенностью и канцерогенностью. Кроме того, эти соединения достаточно стойкие и, пройдя через систему водоснабжения и канализации, предопределяют загрязнение рек вниз по течению наряду с коммунальными сточными водами. Риск заболевания и даже смерти людей от болезнетворных микроорганизмов в питьевой воде намного выше, чем риск воздействия дезинфицирующих средств и побочных продуктов дезинфекции. Тем не менее, если уровни ТГМ превышают нормативные пределы, стратегии должны быть направлены на предварительное устранение органических примесей в воде без ущерба для дезинфекции.

Таким образом, применение при обеззараживании газообразного хлора чревато непредсказуемыми последствиями: в случае выброса хлора достаточно одного глотка такого воздуха для летального исхода; в воде образуется огромное количество супертоксичных соединений, опаснейшие среди которых — хлорорганические с ярко выраженными токсичностью, мутагенностью и канцерогенностью. Кроме того, хлор способствует превращению микроорганизмов в мутированные некультурабельные формы, которые приобретают резистентность к хлору [2].

Обеззараживание поверхностных вод на станциях водоподготовки [4] путем хлорирования с использованием сульфата аммония (аммонизация) на первом этапе, с повторным хлорированием на заключительном этапе очистки воды перед подачей ее в краны способствует снижению образования хлорсодержащих соединений почти в два раза. К сожалению, применение солей аммония не только не устраняет в воде хлорсодержащие соединения, но, кроме того,

сами ионы аммония не относятся к экологически безопасным реагентам для питьевой воды.

В качестве альтернативы хлору набирают популярность другие дезинфицирующие средства, например гипохлорит натрия (NaClO), который получают путем электролиза растворов поваренной соли [5]. Преимущества применения концентрированного раствора NaClO: снижается вторичное загрязнение по сравнению с использованием газообразного хлора; его транспортировка и хранение достаточно просты и не требуют повышенных мер безопасности; получение возможно непосредственно на месте использования путем электролиза.

Электролитический метод характеризуется малыми расходами и безопасностью; реагент легко дозируется, что позволяет автоматизировать процесс обеззараживания воды; большой процент чистого "активного хлора", стойкость и высокое качество; простота реакции и легкое определение необходимой дозы; доступность и нетребовательное хранение. Недостатками являются влияния рН раствора и температуры, при которой проводят обработку питьевой воды, на дезинфицирующие свойства гипохлорита натрия. Кроме того, используемое в этом случае реагентное хозяйство достаточно громоздко, что связано с необходимостью хранения больших количеств препаратов (в 3-5 раз больше, чем при использовании хлора); возрастает объем перевозок; при хранении наблюдается частичное разложение реагентов; также остается необходимость в системе приточно-вытяжной вентиляции и соблюдении мер безопасности для обслуживающего персонала. Помимо перечисленного, растворы хлорсодержащих реагентов коррозионно-активны и требуют оборудования и трубопроводов из нержавеющих материалов или с антикоррозийным покрытием. К тому же в экологическом отношении и влиянии на здоровье человека такие реагенты аналогичны хлору.

Диоксид хлора (${\rm ClO}_2$) в 10 раз более растворим в воде, чем хлор. В окислительно-восстановительных реакциях молекула хлора способна принять два электрона, а молекула диоксида хлора — пять. Это означает, что ${\rm ClO}_2$ в 2.5 раза более эффективен.

 $5\mathrm{NaClO_2} + 4\mathrm{HCl} \rightarrow 4\mathrm{ClO_2} + 5\mathrm{NaCl} + 2\mathrm{H_2O}$

В ${\rm ClO}_2$ электроны принимают атомы кислорода, у ${\rm Cl}_2$ – только атомы хлора, и это приводит к заметным различиям в свойствах этих веществ. Следует особо подчеркнуть, что реакция между хлором и органическими веществами приводит к присоединению атомов хлора к

молекулам последних с образованием токсичных хлорорганических соединений. Напротив, диоксид хлора отдает органическим веществам в ходе реакции атомы кислорода и по этой причине он менее опасен, чем "чистый" хлор.

Диоксид хлора, не только в Украине, но и в других странах СНГ относящийся к малоизвестным реагентам, — маловнедряемое и в некоторой степени "экзотическое" средство обеззараживания воды. На первый взгляд это может показаться странным, поскольку преимущества этого средства по сравнению с другими окислителями (хлором и озоном) бесспорны, чем обусловлено его использование во многих странах мира. Диоксид хлора является дезинфицирующим веществом не хлорного типа и не образует свободный хлор. Благодаря уникальному строению молекулы ClO_2 основным действующим веществом является активный кислород, поэтому диоксид хлора признан как "зеленая" химия.

Преимущества диоксида хлора в сравнении с хлором:

- улучшение органолептических (вкус, запах, цветность, мутность) характеристик воды;
- высокая биоцидная активность относительно всех форм микроорганизмов, включая споры, вирусы, цисты, простейшие, яйца гельминтов, микроводоросли и др.;
- высокая скорость обеззараживания при значительно меньшей концентрации вещества;
- удаление микробных отложений, предотвращение образования таких отложений в сети водораспределения;
- отсутствие образования хлорсодержащих соединений, включая ТГМ, хлорфенолы, полихлорированные дифенилы и др. В случае применения диоксида хлора образуется $1-25\,\%$ от количества ТГМ, наблюдаемого при обработке того же объема воды хлором. Результаты некоторых исследований свидетельствуют об отсутствии образования хлороформа в естественных водах, обработанных ClO_2 в концентрациях до $1.0\,\text{мг/л}$:
- отсутствие реакций с аммиаком и ионами аммония;
- независимость окислительно-восстановительного потенциала от рН воды;
- улучшение флокуляции воды на начальной стадии ее обработки;
 - экологическая безопасность;
- длительный (до 7 сут) бактериостатический эффект в водораспределительных системах и, как следствие, удаление микробиологических отложений в системе трубопроводов.

Это последнее свойство ${
m ClO}_2$ наиболее привлекательно при стремлении к значительному повышению качества питьевой воды, поступающей потребителям. Обладая длительным бактерицидным эффектом, ${
m ClO}_2$ предотвращает вторичное загрязнение воды в сетях. Основную долю в составе загрязнений, которые поступают в точки водозабора, занимают продукты жизнедеятельности живущих в трубопроводах бактерий. Диоксид хлора, уничтожая их по всей длине распределительной сети, очищает водопровод без серьезных капитальных расходов.

В рамках исследования альтернативных жидкому хлору технологий в последнее время проводятся лабораторные и промышленные испытания методов обеззараживания воды диоксидом хлора на Днепровской и Деснянской водопроводных станциях "Киевводоканала".

Раствор смешанного оксиданта получил свое название благодаря специальной технологии электролиза раствора поваренной соли, обеспечивающей образование несколько окислителей в одном растворе. Этот процесс более приближен к водородному электролизу и позволяет, применяя меньшее количество соли и большую силу тока, а также специальный пакет электродов, получить качественно другой дезинфектант, который значительно превосходит по эффективности традиционные средства для обеззараживания воды. Смешанный оксидант объединил в себе почти все преимущества таких дезинфектантов, как хлор, гипохлорит натрия, диоксид хлора, озон, пероксид водорода и др. При этом смешанный оксидант практически лишен недостатков, свойственных этим окислителям. В отличие от опасных химикатов (жидкий хлор, товарный гипохлорит натрия и др.), требующих обустройства специальных зон безопасности при хранении и несущих потенциальную угрозу экологических катастроф, для смещанного оксиданта в качестве сырьевых ресурсов необходимы только вода, соль и электроэнергия. Использование безопасных ресурсов и обеспечение безопасности производства представляется наиболее актуальным вопросом в отношении водоочистительных сооружений. Производство смешанного оксиданта на месте потребления в необходимых объемах устраняет транспортировку опасных веществ, что сокращает как транспортные расходы, так и расходы на обеспечение безопасности перевозки грузов. Смешанный оксидант обладает более сильными дезинфицирующими характеристиками, чем гипохлорит натрия или жидкий хлор. Также он эффективно удаляет и в дальнейшем предотвращает образование биопленок на стенках трубопроводов и резервуарах чистой воды. Применение смешанного оксиданта в области обеззараживания воды и стоков в системах централизованного водоснабжения, плавательных бассейнах и развлекательных центрах, канализационно-очистительных сооружениях и системах оборотной воды дает потребителю следующие преимущества:

- отсутствие необходимости обустройства зон безопасности для хранения опасных химических веществ;
- снижение дозирования активного хлора для достижения запланированных результатов;
- снижение образования побочных продуктов дезинфекции в обрабатываемой воде;
- удаление биообрастаний и зеленых водорослей, что значительно улучшает вкус и запах воды;
- уменьшение количества препаратов для предварительной очистки воды;
 - снижение скорости коррозии труб.

В совокупности перечисленные выше преимущества позволят достичь значительного экономического эффекта и сокращения расходов на транспорт, взаимодействие с контролирующими органами, дополнительные препараты для очистки воды, обслуживание и ремонт технологического оборудования, что гарантирует быструю окупаемость оборудования. Не менее важный вопрос в производстве питьевой воды — надежность, качество и технологичность оборудования, применяемого для производства гипохлорита натрия или смешанного оксиданта.

Хлорамины (NH₂Cl, NHCl₂) являются наименее эффективными хлорсодержащими реагентами и не рекомендуются для использования в качестве основных дезинфицирующих средств. Хлорамины предпочтительны для вторичной дезинфекции воды, поскольку они реагируют медленнее, чем хлор, и более устойчивы в распределительных системах.

Новые технологии реагентной дезинфекции

Серьезные недостатки и неспособность традиционных процессов очистки устранить опасные для жизни патогенные микроорганизмы в питьевой воде требуют разработки улучшенных и/или новых технологий дезинфекции.

Сравнительно недавно предложен новый реагент для обработки воды — **акватон** — комплексного действия, активным веществом которого является биоцидный гуанидиновый высокомолекулярный полимер — полигексаметиленгуани-

дин гидрохлорид (ПГМГ) (производства НТЦ "УКРВОДБЕЗПЕКА") [6]. К преимуществам этого препарата можно отнести высокую эффективность, пролонгированное действие, широкий спектр антимикробного действия. Однако у него имеются и недостатки: отсутствие однозначных гарантий отдаленных последствий длительного применения в практике питьевого водоснабжения; начальные (пороговые) признаки токсичного действия ПГМГ проявляются при очень низкой концентрации (0.4 мг/л), которая лишь в 2.2 раза выше минимальной обеззараживающей концентрации (0.18 мг/л). Более низкие концентрации ПГМГ не эффективны.

Показано [7], что **нанотехнологии** могут предложить решения в области дезинфекции за счет использования наносорбентов, нанокатализаторов, биоактивных наночастиц, наноструктурированных каталитических мембран и фильтрации с применением наночастиц. Однако эти предложения авторов не получили развития на практике, и поиск методов улучшения качества воды активно продолжается.

В работе [8] приведен обзор современного уровня знаний о применении передовых окислительных технологий (озона, реактива Фентона, ультрафиолетовой (УФ) обработки, фотокатализа, пероксида водорода) для обеззараживания воды, удаления соединений, вызывающих ухудшение вкуса и запаха, в первую очередь бензотиазолов, меркаптанов и сульфидов, а также ароматических и других соединений.

Авторы [9] сравнили дезинфекцию воды питьевого назначения диоксидом хлора при низких начальных концентрациях $(0.05-0.1~{\rm Mr/n})$ на примере уровня снижения аденовируса и показали, что этот метод является основным этапом обеззараживания, а УФ-обработки воды при дозах 40 и даже 73 мДж/см² без дезинфекции диоксидом хлора было недостаточно.

В работе [10] оценен вклад каждого этапа обработки воды, включая ионный обмен во взвешенном слое, озонирование, коагуляцию, керамическую микрофильтрацию и фильтрование через гранулированный активированный уголь. Хлорирование выполняли в лабораторном масштабе после каждого этапа процесса, чтобы исследовать влияние каждого вида обработки на образование побочных продуктов обеззараживания. Была обнаружена корреляция между содержанием именно ароматической составляющей природных органических соединений и количеством побочных продуктов обеззараживания. Показано, что высокие дозы хлорирования сы-

рой воды вызывали генотоксичность, которая снижалась на каждом следующем этапе обработки воды.

Критический анализ по выбору методов очистки воды и обеззараживания приведен в работе [11]. Выявлено, что более строгие ограничения Агентства США по охране окружающей среды (USEPA) на пороговые пределы для некоторых побочных продуктов дезинфекции воды привели к тому, что предприятия водоснабжения перешли от обычного дезинфицирующего средства (т. е. хлорирования) к альтернативным. Тем не менее использование альтернативных дезинфицирующих средств вызывает образование новых видов продуктов, известных как нерегулируемые продукты, которые во многих случаях могут быть даже более токсичными. Оценено, что таких наиболее важных идентифицированных соединений насчитывается девять групп и 36 видов, в т. ч. галогензамещенные ацетонитрилы и ацетальдегиды. Полученные результаты могут помочь водоканалам в выборе процессов очистки воды с целью снижения риска для здоровья человека.

Промышленная и городская деятельность сопровождается образованием большого количества загрязненных подземных вод, которые представляют серьезную проблему для здоровья во всем мире. Инфекционные заболевания являются наиболее распространенным риском для здоровья, связанным с питьевой водой, а очистка сточных вод - главная забота нашего современного общества. Область очистки сточных вод пополняется новыми наноразмерными устройствами для обеззараживания воды, которые превосходят большинство доступных в настоящее время технологий. В частности, магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа широко используются в природной среде благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. В работе [12] показана возможность использования МНЧ, покрытых полиэтиленгликолем и функционализированных антимикробным пептидом, для получения новой магнитно-чувствительной поддержки с противомикробной активностью на примере Escherichia coli K-12 DSM498 и Bacillus subtilis 168. Установлено, что магнитночувствительное антимикробное устройство может успешно использоваться для дезинфекции воды. Применяя платформу быстрого высокопроизводительного скрининга, определена минимальная ингибирующая концентрация (500 мкмоль/л) для обоих штаммов с видимым бактерицидным эффектом.

Обеззараживание воды озоном - наиболее сложный технически, достаточно дорогостоящий способ обработки воды. Озон является наиболее эффективным дезинфицирующим средством для инактивации бактерий, вирусов и простейших. Однако вода не должна содержать бромид-ионов [13, 14], поскольку образующиеся бромат-ионы при этом способе обработки являются высокотоксичными (предельно допустимая концентрация (ПДК) 10 мкг/л согласно нормативным документам на питьевую воду) [15]. Токсичен и сам озон, предельно допустимое содержание этого газа в воздухе производственных помещений составляет 0.1 г/м³, к тому же существует опасность взрыва озоновоздушной смеси. Следует отметить, что, хотя ряд зарубежных фирм предлагает автономные озонаторные установки для организации водоснабжения отдельного коттеджа или очистки воды в бассейне, стоимость таких устройств очень высока, кроме того, они требуют квалифицированного обслуживания.

Применение тяжелых металлов (медь, серебро и др.) для обеззараживания питьевой воды основано на использовании их "олигодинамического" свойства - способности оказывать бактерицидное действие в малых концентрациях. Эти металлы могут вводиться в виде растворов солей либо методом электрохимического растворения. В обоих случаях возможен косвенный контроль их содержания в воде. Следует отметить, что ПДК ионов серебра и меди в питьевой воде достаточно жесткие, а требования к воде, сбрасываемой в рыбохозяйственные водоемы, еще выше. Эти тяжелые металлы токсичны и для человека. Эпизодическое употребление обеззараженной ионами серебра воды не наносит вреда здоровью человека, но более продолжительное употребление крайне опасно и грозит возникновением аргироза. Кроме того, меняется состояние кожи, она приобретает синеватый цвет, страдает ее эластичность. Доказано, что метод обеззараживания воды с помощью серебра может вызывать различные мутации, способствует разрушению ДНК, а это соответственно отражается на здоровье всего организма человеча и приводит к необратимым последствиям. Обеззараживание воды с помощью серебра применяли и на судах дальнего плавания. Удовлетворительные бактерицидные характеристики при относительно низкой скорости расхода материала показаны авторами [16] на примере композитных гранул альгината из наночастиц серебра, синтезированных с использованием трех

различных подходов в качестве наполнителей насадочных колонн для одновременной фильтрации-дезинфекции как альтернативного портативного процесса очистки воды. Приготовленные композитные шарики были упакованы в колонку, через которую фильтровали воду, содержащую *E. coli*, для оценки эффективности дезинфекции.

Видно, что вопрос обеззараживания воды остро волнует ученых во всем мире, некоторые предлагаемые варианты могут быть использованы на локальных очистных сооружениях. Однако новые технологии крайне необходимы. Только в Киеве, например, всего на одной станции водоочистки хранится свыше 100 т хлора. Это количество можно умножать на сотни для всех водоканалов с учетом дат их строительства и капитального ремонта. Времена меняются, а хлор, будучи в период Первой мировой войны оружием массового уничтожения, все еще применяется для обеззараживания воды, хотя его использование можно сравнить с бомбой замедленного действия.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

Из всего многообразия существующих методов обеззараживания наиболее перспективны с точки зрения технологических, экономических, гигиенических и экологических особенностей безреагентные методы, среди которых все большее распространение находят идеи нетрадиционного использования физических эффектов и явлений.

В этом плане представляет интерес гидродинамическая кавитация — единственный вид кавитационного воздействия, позволяющий обработать большой объем воды с наименьшими материальными затратами. На ее эффективность не влияет мутность воды, солевой состав, рН. Кроме того, кавитация разрушает коллоиды, частицы взвеси, на которых и внутри которых существуют бактерии, лишая их тем самым защиты от химических и физических бактерицидных агентов.

Так, обеззараживание питьевой воды ультразвуком основано на способности его вызывать кавитацию – образование пустот, создающих большую разность давления, что ведет к разрыву клеточной оболочки и гибели бактериальной клетки. Бактерицидное действие ультразвука разной частоты весьма значительно и зависит от интенсивности звуковых колебаний.

Из физических способов обеззараживания питьевой воды наибольшее распространение

получило обеззараживание УФ-лучами, бактерицидные свойства которых обусловлены действием на клеточный обмен и особенно на ферментные системы бактериальной клетки. Ультрафиолетовые лучи уничтожают не только вегетативные, но и споровые формы бактерий, и не изменяют органолептических свойств воды [17]. Важно отметить, что поскольку при УФ-облучении не образуются токсичные продукты, то не существует верхнего порога дозы. Увеличением дозы УФ-излучения почти всегда можно добиться желаемого уровня обеззараживания.

Основным недостатком этого метода является полное отсутствие последействия, недостаточная мощность ламп для больших объемов воды. Блок УФ-обеззараживания располагается на этапе заключительной обработки воды перед подачей в сеть. Для индивидуального водоснабжения УФ-установки наиболее привлекательны. Получены предварительные результаты, где показана потенциальная возможность замены традиционных УФ-ламп давления для дезинфекции воды на УФ-светодиоды [10]. Авторы использовали УФ-светодиоды с пиковыми выбросами на 267, 275, 310 нм и комбинированными излучениями на 267/275, 267/310 и 275/310 нм для системы периодической дезинфекции воды. Ультрафиолетовый светодиод с длиной волны 267 нм показал самую высокую эффективность инактивации модельной бактерии E. coli. Однако исследования не закончены, и пока трудно сделать какие-либо выводы.

В последние годы стал разрабатываться метод обеззараживания воды с использованием гамма-излучения, который обладает всеми преимуществами безреагентных методов. При использовании гамма-лучей в воду не вводят каких-либо посторонних веществ, не изменяют ее природных химических и органических свойств. При соответствующей мощности дозы микроорганизмы погибают весьма быстро; воду сразу же после облучения можно подавать потребителям. Гамма-излучение по сравнению с УФ-облучением имеет еще одно преимущество. Гамма-лучи поглощаются водой менее интенсивно, что важно при обеззараживании больших объемов воды.

В установках для обеззараживания воды в качестве источника гамма-излучения могут применяться отработанные в ядерных реакторах тепловыделяющие элементы. Обеззараживание воды в таких гамма-установках считается экономически выгодным. В СССР при экспериментальных исследованиях использовался радиоактивный кобальт с периодом полураспада 5.3 года.

Продолжительная работа источника гамма-излучения обусловливает минимальные затраты по обслуживанию и эксплуатации установок для обеззараживания воды. Основная масса бактерий (90 %) погибает при относительно невысоких дозах облучения; чем выше мощность дозы гамма-лучей, тем меньшая доза необходима для 100 % обеззараживания воды. По степени убывания радиорезистентности кишечно-тифозная группа бактерий располагается в следующем порядке: возбудители паратифа В, тифа и дизентерии. При этом дозы гамма-лучей, вызывающие полную инактивацию патогенных микроорганизмов, оказались меньшими, чем в случае кишечной палочки, находящейся в той же концентрации. Это подтверждает санитарно-показательное значение кишечной палочки при контроле обеззараживания воды гамма-излучением. Таким образом, обеззараживание воды гамма-облучением получило принципиально положительную гигиеническую оценку, но использование этого метода еще не нашло широкого развития.

Из физических способов индивидуального обеззараживания воды наиболее распространенным и надежным является кипячение, при котором, кроме уничтожения бактерий, вирусов, бактериофагов, антибиотиков и других биологических объектов, часто содержащихся в открытых водоисточниках, удаляются растворенные в воде газы и уменьшается жесткость воды. Вкусовые качества воды при кипячении меняются мало.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ

В настоящее время в Институте коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины разрабатывается принципиально новое направление в обработке воды на водоканалах, схема которого приведена на рис. 1.

На первом этапе обработки поверхностной воды, как источника питьевого водоснабжения, ее продувают воздухом с использованием керамических мембран, тем самым обеспечивается удаление флотацией нерастворимых примесей. Далее воду из накопительной емкости обрабатывают коагулянтом (сульфатами или гидроксохлоридами алюминия) и фильтруют через колонку с кварцевым песком в качестве загрузки для предотвращения биообрастания труб и повышения эффективности обеззараживания очищенной прозрачной воды после фильтрования. Затем прозрачную воду обеззараживают УФоблучением (именно в прозрачной воде этот про-

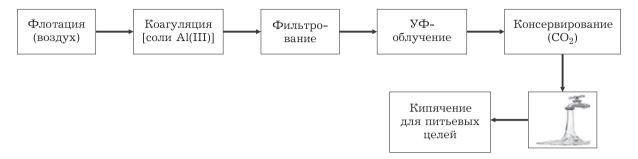


Рис. 1. Принципиальная схема обработки воды на станциях централизованного водоснабжения.

цесс происходит наиболее эффективно). Обеззараженную воду для консервирования обрабатывают в закрытом резервуаре углекислым газом из баллона через мембрану для получения микропузырьков СО,, выдерживают определенное время и снова насыщают углекислым газом до рН 5.5-6.5. При таких значениях рН углекислота присутствует в воде в виде свободного газообразного СО,, который не проявляет агрессивности по отношению к трубам. Консервированная таким способом вода характеризуется длительным эффектом последействия обеззараживания УФ-облучением, что подтверждено микробиологическими исследованиями. Наблюдается сдерживание роста и размножения микрофлоры в распределительной сети. Кроме того, полученная вода не обладает запахом и неприятным вкусом, и эти показатели сохраняются неизменными в течение нескольких суток. Потребитель при использовании воды для питьевых целей, приготовления еды сможет дополнительно обеззараживать воду из-под крана кипячением. Такая вода не содержит канцерогенных продуктов, образующихся при хлорировании. Вода, подкисленная углекислым газом, будет предотвращать биообрастание труб, а остаточный СО, при кипячении улетучится.

Также консервирующий эффект CO_2 был дополнительно проверен на примере газированных вод при внесении в них микроскопического гриба Aspergillus niger, выделенного нами из поступающей в институт водопроводной воды и идентифицированного в Институте урологии АМН Украины (табл. 1).

Таким образом, углекислый газ может применяться для обеззараживания воды, очищенной на станции водоподготовки, поскольку эффективно сдерживает развитие различной микрофлоры.

На основании полученных экспериментальных данных и описанных в литературе [18] обеззараживающее действие углекислого газа можно обосновать следующими механизмами:

а) изменение рН водной среды. В воде растворяется большинство веществ, в том числе углекислый газ. Молекула СО, неполярна, однако способна взаимодействовать с водой благодаря электронным парам каждого атома кислорода. Электронная плотность может частично переходить на положительно заряженные атомы водорода молекулы воды аналогично установлению водородных связей между самими молекулами воды. Однако при растворении СО, в воде устанавливается равновесие, в которое включаются угольная кислота (Н,СО,) и ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Ионы ориентируют вокруг себя диполи воды, образуя гидратную оболочку, так же как и любой другой растворяющийся в воде ион. Указанная реакция характеризуется медленной кинетикой. В состоянии равновесия лишь 0.2--1~% растворенного $\mathrm{CO_{2}}$ превращается в Н,СО,. Большая часть СО, остается в виде молекул газа, окруженных молекулами воды (газогидратов). Угольная кислота, будучи слабой кислотой, диссоциирует ступенчато с образованием НСО и далее СО , при этом выделяются ионы Н+. Последние снижают рН воды, что отрицательно влияет на клетки бактерий и предотвращает рост микробов. Подкисление воды приводит к снижению сопротивляемости микроорганизмов вследствие большей затраты энергии для поддержания оптимального рН гомеостаза;

ТАБЛИЦА 1 Оценка влияния различной степени газирования бутилированных вод на жизнеспособность $A.\ niger,\ \mathrm{KOE/cm^3}$

Продолжительность наблюдения, мин	Вода	
	Сильногазиро- ванная	Слабогазиро- ванная
30	$1.7 \cdot 10^3$	$1.2\cdot 10^3$
60	$8.0\cdot 10^2$	$7.5 \cdot 10^{2}$
120	$8.2\cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^{3}$
1440 (24 ч)	$6.0\cdot 10^2$	$9.0 \cdot 10^{2}$
4320 (72 ч)	$1.1\cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^{2}$

б) повреждение мембран. Клеточная мембрана бактерий, предохраняющая их клетки от вредных воздействий окружающей среды, состоит в основном из липополисахаридов и фосфолипидов, стабилизируясь благодаря присутствию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Проникнуть через такую мембрану могут только вещества, обладающие высокой диффузионной способностью. Углекислый газ является именно таким веществом. Он легко проникает через гидрофобный двойной фосфолипидный слой. После того как ионизированная молекула СО, попала в мембрану, ее липидная фаза разупорядочивается, и структура нарушается. Молекулы СО, имеют размер 3.4 Å, что значительно меньше, чем размер фосфолипидов (20-50 Å), поэтому они очень легко проникают через клеточную мембрану, повреждая цитоплазму клетки;

в) снижение рН внутриклеточной среды. После проникновения внутрь клетки молекулы СО, аккумулируясь, снижают внутриклеточное значение рН. В кислой среде бактерия может выжить только при условии, что внутренняя среда останется нейтральной. Для компенсации уровня кислотности клетки используют буферную емкость цитоплазмы, систему "накачки" протонов, а также механизмы продуцирования кислот и оснований. Когда концентрация CO₂ внутри бактериальной клетки приближается к насыщению и образуется избыточное количество ионов Н⁺, гомеостатическая система микроорганизма меняется, выведение протонов наружу затрудняется, буферная емкость цитоплазмы исчерпывается, и клетки больше не производят оснований, которые бы нейтрализовали избыточные ионы водорода. Поэтому снижение рН внутриклеточной среды - основной фактор в механизме инактивации микроорганизмов при обработке воды углекислым газом.

Исследования механизмов обеззараживающего действия углекислого газа весьма актуальны и требуют дальнейшего уточнения и развития.

Таким образом, предложенный новый подход в технологии централизованной подготовки воды на водоканалах является перспективным направлением обработки питьевой воды и может применяться вместо хлорирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дезинфицирующие средства на основе хлора наиболее часто используются для обеззараживания воды благодаря дешевизне и простоте в применении. Однако указанные химикаты-дезинфектанты обладают целым рядом серьезных недостатков.

Любая обработка питьевой воды хлором, крайне опасным для использования, или его производными непригодна, так как эти продукты получены искусственно и наносят вред человеку и окружающей среде.

Миллионы лет человек употреблял природную, качественную воду, не содержавшую ни хлорорганических, ни других опасных соединений. С началом промышленной революции в конце XIX — начале XX века положение изменилось. Было введено повсеместное хлорирование воды, которое вначале сыграло положительную роль в плане борьбы с эпидемиями распространенных болезней, но со временем начало представлять все большую угрозу для здоровья человечества вследствие образования огромного числа чрезвычайно токсичных побочных продуктов дезинфекции.

Показано, что новый подход в технологии централизованной подготовки воды на водоканалах путем обеззараживания очищенной прозрачной воды УФ-облучением после обработки ее коагуляцией и фильтрованием, последующее насыщение углекислым газом для консервирования является перспективным направлением в технологии обработки воды питьевого назначения и может быть рекомендован вместо хлорирования, ставшего настоящим бичом XX века.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Andrews Sh. Review of The Chlorine Revolution: Water Disinfection and the Fight to Save Lives // J. Chem. Educ. 2014. Vol. 91, No. 4. P. 466–467.
- 2 Goncharuk V. V. Science about Water. Kiev: Akademperiodyka, 2014. 440 p.
- 3 Кожевников А. Б., Петросян О. П., Баранов А. А. Можно ли в России остановить противников хлора? // Водоснабжение и канализация. 2009. Т. 9–10. С. 82–94.
- 4 Павлов А. А., Дзиминскас Ч. А., Костюченко С. В., Зайцева С. Г. Современные технологии подготовки питьевой воды на Слудинской водопроводной станции Нижнего Новгорода // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 1. С. 10−16.
- 5 РФ Пат. № 2644915 С1, 2018.
- 6 Стрікаленко Т. В., Шалигін О. В., Труфкаті Л. В., Скубій Н. В., Соловьова А. С. Прогнозування знезаражуючої дії полігексаметиленгуанідину для водопровідної води // Харчова наука і технологія. 2011. № 4(17). С. 11-14.
- 7 Ngwenya N., Ncube E. J., Parsons J. Recent advances in drinking water disinfection: successes and challenges // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 2013. Vol. 222. P. 111–170.
- 8 Schijven J., Teunis P., Suylen T., Ketelaars H. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection // Water Research. 2019. Vol. 158. P. 34-45.

- 9 Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media // Water Research. 2014. Vol. 53. P. 215–234.
- 10 Nyangaresi P. O., Qin Y., Chen G., Zhang B., Shen L. Effects of single and combined UV-LEDs on inactivation and subsequent reactivation of E. coli in water disinfection // Water Research. 2018. Vol. 147. P. 331-341.
- 11 Mian H. R., Hu G., Hewage K., Rodriguez M. J., Sadiq R. Prioritization of unregulated disinfection by-products in drinking water distribution systems for human health risk mitigation: A critical review // Water Research. 2018. Vol. 147. P. 112-131.
- 12 Pina A. S., Batalha H. L., Fernandes C. S. M., Aoki M. A., Roque A. C. A. Exploring the potential of magnetic antimicrobial agents for water disinfection // Water Research. 2014. Vol. 66. P. 160–168.
- 13 Zhao Y., Anichina J., Lu X., Bull R. J., Li X.-F. Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection // Water Research. 2012. Vol. 46, No. 14. P. 4351-4360.

- 14 Гончарук В. В., Потапченко Н. Г., Савлук О. С., Косинова В. Н., Сова А. Н. Обеззараживание воды озоном. Влияние неорганических примесей на кинетику обеззараживания воды // Химия и технология воды. 2001. Т. 23, № 2. С. 198–208.
- 15 ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 25 с.
- 16 Lin S., Huang R., Cheng Y., Liu J., Wiesner M. R. Silver nanoparticle-alginate composite beads for point-of-use drinking water disinfection // Water Research. 2013. Vol. 47, No. 12. P. 3959-3965.
- 17 Кудрявцев Н. Н., Костюченко С. В., Зайцева С. Г. Схемы применения ультрафиолетового обеззараживания в системах питьевого водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. \mathbb{N}_2 4. С. 23–27.
- 18 Vo H. T., Imai T., Ho T. T., Dang T.-L. T., Hoang S. A. Potential application of high pressure carbon dioxide in treated waste water and water disinfection: Recent overview and further trends // J. Environ. Sci. 2015. Vol. 36. P. 38-47.