

Российская академия наук. Сибирское отделение  
Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Новосибирский институт органической химии

Серия "Экология"  
Издается с 1989 г.  
**Выпуск 42**

**Л.И. Кузубова, В.Н. Кобрина**

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ  
(ХЛОРИРОВАНИЕ, ОЗОНИРОВАНИЕ, ФТОРИРОВАНИЕ)**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1996

ББК Н761.104

**Кузубова Л.И., Кобрина В.Н.** Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. обзор / СО РАН, ГННТБ, НИОХ. - Новосибирск, 1996. - 132 с. - (Сер. "Экология". Вып. 42).

Представлены химические методы подготовки питьевой воды окислительным обеззараживанием хлорированием и озонированием, а также ее фторирование. Приведены данные о гигиенической оценке и гигиенических требованиях к качеству питьевой воды и результаты исследований, подтверждающие критическое отношение к использованию данных методов в технологии водоподготовки.

Обзор может представлять интерес для специалистов, занимающихся вопросами водоподготовки, гигиены, а также читателей, интересующихся проблемами экологии.

Научный редактор канд. геол.-мин. наук Г.Н. Аношин

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик  
Н.И. Коноваловой  
Т.А. Калюжной

© Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 1996

## ВВЕДЕНИЕ

Сложная ситуация обеспечения населения России качественной питьевой водой, соответствующей санитарно-гигиеническим требованиям приобретает в последние годы социальный характер. Это связано с тем, что около 70% рек и озер России по разным причинам практически утратили свои качества как источники питьевого водоснабжения. На ряде водозаборов подземных вод также отмечено превышение содержания различных химических веществ. Ущерб от загрязнения водных источников оценивается в сотни миллиардов рублей. В то же время до 40% действующих сооружений питьевого водоснабжения находится на крайне низком уровне эксплуатации в связи с износом оборудования. Как следствие, за три года (1991 - 1993) отмечено, что более чем в 2 раза возросло число эпидемических вспышек острых кишечных инфекционных заболеваний и почти в 3,5 раза увеличилось число пострадавших от них людей. Эти данные приведены в Государственном докладе "Вода питьевая" [1], подготовленном Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации совместно с Государственным комитетом санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации, Комитетом Российской Федерации по водному хозяйству, а также другими комитетами и министерствами, имеющими отношение к данной проблеме.

В докладе наряду с анализом и выявлением причин сложившейся ситуации с питьевым водоснабжением в России отражены основные стратегические направления решения назревшей проблемы, ибо удовлетворение потребностей населения в качественной питьевой воде конституционно закреплено в 1994 г. Указом Президента РФ "О государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития".

Проблема чистой питьевой воды многоаспектна, так как одновременно с решением задач по улучшению качественного состояния источников водоснабжения требуется существенно улучшить уровень водоподготовки в системах коммунального и ведомственного водоснабжения прежде всего путем ввода в эксплуатацию новых технологий водоочистки и обеззараживания питьевой воды.

Из-за постоянно возрастающего загрязнения природных водоемов проблема обеззараживания воды приобретает особое значение. При этом получивший широкое распространение во всем мире метод обеззараживания воды хлорированием будучи экологически простым, надежным и экономичным имеет серьезные недостатки, вызывающие у различных специалистов и потребителей сомнения в целесообразности его применения.

Каковы они и какова перспектива использования хлора и его производных для дезинфекции питьевой воды. Есть ли альтернатива? Озонирование?

В последние годы критике подвергается еще один химический метод обработки питьевой воды - фторирование, применяемое по рекомендациям специалистов как кариеспрофилактическое средство. С чем это связано? Попробуем ответить на эти вопросы, используя информацию отечественных и зарубежных источников за последние (1990 - 1995) годы.

## Глава 1. ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Вода природных источников всегда содержит различные виды микроорганизмов, количество которых определяется характером и происхождением водоисточника, а также такими факторами, как содержание в воде питательных веществ, температура, насыщенность кислородом и др.

Среди микроорганизмов, определяемых в воде, - вирусы размером от 0,02 до 0,3 мкм, бактерии (0,22 - 1 мкм) и простейшие - наиболее крупные более 1 мкм. Особо опасны для человека бактерии, число видов которых достигает 3000, причем многие из них являются патогенными [2 - 8].

По данным, приведенным в [2], бактериальная зараженность воды в зависимости от места отбора характеризуется следующими показателями (количество бактерий в 1 мл):

<b>Вода артезианских скважин</b>	<b>0</b>
<b>Ключевая вода, защищенная от бактериального загрязнения</b>	<b>0 - 200</b>
<b>То же, неполностью защищенная</b>	<b>10 - 3000</b>
<b>Колодезная вода, защищенная от загрязнений</b>	<b>10 - 1000</b>
<b>То же, неполностью защищенная</b>	<b>до 80000</b>
<b>Вода больших озер</b>	<b>до 1500</b>
<b>Чистая речная вода</b>	<b>до 125000</b>
<b>Поверхностная вода, очищенная через слой песка</b>	<b>до 100</b>

Естественно, что микроорганизмы, находящиеся в воде природных источников, постоянно подвергаются воздействию различных внешних физических (ультрафиолетовое, видимое и радиоактивное излучение, тепловое воздействие и др.), химических (различные соединения, попадающие в водоемы со сточными водами), биологических (антагонизм между видами микробиологического сообщества) и других факторов. Это в определенной степени изменяет бактериологические показатели природных вод, однако, по мнению авторов работы [9], анализ показателей микробного и бактериального загрязнения питьевой воды и заболеваемости кишечными инфекциями свидетельствует о том, что "все чаще приходится использовать в качестве источника централизованного питьевого водоснабжения не чистую природную воду, а разбавленную сточную".

В последние годы во многих странах мира регистрируются вспышки кишечных заболеваний, вызванных потреблением воды, зараженной патогенными простейшими, такими как дизентерийные амёбы, криптоспоридии, балантидии и др. [6 - 8, 10]. Паразитируя в организме человека в вегетативной форме эти простейшие выделяются во внешнюю среду в виде покоящихся стадий - цист, ооцист, защищенных плотной оболочкой от воздействия неблагоприятных факторов. Попадая в водоем в результате сбросов бытовых и сельскохозяйственных сточных вод, стоков с прилегающих территорий в паводковый период и во время ливневых дождей, они могут длительное время сохранять жизнеспособность [4, 5]. В результате качество вод поверхностных водоисточников по микробиологическим показателям значительно уступает таковым для вод подземных источников.

По данным [6], ежегодно в открытые водоемы России сбрасывается более  $610^9$  м<sup>3</sup> сточных вод без очистки и около  $1,7 \cdot 10^{10}$  м<sup>3</sup> недостаточно очищенных. Как показали исследования (с 1990 г.) НИИКВОВ совместно с Институтом медицинской паразитологии и тропической медицины им. Е.И. Марциновского при участии органов Госсанэпиднадзора, все наблюдаемые поверхностные водоисточники и системы водоснабжения, расположенные в

различных климатических зонах страны (Северо-Западный регион, Центральный район России, Дальний Восток), в той или иной мере содержали цисты лямблий и других патогенных простейших, концентрация которых обычно зависит от места отбора проб. В воде у водозборных сооружений часто обнаруживают весь комплекс простейших, зарегистрированных выше по течению реки и в более высоких концентрациях.

В 1993 г. отмечено ухудшение качества воды источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения России (рис. 1.1). По санитарно-химическим показателям 30,5% проб не отвечали гигиеническим требованиям. В ряде регионов (Чувашия, Брянская, Курская, Тюменская и другие области) этот показатель выше от 1,5 до 2 раз и более. Каждая третья из исследованных проб (28,25%) была нестандартна по микробиологическим показателям, из них 88% - вследствие превышения гигиенического норматива содержания лактозоположительных кишечных палочек и 9,73% - из-за повышенного содержания колифагов - косвенного показателя вирусного загрязнения. В пробах нередко обнаруживались (5,41%) возбудители инфекционных заболеваний и опасных для человека гельминтозов [1, 11].

Опасность заболевания возникает для человека не только при потреблении недостаточно очищенной и дезинфицированной воды, но и после отдыха на воде, зараженной патогенными микроорганизмами. Так, доказана в последние годы роль бактерий *Legionella pneumophila*, обитающих в распределительных системах горячей и холодной воды, в возникновении заболеваний, имеющих различную тяжесть течения от легких форм до тяжелых со смертельным исходом [7]. Описано уже более 100 вспышек заболеваний, вызванных легионеллами. Наибольшее содержание их обнаруживается в воде плавательных бассейнов, особенно с теплой водой. Исследования на одном из горных курортов Австрии показали, что в местах использования терминальных вод легионеллы высеваются из них в большом числе проб (в 57 из 77), что указывает на большую вероятность заражения лечащихся на курортах. Эта проблема имеет место и в быту, в частности при пользовании душем, когда могут вдыхаться легионеллы, находящиеся в водных аэрозолях [12].

Роль водного фактора в наибольшей степени проявляется в распространении таких паразитозов, как описторхоз, дифиллоботриозы - широко распространенных на территории России, трематодозы - эндемичные для Дальнего Востока, псевдамфиломоз, цекариозы и др. Для всех указанных паразитозов водный фактор имеет определяющее значение во всех звеньях эпидемической цепи. В меньшей степени (но также достаточно ощутимо) влияние водного фактора проявляется в изменении ситуации по аскаридозу и другим гельминтозам, но в полной мере оно сказывается на распространении кишечных протозоозов (лямблиоза, криптоспориоза и др.) [13]. Например, по данным Комитета экспертов ВОЗ (1987 г.), в Азии, Африке, Латинской Америке ежегодно заражаются лямблиозом около 200 млн человек. В США его распространенность составляет 7,4%; в Норвегии - 3,2%. В США лямблиоз рассматривается как одно из основных кишечных заболеваний, возбудители которых передаются с питьевой водой. Отмечены эти болезни также в Англии, Канаде и в других странах [4].

В России также ежегодно регистрируется все большее количество вспышек острых кишечных заболеваний, обусловленных водным фактором передачи инфекции (см. рис. 1.1). Если в 1991 г. было зарегистрировано 9 таких вспышек с 877 пострадавшими, то в 1992 г. - уже 16 и 2457, а в 1993 г. - 21 вспышка с 2992 пострадавшими. В районах, где качество воды поверхностных источников по микробным показателям достигало высокого и чрезвычайно высокого уровней согласно гигиенической классификации, заболеваемость вирусным гепатитом фиксировалась на уровне 40 - 80, дизентерией - 800 - 900, сумма острых кишечных инфекций 2000 - 2500 на 100 тыс. человек. Только в 1993 г. зарегистрированы крупная вспышка брюшного тифа в г. Волгодонске Ростовской области с числом пострадавших более 200 человек, вспышки острой дизентерии в Северной Осетии, Республике Саха, Архангельской области, Красноярском и Краснодарском краях [1].

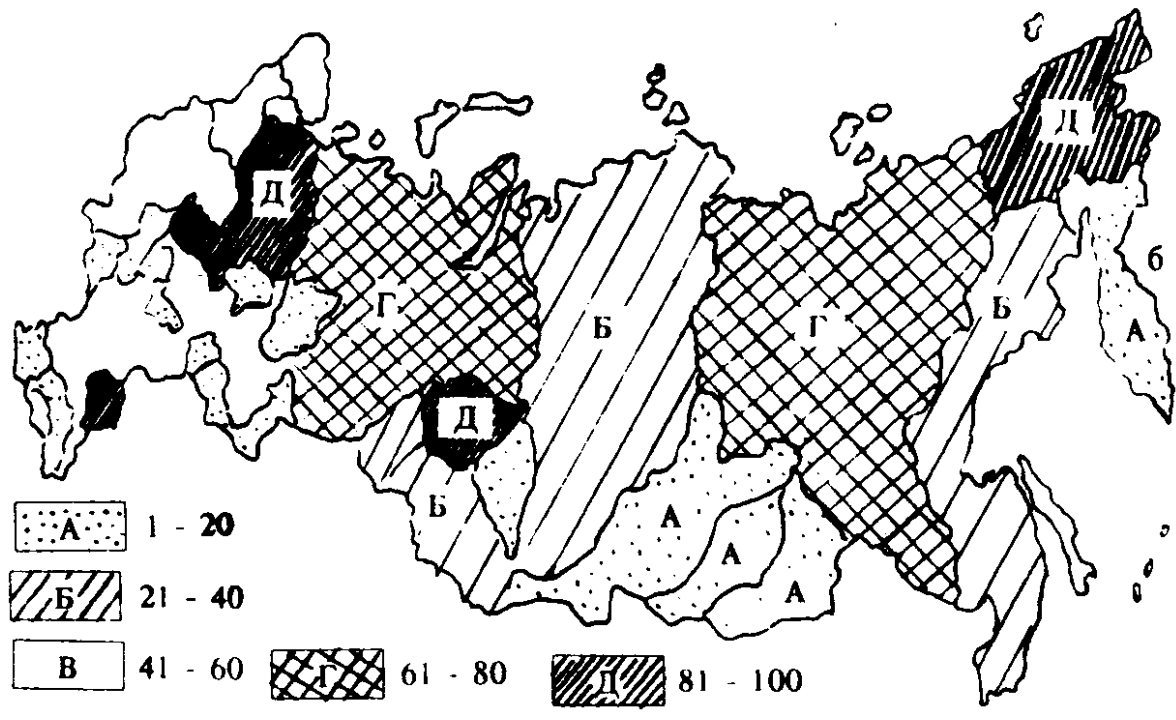
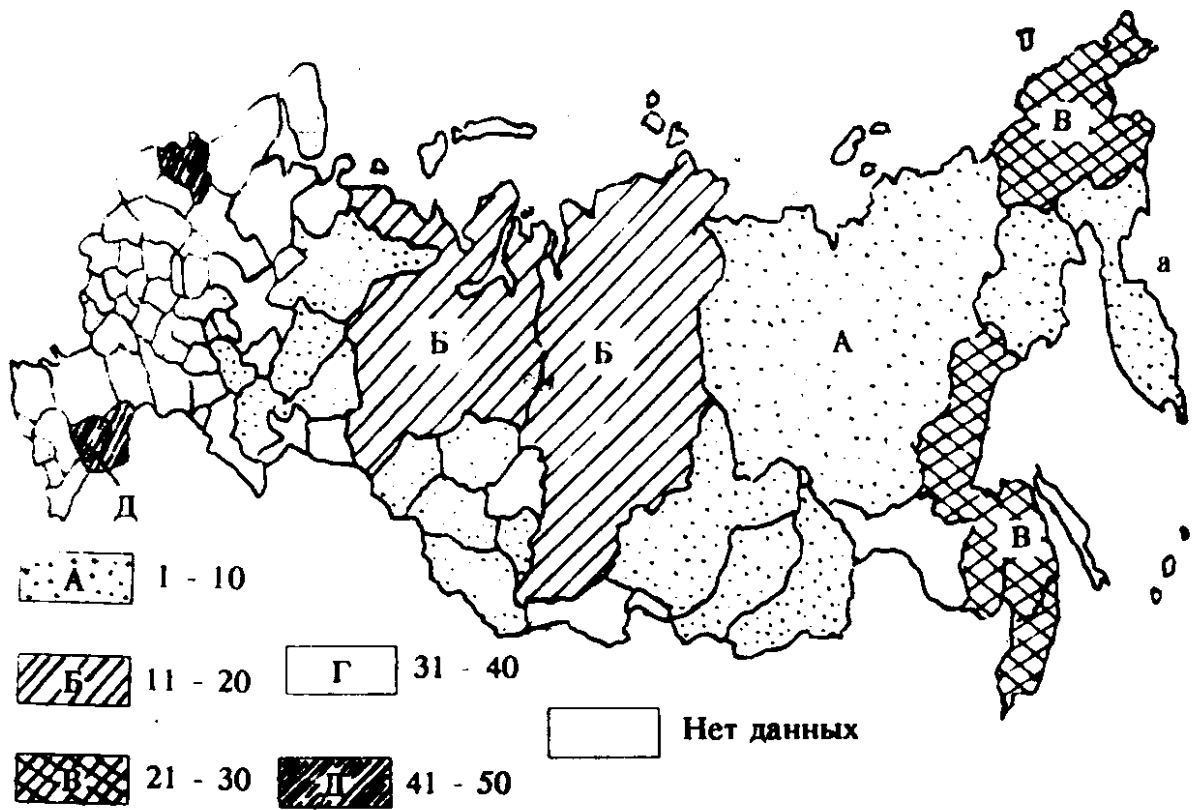


Рис. 1.1. Распределение территорий России по микробиологическим (а) и санитарно-химическим показателям качества питьевой воды (б) (% неблагополучных проб) [1]

Высокая степень выживаемости отдельных видов патогенных микроорганизмов и практически постоянное их обнаружение в воде, поступающей на водозаборные сооружения, выдвигают задачу переоценки источников водоснабжения и водоочистных сооружений с точки зрения эпидемической безопасности воды в отношении возбудителей протозойных кишечных заболеваний. Актуальность этой проблемы вызвала необходимость включения паразитологических показателей в проект нового ГОСТа "Качество воды. Вода питьевая. Контроль за качеством".

Не лучше ситуация с загрязнением водоисточников различными химическими веществами. Набор веществ, попадающих в поверхностные воды, разнообразен и зависит обычно от многих факторов: типа промышленных и сельскохозяйственных предприятий в районе водосбора, количества и качества очистных сооружений, климатических и ландшафтных условий и т. д. Распространение специфических загрязнений техногенного происхождения в источниках питьевого водоснабжения обычно коррелирует с расположенными в данных районах объектами различных отраслей промышленности [6, 14, 15].

По отраслям промышленности преобладают следующие загрязняющие компоненты [1]:

<b>ЦБК, деревообработка, лесная промышленность</b>	<b>Сульфаты, лигнины, смолистые и жирные соединения, другая органика</b>
<b>Нефтегазодобыча, нефтегазопереработка</b>	<b>Нефтепродукты, СПАВ*, фенолы, аммонийные соли, сульфиды</b>
<b>Машиностроение, металлургия, металлообработка</b>	<b>Соединения металлов, взвешенные вещества, фториды, роданиды, цианиды, аммонийные соли, нефтепродукты, смолы, фенолы, флотореагенты</b>
<b>Химическая, нефтехимическая</b>	<b>Фенолы, нефтепродукты, СПАВ, ПАУ**, неорганические соединения</b>
<b>Горнодобывающая, угольная</b>	<b>Флотореагенты, фенолы, взвешенные неорганические вещества</b>
<b>Легкая, текстильная, пищевая</b>	<b>СПАВ, нефтепродукты, органические красители, другие органические вещества</b>

\*. СПАВ - синтетические поверхностно-активные вещества  
 ПАУ - полициклические ароматические углеводороды

Серьезной проблемой является загрязнение поверхностных вод пестицидами, применяемыми в сельском хозяйстве. Вынос хлорорганических пестицидов на 80 - 95% обусловлен весенним стоком. В бассейнах рек Печора, Обь, Урал и других часто содержание пестицидов было больше ПДК на 20% и более, превышение 10 и 50 ПДК отмечено реже, а 100 ПДК - в отдельных случаях (в реках Обь и Волга) [1]. Таким образом решение проблемы обеспечения населения страны питьевой водой при использовании поверхностных вод зависит от комплекса факторов антропогенного и природного характера, а также от эффективности существующих на водопроводных станциях физико-химических методов очистки, включающих коагулирование, отстаивание, фильтрование и обеззараживание воды (чаще всего хлорированием).

Как свидетельствуют данные санитарно-эпидемиологической службы, приведенные в Государственном докладе "Вода питьевая" [1], в России отмечена тенденция увеличения числа предприятий водоснабжения, подающих воду без достаточной очистки (рис. 1.2).

Как результат - качество воды, получаемой населением, часто не удовлетворяет гигиеническим нормам (табл. 1.1 и 1.2).

Одновременно показатели качества питьевой воды из ведомственных водопроводов значительно хуже муниципальных.

Качество воды - здоровье населения - экономика страны - это тесно связанные звенья одной цепи. Если последствия использования воды, не соответствующей бактериологическим нормам, очевидны и понятны рядовому потребителю, то превышение допустимых уровней содержания в питьевой воде химических элементов и соединений проявляется постепенно не только в повышении общей или специфической заболеваемости, но и в имене-

Состояние водных объектов в местах  
водопользования населения

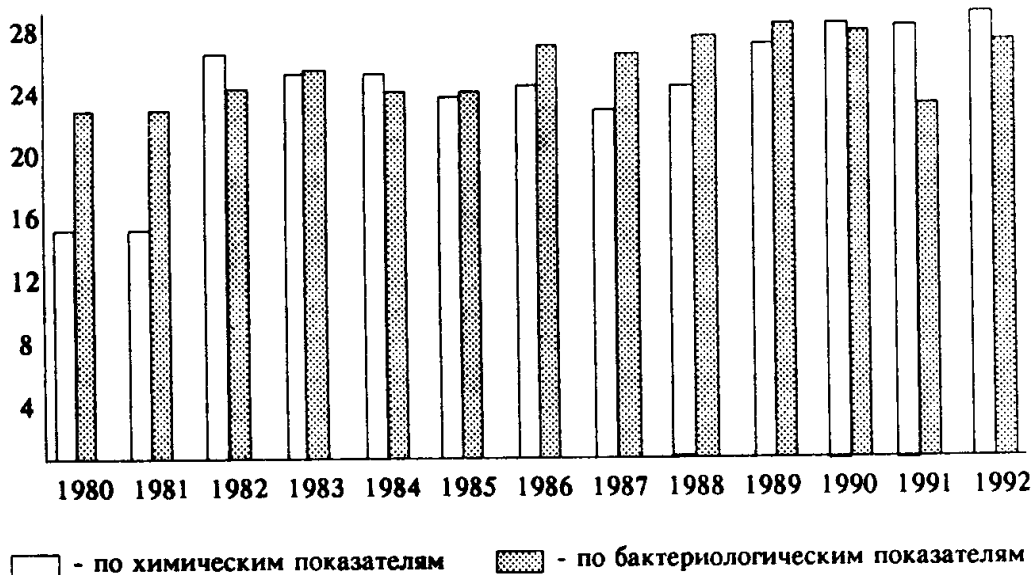


Рис. 1.2. Количество проб воды (на 100 исследованных), не отвечающих гигиеническим нормативам [1]

Т а б л и ц а 1.1

Количество, соответствующей ГОСТу воды, подаваемой  
в водопроводную сеть России в 1992 г. [1]

	Подано в сеть за год, км <sup>3</sup>	Подано воды, соответствующей ГОСТу	
		км <sup>3</sup>	%
РФ всего, в т.ч.	27,76	22,56	81,27
горпоселениям	23,18	19,56	84,38
сельской местности	4,58	3,01	65,72

Т а б л и ц а 1.2

Удельный вес анализов вод, не соответствующих требованиям  
ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая" [1]

Показатели	Водопроводы							
	Коммунальные				Ведомственные			
	1984	1990	1992	1993	1984	1990	1992	1993
Химические	17	19	20	20,29	19	25	23	22,89
Микробиологические		8,5	8,8	8,79		14,9	14,9	14,53

нии отдельных показателей здоровья, свидетельствующих о начальных или патологических сдвигах в организме.

Так, исследованиями установлено, что превышение содержания в питьевой воде марганца приводит к развитию анемий, нарушению функционального состояния центральной нервной системы; меди - постепенному поражению слизистых оболочек почек и печени; никеля - поражению кожи; мышьяка - поражениям центральной нервной системы; кадмия -



развитию злокачественных опухолей, повреждениям костей, осложнениям беременности и родов, мертворождаемости; пестицидов (ДДТ) - поражению нервной системы как центрального, так и периферических отделов, печени (от гипертрофии липосфер до поражения клеток); полихлорированных бифенилов - постепенному накоплению в печени, сначала происходит ее увеличение, а затем и поражение, а ПАУ классифицируют как мутагены и канцерогены и т. д. [16 - 18].

**Экономический ущерб**, по данным Доклада [1], от загрязнения водных источников многогранен и проявляется в сфере материального производства, здравоохранения, социального обеспечения, рекреации. Но в общей сумме преобладает трудно поддающийся полной оценке ущерб от заболеваний населения, потребляющего некачественную питьевую воду. Экономия на мерах по защите вод от загрязнения оборачивается потерями трудового потенциала России, непроизводительными расходами по ликвидации последствий косвенного истощения вод. Только в 1993 г. дополнительные затраты на водоподготовку на загрязненных водоемах составили (по неполным данным) около 250 - 300 млрд руб.

Отмечено, что обостряющаяся водохозяйственная обстановка в России в результате сброса загрязняющих веществ в водные объекты и плохого технического состояния водохозяйственных фондов наносила ежегодно ущерб в размере 5,5 триллиона рублей (без учета атмосферного загрязнения с водосборной площади). Здоровью населения за счет неудовлетворительного состояния рекреационных водных объектов наносится ущерб ежегодно в среднем на 9 млрд руб. Ликвидация данного ущерба, требующая благоустройства водохранных зон для использования водных объектов в рекреационных целях, ориентировочно стоит 11 млрд руб. [1].

## Глава 2. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Качество питьевой воды в коммунальных водопроводах в соответствии с государственными стандартами контролируется достаточно строго с целью предупреждения возникновения и развития среди населения заболеваний инфекционной и неинфекционной природы [2, 19 - 22].

ГОСТ 2874-82 предусматривает оценку качества питьевой воды по трем группам нормативов, охватывающим органолептические свойства воды (органолептические показатели), безвредность химического состава (санитарно-токсикологические показатели) и эпидемиологическую безопасность воды (бактериологические показатели).

Органолептические показатели питьевой воды включают нормативы для веществ, как присутствовавших в природных водах, так и добавляемых реагентов в процессе водоподготовки. Концентрации этих веществ не должны превышать следующих установленных норм, мг/л:

Хлориды ( $Cl^-$ ) - 350	Остаточный алюминий ( $Al^{3+}$ ) - 0,5
Сульфаты ( $SO_4^{2-}$ ) - 500	Полифосфаты остаточные ( $PO_4^{3-}$ ) - 3,5
Железо ( $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ ) - 0,3	Сухой остаток - 1000
Марганец ( $Mn^{2+}$ ) - 0,1	Общая жесткость, мг-экв/л - 7
Медь ( $Cu^{2+}$ ) - 1,0	Водородный показатель (рН) 6,0 - 9,0.
Цинк ( $Zn^{2+}$ ) - 5,0	

В отдельных случаях допускается использование воды с сухим остатком до 1500 мг/л и жесткостью до 10 мг-экв/л.

Органолептические свойства воды оцениваются по следующим показателям (не более):

Запах при 20°C и при нагревании до 60°C, балл - 2 (по 5-бальной шкале).

Вкус и привкус при 20°C, балл - 2 (по 5-бальной шкале).

Цветность, градус - 20 (по 70°-й шкале).

Цветность воды по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы - 35° (по 70°-й шкале).

Мутность по стандартной шкале, мг/л - 1,5 (в паводковый период - до 2 мг/л).

**Токсикологические показатели** качества питьевой воды, характеризующие ее безвредность, включают нормативы для веществ, встречающихся в природных водах (бериллий, молибден, мышьяк, стронций и т.д.), добавляемых к воде в процессе ее обработки (например, полиакриламид), появляющихся в результате промышленного и сельскохозяйственного загрязнения водоисточника нефтепродуктами, пестицидами и др.

Санитарно-токсикологическими нормативами ограничивается концентрация в воде следующих химических веществ, мг/л:



Таблица 2.1

Сводная таблица регулируемых показателей качества питьевой воды в США, Канаде, странах ЕЭС  
и рекомендации ВОЗ [22]

Показатель или компонент	США Максимальный уровень загрязнения	Канада Максимально допустимый предел	Европейские стандарты		ВОЗ Рекомендуе- мый уровень
			Рекомендуемый уровень	Максимально допустимая концентрация	
Хлориды, мг/л	250	250	25	NS	250
Цвет	15 ЕИЦ	15 ЕИЦ	1 мг Pt-Co/л	20 мг Pt-Co/л	15 ЕИЦ
Медь, мг/л	1	1,0	0,1 при обработке растений	NS	1,0
Коррозионность	Некоррозионная		Вода не должна быть агрессивной		
Фтор, мг/л	2	1,5			1,5
Детергенты	0,5	NS		NS	NS
Железо, мг/л	0,3	0,3	0,05	0,3	0,3
Марганец, мг/л	0,05	0,05	0,02	0,05	0,1
Запах, балл	3		0	2	
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	NS	6,5-8,5
Сульфаты, мг/л	250	500	25	NS	400
Сухой остаток, мг/л	500	500	NS	NS	1,0
Цинк, мг/л	5	5	0,1	NS	5,0
<b>Микробиологические показатели</b>					
Колиформные микро- организмы в 100 мл	< 1	10	0		0
Мутность, НЕМ	1-5	5,0	0-4		< 1

\* Не обязательны к исполнению; NS - Нет стандарта; ЕИЦ - единицы истинной цветности; НЕМ - нефелометрические единицы мутности

- эпидемиологические исследования (изучение инцидентов, их распространение, контроль заболеваний населения);
- изучение токсичности веществ на экспериментальных животных;
- краткосрочные тесты определения мутагенного и канцерогенного потенциала соединения на животных;
- анализ молекулярной структуры соединения и связь ее с биологической активностью.

Наиболее важными из представленных четырех методов являются два первых. Если возможные токсические эффекты таких загрязнителей воды, как асбест, радиоактивные и неорганические вещества (мышьяк, кадмий, бром, свинец, нитраты и др.) достаточно изучены, а нормы на их содержание в питьевой воде введены давно и к настоящему времени практически одинаковы для развитых стран, то огромное разнообразие определяемых (благодаря быстрому развитию аналитической техники) в воде органических веществ с их не менее широким диапазоном токсического воздействия на организм человека активно исследуется в последние годы. Установление отрицательного воздействия многих органических загрязнителей на человека обусловило включение их как токсикантов в стандарты для питьевой воды лишь в последние годы.

Наибольшее количество токсикантов в питьевой воде (см. на примере приоритетных токсикантов в **табл. 2.2, 2.3**) регулируется стандартами США и России, где действуют пока стандарты бывшего СССР. В США, как отмечено в [21], все нормированные в питьевой воде вещества жестко контролируются, и принятый стандарт обязателен к исполнению, так как для каждого регулируемого токсиканта разработан и законодательно утвержден метод анализа и обработки воды, позволяющий достичь необходимого уровня определения с разумными затратами (см. например, *Methods for organic compounds chemical analysis of municipal and industrial wastewater - EPA/600 - 4 - 82 - 057 - July - 1992* ; *Methods for the determination of organic compounds in drinking Water - EPA/600 - 4 - 89 - 039 - Dec - 1988*).

Качество питьевой воды в России, как отмечено выше, регламентируется ГОСТом 2874-82 [19], показатели которого близки к стандартам США и рекомендациям ВОЗ. Однако лишь по некоторым из регламентируемых веществ (а для органических соединений установлены ПДК для более 1000 соединений) проводится регулярный анализ. Поэтому система ПДК, нормирующая в целом почти 1,5 тыс. соединений-токсикантов, рационально может использоваться только при анализе токсичности и вероятном сбросе комплекса химических веществ со сточными водами на конкретном предприятии. Автор обзора [21] отмечает также, что в ряде случаев ПДК носит чисто декларативный характер, поскольку рекомендуемые стандартные методики не позволяют определять установленные концентрации соединений. Так, ПДК для диоксина и бенз(а)пирена настолько низки (0,000035 и 0,000005 мг/л соответственно), что могут быть определены только в нескольких, оснащенных дорогостоящим оборудованием лабораториях страны.

Данные обзора [22] свидетельствуют о том, что большинство индустриальных стран Северной Америки и Европы (включая Россию) постоянно развивают и совершенствуют стандарты питьевой воды в сторону их ужесточения. Подчеркивая, что нет единых стандартов, удовлетворяющих все нации, отмечено, что имеется все-таки значительная степень согласия о загрязнениях, которые должны быть жестко регулируемы и на каком уровне. При этом первым приоритетом для служб водообеспечения во всех странах является бактериологическая безопасность питьевой воды; следующим - другие загрязнители, особенно синтетические органические вещества, чрезвычайно широко распространившиеся в окружающей среде. Прогресс, достигнутый в последнее десятилетие в определении ущерба, наносимого здоровью населения, и проявившийся в значительно возросшем перечне загрязнителей, обнаруженных в питьевой воде, предопределяет необходимость в более жестких стандартах и соответственно в использовании более тонких и сложных технологий водо-подготовки.

Рассмотрим одну из важнейших стадий подготовки питьевой воды - ее обеззараживание.

Таблица 2.2

Стандарты на содержание приоритетных неорганических токсикантов в питьевой воде ([21, 24] и ссылки оттуда)

Вещество	Предельная концентрация, мг/л						
	ВОЗ	США	Канада	ЕЭС	Франция	ФРГ	СССР (Россия)
Мышьяк	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03
Кадмий	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,001
Хром	0,05	0,05	0,05	0,005	0,05	0,05	0,05
Цианиды	0,1	9	0,2	0,05	0,05	0,05	0,1
Фтор	1,5	4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Свинец	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03
Ртуть	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0005
Нитраты	10 <sup>*</sup>	10 <sup>*</sup>	10 <sup>*</sup>	50	50	50	10
Нитриты	—	1,0	1,0	0,1	0,1	0,1	1
Селен	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	0,001
Серебро	—	0,05	0,05	0,01	0,01	—	0,05
Таллий	—	3	—	—	—	—	0,0001
Барий	—	1	1	0,05	—	—	0,1
Сурьма	—	S	—	0,01	0,01	—	0,05
Ванадий	—	S	—	—	—	—	0,1
Бериллий	—	S	—	—	—	—	0,0002
Молибден	—	S	—	—	—	—	0,25
Никель	—	S	—	0,05	0,05	0,05	0,1
Бор	—	—	5,0	0,1	—	—	0,5
Асбест	—	7,1 <sup>**</sup>	—	—	—	—	—

\* В расчете на N.

\*\* Миллионы волокон на литр.

S - Стандарт разрабатывается в настоящее время.

Т а б л и ц а 2.3

Стандарты на содержание приоритетных органических токсикантов в питьевой воде ([21] и ссылки оттуда)

Вещество	Максимальный уровень, мг/л		
	Рекомендации ВОЗ	США	Россия (СССР)
1	2	3	4
<b>Летучие органические вещества (ЛОВ)</b>			
Бензол	0,01	0,005	0,5 (0,00015)
Четыреххлористый углерод	0,003	0,005	0,006 (0,00039)
1,2-дихлорэтан	0,01	0,005	0,02 (0,00029)
1,1-дихлорэтилен	0,0003	0,007	0,0006 (0,001)
Тетрахлорэтилен	0,001	—	0,002 (0,00044)
Трихлорэтилен	0,003	0,005	0,06 (0,0012)
Монохлорбензол	—	0,06	0,02
п1-дихлорбензол	—	0,075	0,002
о-дихлорбензол	—	0,62	0,002
1,1,1-трихлорэтан	—	0,2	—
Винилхлорид	—	0,002	0,005
Хлороформ	0,03	0,1	0,06
цис-1,2-дихлорэтилен	—	0,07	—
транс-1,2-дихлорэтилен	—	0,07	—
Метиленхлорид	—	S	7,5
Трихлорбензолы	—	S	0,03
<b>Синтетические органические вещества</b>			
Адипаты	—	S	—
Алахлор	—	0	—
Альдикарб	—	0,009	—
Альдрин/дильдрин	0,00003	—	0,002
Акриламид	—	0	0,01
Атразин	—	S	0,5
Бенз(а)пирен	0,00001	S	0,00005
Видат	—	S	—
Гексахлорбензол	0,00001	—	0,05
Гексахлорциклопентадиен	—	S	0,001

Окончание табл. 2.3

1	2	3	4
Глифосат	—	S	—
Далапон	—	S	2,0
2,4-Д	0,1	0,1	0,2*
ДДТ	0,001	—	0,1
Дибромхлорпропан	—	0	—
Диквот	—	S	—
Диносеб	—	S	—
Диоксин	—	S	0,000035
1,2-дихлорпропан	—	0,006	0,4
Карбофуран	—	0,036	—
Ксилолы	—	0,44	0,05
Линдан	0,003	0,0004	0,004
Метоксихлор	0,3	0,1	0,1
ПАУ	—	S	—
Пентахлорфенол	0,01	0,22	0,01
Пиклорам	—	S	—
Полихлорбифенилы	—	0	0,001
Симазин	—	S	0
Стирол	—	0,14	0,1
Токсафен	—	0,005	0,005
2,4,5-ТР	—	0,01	—
1,1,2-трихлорэтан	—	S	—
2,4,6-трихлорфенол	0,01	—	0,004
Фталаты	—	S	—
Хлордан	0,0003	0	—
Эндоталл	—	S	—
Эндрин	—	0,0002	—
Эпихлоргидрин	—	0	0,01
Этилбензол	—	0,68	0,01
Этилендибромид	—	0	—

\* Сумма хлороформа, гомоформа, бромдихлорметана и дибромхлорметана.  
Аминная соль.

S - стандарты вводятся.

● - для США указан целевой уровень, окончательный стандарт не установлен.



### Глава 3. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ ХЛОРИРОВАНИЕМ

Необходимость обеззараживания воды в технологии водоподготовки обусловлена тем, что на предыдущих этапах ее обработки (осветление, обесцвечивание коагулированием, отстаивание и фильтрование) удастся удалить лишь 90 - 95% загрязняющих воду микроорганизмов, среди оставшихся могут быть патогенные вирусы и бактерии. Кроме того данный, заключительный этап обработки воды наряду с дезинфекцией способствует улучшению ее качества за счет окислительного разрушения и связывания некоторых примесей воды.

Из существующих практических методов обеззараживания воды, разделяемых на реагентные (с помощью окислителей, ионов металлов - меди, серебра и др.) и безреагентные (термический, ультразвуковой, УФ-облучения, радиоактивного излучения), наиболее широко применяют окислительную дезинфекцию воды [2, 20, 25 - 30]. В качестве окислителей используют хлор, диоксид хлора, гипохлорит натрия и кальция, а также озон, реже пероксид водорода, перманганат калия и др. В свою очередь из них, на практике предпочтение отдают хлору, его производным и озону. В каждом конкретном случае выбор метода обеззараживания определяется расходом и качеством обрабатываемой воды, а также требованиями, предъявляемыми к ней, эффективностью ее предварительной очистки, условиями поставки, транспорта и хранения реагентов, технико-экономическими расчетами, возможностью автоматизации процесса и механизации трудоемких работ и надежностью выбранного метода обеззараживания воды в данных условиях.

Большинству из перечисленных требований удовлетворяет используемый (в основном) метод хлорирования питьевой воды, несмотря на существенные недостатки (в частности, для жидкого хлора) такие как: высокая токсичность, определяющая опасность при обращении с ним; взрывоопасность из-за высокой реакционной способности хлора - сильного окислителя; возможность образования побочных токсичных хлорпроизводных в процессе хлорирования примесей воды; высокая коррозионная активность водных растворов хлора и недостаточное воздействие на спорообразующие бактерии. Хотя, отмечено [31], что сейчас не существует ни одного метода и средства без тех или иных недостатков и универсального для всех видов обработки воды: от подготовки питьевой воды до обеззараживания бытовых и промышленных стоков.

Обеззараживание воды хлорированием используется в практике водо-подготовки США, стран Западной Европы и России с начала века. К настоящему времени этот метод получил во всем мире широкое распространение благодаря достаточно высокой надежности бактерицидного действия, возможности простого оперативного контроля за процессами обеззараживания, экономичности, простоте конструктивного оформления и возможности получения дезинфицирующего реагента в готовом виде.

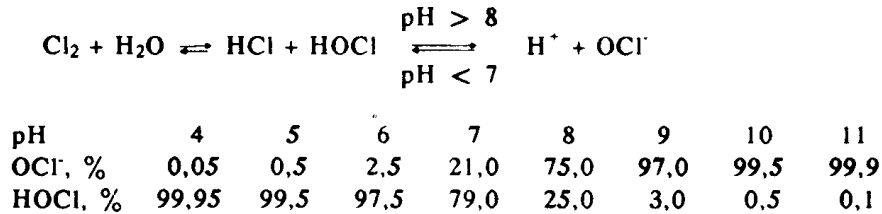
Основы метода, используемые реагенты и оборудование достаточно подробно представлены в монографиях и многочисленных статьях специалистов (см., например, [2, 20, 25, 28, 29] и др.), поэтому в данном разделе обзора, кратко обозначив основные аспекты процесса, остановимся на важнейшей экологической проблеме хлорирования - образовании токсичных галогенсодержащих соединений, чему, кстати, посвящена преобладающая часть отечественных и зарубежных публикаций, рассматривающих проблемы окислительного обеззараживания питьевой воды.

В практике обеззараживания и очистки воды хлорированием используют жидкий хлор, препараты, содержащие активный хлор (хлорную известь, гипохлориты натрия и кальция,

диоксид хлора, хлорамины), а также активный хлор, полученный методом электролиза на месте потребления.

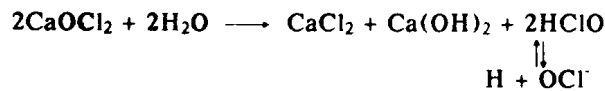
Использование того или иного реагента определяет соответствующее аппаратное оформление процесса и имеет свои сопутствующие технологические и экологические проблемы, однако, общей является вышеупомянутая проблема.

Распространенной формой использования хлора в процессе водо-подготовки является введение в обрабатываемую воду его водных растворов. В воде происходит гидролиз хлора с образованием хлорноватистой кислоты, диссоциирующей далее в зависимости от pH до гипохлоритона [2, 19, 20, 25].



Как видно, при pH < 7 основная часть HOCl остается недиссоциированной, а при pH > 8 - в форме иона OCl<sup>-</sup>. Хлор, находящийся в растворе в виде хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона, называют свободным активным хлором.

Широко практикуется также обработка воды соединениями, содержащими активный хлор (хлорной известью, гипохлоритом натрия или кальция, диоксидом хлора). При этом использование, например, хлорной извести для дезинфекции воды проходит также с высвобождением гипохлорит-иона:



Концентрация активных форм хлора в воде в основном определяется гидролизом хлора, диссоциацией HOCl и воды. Окислительная способность активных форм хлора, которую связывают с реакционной способностью и бактерицидностью дезинфектантов, может быть оценена величиной окислительного потенциала. И, действительно, более высокий окислительный потенциал хлорноватистой кислоты (рис. 3.1) соответствует ее высокой бактерицидности, превышающей в 40 - 50 раз таковую для гипохлоритов, хотя и то, и другое соединение весьма неустойчиво, постепенно разлагаясь, они теряют свою активность.

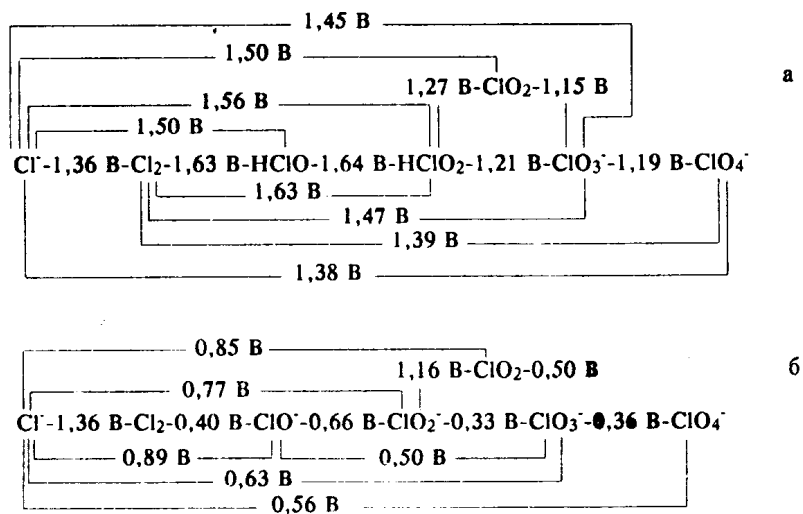


Рис. 3.1. Окислительные потенциалы хлорсодержащих соединений в кислой (а) и щелочной (б) среде [28]

Скорость и направление их распада в водных растворах зависят от рН, температуры, концентрации, наличия солей тяжелых металлов (особенно меди и никеля) и контакта с окружающим воздухом.

Данных о количестве хлора, которое нужно вводить в каждом конкретном случае при обработке воды, нет. Практика дезинфекции определяет дозу вводимого хлора как слагаемое двух величин - количества хлора, расходуемого на окисление примесей воды, и остаточного хлора, присутствие которого является гарантией завершившегося процесса окисления бактерий и органических веществ. Степень дезинфекции зависит от концентрации и формы остаточного хлора, времени контакта, реагента, рН, температуры и других факторов.

Хлорноватистая кислота более эффективна, чем ион гипохлорита, поэтому активность свободного остаточного хлора уменьшается с увеличением рН. Бактерицидное действие связанного хлора значительно меньше бактерицидного действия свободного остаточного хлора. С увеличением концентрации хлора в воде, повышением ее температуры и переводом хлора в сравнительно легко диффундирующую, недиссоциированную форму общая скорость процесса обеззараживания возрастает [20].

В зависимости от характера загрязнений в обрабатываемой воде и особенностей используемого оборудования методы хлорирования классифицируют на две группы - пост- и прехлорирование, определяя таким образом технологическую схему водоподготовки [2, 20, 26].

**Постхлорирование воды** обычно является завершающей стадией очистки воды. Оно может быть нормальным, суперхлорированием и комбинированным. **Нормальное хлорирование** применяют при небольшом загрязнении воды. Дозу хлора устанавливают такую, чтобы для сохранения бактерицидных свойств в течение длительного времени концентрация остаточного хлора в воде после 30-минутного контакта воды с хлором была не менее 0,3 мг/л. При эпизодическом бактериальном загрязнении воды стойкими культурами, когда нормальное хлорирование не дает требуемого бактерицидного эффекта или ухудшает органолептические показатели качества воды, проводят **суперхлорирование** воды повышенными дозами хлора. Количество вводимого хлора и время контакта его с водой устанавливают экспериментально в каждом конкретном случае. Доза остаточного хлора при этом допускается в пределах 1,0 - 10,0 мг/л. Избыток остаточного хлора удаляют дехлорированием; небольшой избыток - аэрированием; большее количество - добавками восстанавливающего агента - дехлора (тиосульфата или сульфита натрия, дисульфита натрия, аммиака, сернистого ангидрида, активированного угля). Для усиления действия хлора применяют **комбинированные** методы, т. е. обработку воды хлором совместно с другими бактерицидными препаратами. Это хлорирование с манганированием, хлорсеребряный и хлормедный способы, а также хлорирование с аммонизацией.

**Прехлорирование** воды проводится перед другими методами ее обработки при значительных заражениях воды и большими дозами хлора. При этом не требуется последующего дехлорирования, так как избыточное количество хлора при дальнейших процессах обработки полностью удаляется.

Практическое использование процессов хлорирования в основном охватывается пре- и постхлорированием. Нередко проводят двойное хлорирование (пре- и постхлорирование): первичное для подготовки воды к последующим этапам ее очистки, вторичное - для обеспечения требуемой концентрации остаточного хлора в воде, гарантирующей требуемое санитарное ее качество.

### 3.1. Бактерицидное действие окислительных дезинфектантов

Различная бактерицидность химических дезинфектантов (под которой понимают свойство некоторых веществ уничтожать бактерии [2, 32]) способствовала изучению механизма этого процесса, ибо понимание его, по мнению Л.А. Кульского и сотр. [28], имеет важное значение при разработке эффективных методов обеззараживания питьевой воды.

С точки зрения авторов работы [33], несмотря на обилие публикаций, описывающих процессы обеззараживания воды с помощью химических дезинфектантов, рассмотрение механизма их бактерицидного действия все же целесообразно проводить совместным анализом биохимических особенностей структурных единиц бактериальной клетки (органов) как потенциальных мишеней для взаимодействия с молекулами дезинфектантов и физико-химических характеристик последних, что имеет принципиальное значение для взаимодействия со структурными единицами бактериальной клетки, и транспорта дезинфектанта извне вовнутрь бактериальной клетки.

Уязвимость мишени в бактериальной клетке определяется такими факторами, как ее важность в обеспечении жизнедеятельности клетки; доступность для химического дезинфектанта; наличие химически активных групп, которые могут взаимодействовать с молекулами дезинфектанта с образованием соединений, не способных выполнять биологические функции исходной мишени; минимальная (с точки зрения ПДК для человеческого организма) концентрация активных групп мишени, взаимодействие которых с дезинфектантом привело бы к максимальной степени необратимой инактивации клетки.

Напомним, что бактериальная клетка (размеры 0,5 - 5 мкм, средняя масса  $4 \cdot 10^{-12}$  г) достаточно прочно защищена от воздействия внешних факторов, прочной и устойчивой оболочкой (толщина 10 - 40 нм), которая разбухая, образует наружный гелеобразный, слизистый слой (капсулу), являющуюся у ряда патогенных бактерий надежной защитой от губительного действия антител, в состав оболочки входят белки, мукополисахариды, мукопротеины, липоиды сахара. В состав капсулы, толщина которой (~ 0,2 мкм) соизмерима с размерами клеток, входят глюкоза, сахароза, фруктоза, глюкуроновые кислоты, галактан и другие вещества. Под оболочкой клетки находится цитоплазматическая мембрана (толщина 5 - 10 нм), жизненно важное предназначение которой - барьерная функция при концентрировании внутри клетки питательных веществ и выделении наружу продуктов обмена.

В цитоплазматическую мембрану заключена цитоплазма - комплекс коллоидных веществ и органоидов клетки с вязкостью в  $10^3 - 10^4$  раз большей вязкости воды. В цитоплазме каждой клетки насчитывается до  $10^4$  рибосом, состоящих из белка, фосфолипидов и РНК. В большинстве клеток вместо четко выраженного ядра обнаруживают ядерную вакуоль, внутри которой находится сгусток нитей ДНК. В неблагоприятных жизненных условиях некоторые виды бактерий образуют споры с сильно уплотненной внутри цитоплазмой.

Таким образом, с точки зрения обеспечения жизнедеятельности клетки, основными органоидами, поражение которых приводит к инактивации клетки, являются ДНК нуклеотида, рибосомы (в комплексе с другими РНК) и цитоплазматическая мембрана [28, 33, 34].

Химическое взаимодействие дезинфектанта с названными мишенями происходит благодаря наличию в химических структурах последних активных функциональных групп. Среди них наиболее реакционноспособными в отношении воздействия окислителей являются сульфгидрильные группы, входящие в химическую структуру цистеина - составной части практически всех белков цитоплазматической мембраны. При окислении сульфгидрильных групп образуются дисульфидные связи между аминокислотами, формируя таким образом вторичную и третичную структуру белков. Кроме того, сульфгидрильная группа является частью кофермента А, выполняющего свою функцию в цикле трикарбоновых кислот (конечное окисление питательных веществ, синтез и обеспечение клетки основными структурными единицами), а также в составе цистеина железосерных белков участвует в переносе электронов дыхательной цепи и процесса фосфорилирования. В то же время дисульфидные группы легко восстанавливаются в сульфгидрильные. Сдвиг равновесия в сторону окисления требует избытка окисляющего агента.

Из перечисленных мишеней наиболее уязвимой (по жизненной важности, наличию функциональных групп, доступности для транспорта дезинфектанта и минимальной его концентрации для инактивации мишени) является цитоплазматическая мембрана.

Исследователи работы [33] предлагают следующий путь инактивации микробных клеток. После реакции с водой образовавшаяся гидратированная форма дезинфектанта взаимодействует с сульфгидрильными группами белков наружных слоев клеток, приводя к их поражению. Если позволяет концентрация дезинфектанта, происходит дальнейшее его взаимодействие (также в основном через сульфгидрильные группы) с цитоплазматической мембраной и с примыкающими к ней белками, находящимися на поверхности, в объеме и на внутренней стороне мембраны и выполняющими функции жизненно важных ферментов и коферментов. Если в зоне поражения все еще присутствует необходимая доза дезинфектанта и достаточна его химическая активность (определяемая окислительно-восстановительным потенциалом и способностью образовывать малодиссоциируемые соединения с SH-группами) происходит инаktivация бактериальной клетки.

Отмечено ([28] и ссылки оттуда), однако, что, возможно, для полной инактивации клетки необходимо проникновение дезинфицирующего реагента внутрь ее. При этом целевой мишенью является ДНК нуклеотида, так как именно она может вызывать необратимые изменения в молекулах клетки. Поэтому скорость отмирания бактерий определяется скоростью проникновения дезинфицирующего вещества внутрь клетки и скоростью ее отмирания в результате нарушения метаболизма.

По-видимому, можно согласиться с авторами обзора [27], предлагающими вариант комплексного механизма инактивации микробных клеток под воздействием дезинфектанта, выражающемся как в прямом его (в данном случае активных форм хлора) взаимодействии с биологически активными компонентами клеток, так и в происходящих вследствие этого структурных изменениях в клетках, губительных для микроорганизма.

Таким образом эффективность обеззараживания воды препаратами хлора зависит от биологических особенностей микроорганизмов, бактерицидности дезинфектантов, а также от состояния водной среды и условий проведения процесса.

Микроорганизмы характеризуются различной устойчивостью к действию хлора и хлорсодержащих реагентов. Наиболее устойчивы к хлору фекальные колиформы, поэтому штамм *E. coli* используют в качестве санитарно-показательного микроорганизма при оценке надежности обеззараживания воды хлором и другими препаратами. Однако они эффективны против различных возбудителей инфекционных болезней, передающихся через воду, таких как возбудители туляремии, лептоспироза, дизентерии, бруцеллеза, брюшного тифа и паратифа. Эффективно хлорирование при обеззараживании воды, содержащей гельминты и водоросли. В то же время при сравнении кинетики отмирания в воде, обработанной хлором, энтеро-бактерий, вируса гепатита А и других энтеровирусов показано, что выживаемость вируса гепатита выше, чем *E. coli*, полиовируса-2, реовируса SA-11 и ниже выживаемости колифага M2, ротавируса SA-11. Менее активен хлор и в отношении споровых микроорганизмов, для угнетения которых требуется повышенная концентрация хлорсодержащих препаратов, увеличение времени обработки воды и использование приемов обработки, уменьшающих агрегацию спор. Различную устойчивость микроорганизмов к воздействию хлорсодержащих реагентов авторы [35] объясняют разной устойчивостью их дегидрогеназ.

Многие ученые связывают бактерицидность хлорсодержащих реагентов с их окислительно-восстановительным потенциалом, который определяет возможность протекания реакций между соединениями. При наличии нескольких соединений больший окислительный потенциал у какого-либо из них определяет его приоритетную бактерицидность. В ряду: хлорамин-хлорная известь-хлор-оксид хлора (IV), с повышением окислительного потенциала возрастает бактерицидность соединений. Известна высокая бактерицидность хлорноватистой кислоты, соответствующая ее окислительному потенциалу, по сравнению с гипохлорит-ионом, хотя и существует отличие в обеззараживании активными формами хлора бактериального и вирусного загрязнения воды. Если гипохлорит-ионы обладают примерно одинаковым бактерицидным и вирулицидным (последний в 3 - 5 раз выше) эффектами, то хлорноватистая кислота почти в десятки раз более бактерицидна. Эти факты, как отмечено в [28],

свидетельствуют о различном механизме бактерицидного и вирулицидного действия свободного хлора, что необходимо учитывать при планировании процесса обеззараживания воды.

При сравнении бактерицидного эффекта хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона отмечают также диффузионные возможности этих соединений [27, 28]. Высокую проникающую способность хлорноватистой кислоты объясняют ее электронеутральностью и малыми размерами молекулы, по сравнению с заряженным и гидратированным гипохлорит-ионом.

На окислительный потенциал и соответственно на бактерицидность хлорсодержащих реагентов, хотя и в разной степени, влияет также рН среды. С увеличением щелочности среды снижается бактерицидность хлора и хлорреагентов. Наиболее сильно влияет рН среды на окислительный потенциал и бактерицидность хлорамина, менее всего - на окислительный потенциал диоксида хлора.

Несомненно эффективность обеззараживания воды препаратами хлора зависит от степени начального ее заражения бактериями и вирусами. С ростом бактериальной нагрузки однозначно возрастает доза дезинфектанта и время, требуемое для полной стерилизации воды, хотя необходимо учитывать при этом бактерицидность реагента [27, 36].

Важными факторами, влияющими на эффективность обеззараживания воды активным хлором, являются минеральный и органический составы примесей природных вод, большое количество которых снижает бактерицидное действие хлора, прежде всего за счет уменьшения его концентрации. Кроме того, бактерии, попадающие внутрь взвешенных частиц, механически экранируются от действия окислителей. Природа некоторых органических примесей воды может либо стимулировать размножение микроорганизмов, либо препятствовать проявлению бактерицидного эффекта (например, поверхностно-активные вещества, пестициды) окислителя.

В каждом конкретном случае дозу активного хлора уточняют пробным хлорированием в соответствии с требованиями ГОСТа 2874-82 к содержанию в воде остаточного хлора после определенного контакта [28].

### **3.2. Взаимодействие хлора с примесями воды, токсичность вторичных загрязнителей питьевой воды**

При растущем использовании вод поверхностных водоемов из-за дефицита подземных водоисточников все более сложной становится проблема очистки и подготовки качественной питьевой воды. Это связано с возрастающим разнообразием химических загрязнителей, попадающих в поверхностные водоемы со сточными водами населенных пунктов, промышленных предприятий, сельскохозяйственных угодий и ферм, а также из других источников. Интерес к неорганическим и в большей степени к органическим примесям природных вод обусловлен тем, что в процессе водоподготовки на стадии обеззараживания воды хлором (или соединениями, содержащими активный хлор) образуются вещества, более токсичные, чем исходные [37 - 39].

Количество неорганических и органических загрязнителей в поверхностных водах, в том числе продуктов их трансформации, значительно превышает число установленных (> 200 [40]) гигиенических нормативов (ПДК) для химических соединений разной степени токсичности, к тому же контролировать сброс всех веществ в водоемы не только сложно, но и невозможно по различным причинам [2, 16, 40 - 43].

Наиболее распространенными загрязнителями техногенного происхождения в разных водоисточниках хозяйственно-питьевого централизованного водоснабжения России являются, мг/л: нефтепродукты с концентрацией примерно 1 - 2 (превышение норм для источников хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения в 3,5 - 8 раз); фенолы - примерно 0,2 - 0,3 (в 200 - 300 раз выше нормы); аммонийный азот - примерно 10 (в 4 - 5 раз выше

нормы); синтетические поверхностно-активные вещества - примерно 4 - 5 (в 8 - 100 раз выше нормы); соединения тяжелых металлов - около 0,15 - 0,3 (в 2 - 6 раз выше нормы); пестициды - в 8 - 15 раз выше нормы [1]. К этому перечню следует добавить природные загрязнители водоисточников.

Известно [2], что на обеззараживание бактериального загрязнения воды расходуется лишь незначительная часть вводимого в воду хлора, большая часть его идет на реакции (окисления, замещения, присоединения) с химическими примесями воды. Сложность состава примесей природных вод, реагирующих с хлором, принято комплексно оценивать суммарной характеристикой - хлоропоглощаемостью воды, определяемой концентрацией хлора в миллиграммах на литр, расходуемой при 30-минутном контакте с водой.

Для сравнительной характеристики хлоропоглощаемости различных вод служит показатель хлорируемости воды - это условная дробь, в числителе которой 1, в знаменателе - доза хлора, обеспечивающая после 30-минутного контакта 0,5 мг/л остаточного хлора в воде.

Хлоропоглощаемость воды зависит от дозы вводимого хлора. Количество хлора, необходимое для обеззараживания, определяют, исходя из общей хлоропоглощаемости воды и некоторого избытка, гарантирующего в течение заданного промежутка времени бактерицидный эффект. В известной мере (при отсутствии окисляющих неорганических примесей или при их учете) хлоропоглощаемость воды служит показателем степени загрязнения воды органическими веществами [2, 16]. Знать степень загрязнения воды и состав ее загрязнителей важно, учитывая характер дальнейшего взаимодействия их с химическими дезинфектантами в процессе обезвреживания воды. Систематическое определение хлоропоглощаемости воды в аналитических лабораториях дает дополнительные сведения о качестве природных вод и позволяет его прогнозировать.

Прогресс, достигнутый в совершенствовании аналитических методов, позволил уже к 1985 г. идентифицировать и занести в память компьютеров около 3000 органических загрязнителей, обнаруженных в подземных, поверхностных и питьевых водах [44]. Автор работы [45] предлагает группировать их следующим образом:

- природные органические вещества, включающие гуминовые соединения, микробные экссудаты и другие растворенные в воде продукты жизнедеятельности животных и растений;
- синтетические загрязнители - пестициды, диоксины, другие вещества, производимые промышленностью;
- соединения, добавляемые или образующиеся в процессе обработки воды, в том числе и дезинфекции с использованием окислителей.

Некоторые группы органических соединений, имеющих токсикологическую оценку, а также требующих дальнейшего изучения с медицинской точки зрения, представлены в **табл. 3.1.**

При выборе представленных в табл. 3.1 веществ, требующих детальной оценки, были использованы следующие критерии:

- хорошо обоснованные данные о том, что вещество может вызвать острое или хроническое заболевание;
- встречается в воде в значительных концентрациях;
- относительно часто обнаруживается в питьевой воде;
- доступность аналитических методов для целей мониторинга и регулирования уровня содержания;
- данные о том, что концентрации веществ в воде можно регулировать.

Среди многих органических загрязнителей питьевой воды внимание гигиенистов в первую очередь привлекают те соединения, которые являются канцерогенами, обладают гонадотоксическими, эмбриотоксическими, аллергенными свойствами. Это в основном антропогенные загрязнители: хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, ПАУ, пестициды, диоксины. Воздействие комплекса физико-химических и биологических

Таблица 3.1

## Группы органических соединений, способных оказывать влияние на здоровье человека [46]

Загрязняющие вещества	Требуется подробная оценка	Не требуется дальнейших действий
<b>Вещества, загрязняющие источники водоснабжения</b>		
Гуминовые вещества		+
Хлорированные алканы и алкены	+	
Нитрозамины		+
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	+	
Нитрилуксусная кислота		+
Фенолы	+	
Полихлорированные бифенилы (ПХБ)		+
Пестициды	+	
Синтетические детергенты		+
Эфиры фталевой кислоты		+
Нефтяные масла, включая бензин		+
Хлорбензолы	+	
Хлорированные фенолы	+	
Бензол и алкилароматические соединения	+	
Четыреххлористый углерод	+	
<b>Вещества, поступающие в процессе водоподготовки</b>		
Тригалометаны	+	
Акриламид		+
<b>Вещества, поступающие при распределении воды</b>		
Мономерный винилхлорид	+	
ПАУ	+	

факторов, различные химические превращения в естественных условиях и с оставшимися из них в процессе водоподготовки, приводят либо к полному распаду некоторых загрязнителей воды, либо к их частичной трансформации. Результатом этих процессов может быть не только снижение неблагоприятного действия ряда примесей воды, но иногда его усиление [47 - 60].

Так, многочисленными исследованиями, проводимыми с середины 70-х гг., установлено, что при использовании хлора на стадии обеззараживания питьевой воды из более 100 образующихся хлорорганических соединений основными и наиболее опасными являются **летучие хлорорганические соединения (ЛХС)**, в их числе **тригалометаны (ТГМ)** - соединения, объединяемые общей формулой  $CX_3$ , где X - галоген (хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан и др.) [17, 60 - 62]. Разнообразие образующихся соединений связано, по мнению исследователей [63, 64], с различием физико-химических характеристик воды водо-источников и условий водоподготовки на водопроводных станциях. При этом, однако, неизменно концентрация образующегося хлороформа на 2 - 3 порядка превышает содержание других ТГМ.

Первые сообщения в 1974 г. в Нидерландах и США об образовании в процессе хлорирования речной воды в качестве побочных продуктов хлороформа и других ТГМ стали началом серьезного изучения их токсикологических характеристик и влияния на здоровье чело-



века, особенно **хлороформа**, учитывая его преобладание в общей массе органических соединений, присутствующих в питьевой воде, подаваемой в распределительную сеть.

К настоящему времени известно [65], что хлороформ угнетает центральную нервную систему, влияет на функцию печени и почек. Канцерогенность хлороформа была показана на животных. В эпидемиологических исследованиях (76 округов США) также было подтверждено появление различных форм рака в зависимости от поглощения хлороформа. Была выявлена корреляция между смертностью от рака мочевого пузыря, прямой кишки и уровнями содержания в питьевой воде хлороформа и других ТГМ, хотя механизм канцерогенеза до сих пор не раскрыт (см. также [38]). Таким образом хлороформ оказывает несколько отрицательных эффектов на здоровье людей, но по заключению Комитета питьевой воды Национальной академии наук США наиболее серьезными и опасными эффектами воздействия хлороформа (а также других ТГМ, присутствующих в питьевой воде), являются канцерогенные, наблюдаемые у животных и предположительно у людей [59, 65, 66]. На основании этих данных предельно допустимая концентрация ТГМ в точке разбора воды установлена на уровне 100 мкг/л [29].

Что касается влияния хлороформа на санитарный режим водоемов, органолептические и санитарно-токсикологические свойства воды, то по данным, приведенным в [29, 67], хлороформ для гидробионтов и теплокровных животных умеренно токсичен, но отличается высокой кумулятивностью в организмах. Запах интенсивностью 2 балла обнаруживается при содержании хлороформа 18 мг/л, на цветность при этом влияние его не обнаружено. Максимальная концентрация, не сказывающаяся на санитарном режиме, равнялась 50 мг/л. Мутагенной активностью хлороформ не обладал.

В отношении других ЛХС нужно отметить, что, учитывая в целом их бластомогенную активность и считая высокоприоритетными загрязнителями питьевой воды, в 1989 г. Минздрав СССР утвердил ориентировочно-безопасные уровни воздействия (ОБУВ) на человека для шести из них (табл. 3.2, см. также [21]).

В то же время необходимо отметить, что результаты экспериментов на животных пока однозначно не свидетельствуют о канцерогенности всех указанных соединений [69].

Как появляются эти вещества в питьевой воде, каковы их предшественники? Данные различных исследований ([29, 62 - 64] и ссылки оттуда) показывают, что образование ЛХС, в том числе хлороформа, связано с хлорированием гумусовых веществ, присутствующих в поверхностных природных водах. Хотя состав гумусовых веществ, объединяющих группу гуминовых и фульвокислот, изучен недостаточно, известно, что это поли-циклические соединения, образующиеся поликонденсацией флавоноидов, лигнинов, таннинов. При ядрах и боковых цепях располагаются гидроксильные и карбоксильные группы, определяющие кислотные свойства этих веществ. Отмечено, что по содержанию кислородсодержащих групп

Т а б л и ц а 3.2

Высокоприоритетные ЛХС и их допустимые концентрации в питьевой воде, мг/л [68]

Соединение	ОБУВ по токсикологическому признаку вредности	ОБУВ с учетом бластомогенной активности
Хлороформ	1	0,06
Четыреххлористый углерод	0,4	0,006
1,2-дихлорэтан	0,1	0,02
1,1-дихлорэтилен	6	0,0006
Трихлорэтилен	0,8	0,06
Тетрахлорэтилен	0,2	0,02

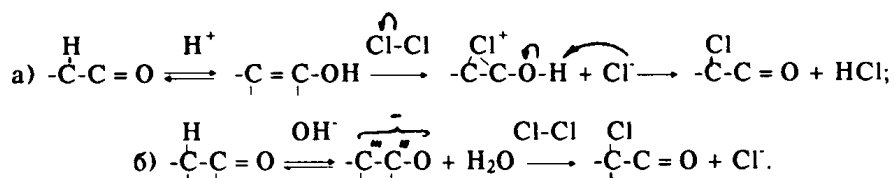
фульвокислоты превосходят гуминовые. Подтверждением тогда, что гумусовые вещества (главным образом низкомолекулярные фракции фульвокислот) являются предшественниками хлороформа и других ЛХС, стали результаты прямого их хлорирования. Косвенное подтверждение этого - значительное уменьшение содержания ТГМ при хлорировании воды из подземных водоисточников. Напомним, что концентрация гумусовых веществ в природных водах часто превышает 50 мг/л и составляет основную долю общего содержания органических веществ [63].

Исследуя механизмы реакции образования ТГМ, авторы работы [64] показывают, что все органические соединения - предшественники хлороформа - имеют одну или несколько карбонильных групп (расположенных преимущественно в метаположении), или фенольных гидроксиллов, способных к изомерному взаимодействию с ароматическим ядром.

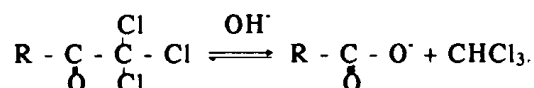
При хлорировании в реакциях участвуют карбонильные и гидроксил-содержащие фрагменты гумусовых веществ, при этом первой лимитирующей стадией является стадия образования енолятов, обладающих высокой реакционной способностью:



Вторая стадия - собственно хлорирование образующихся оксосоединений может протекать как в кислой (а), так и в щелочной (б) среде с образованием трихлорметильной группы в а-положении:



В кислой среде легко проходит монохлорирование, в щелочной - образуются преимущественно полигалогенированные продукты. Образующиеся в щелочной среде хлорпроизводные обладают большой неустойчивостью и подвергаются галоформному расщеплению



Таким образом, щелочь не только катализирует галогенирование карбонильных соединений, но и вызывает разрыв С-С связи. Кислота не обладает подобным действием. Именно этим, по мнению авторов [70], объясняется влияние рН природной воды на количество образующегося хлороформа при ее хлорировании. При изменении рН от 7 до 9 концентрация хлороформа возросла приблизительно в 15 раз. На рис. 3.2 отражено влияние различных факторов (ХПК - содержание органических загрязнителей в исходной воде, время контакта хлора с водой и его доза, рН воды) на процесс образования ЛХС.

Важно отметить, что загрязнение поверхностных вод промышленными стоками, содержащими ЛХС, обуславливает их наличие в воде, поступающей на водоочистительные станции [62, 71]. Обычно это небольшие количества, так как в открытых водоемах активно идут процессы самоочищения. Удаляются ЛХС также при поверхностной аэрации водоемов. В то же время, как показали исследования [72], отсутствие миграционных потоков грунтовых вод или низкая их интенсивность приводят к постепенному накоплению ЛХС до значительных количеств. Вот почему показатели, характеризующие наличие антропогенных ЛХС в исходной подземной воде, зачастую бывают хуже, чем поверхностной.

Защитить водоемы от попадания в них ЛХС очень трудно, так как это растворители, широко используемые во многих отраслях промышленности. Кстати, оценка качества исходной воды в отношении ЛХС в нашей стране может быть выполнена в соответствии с ре-

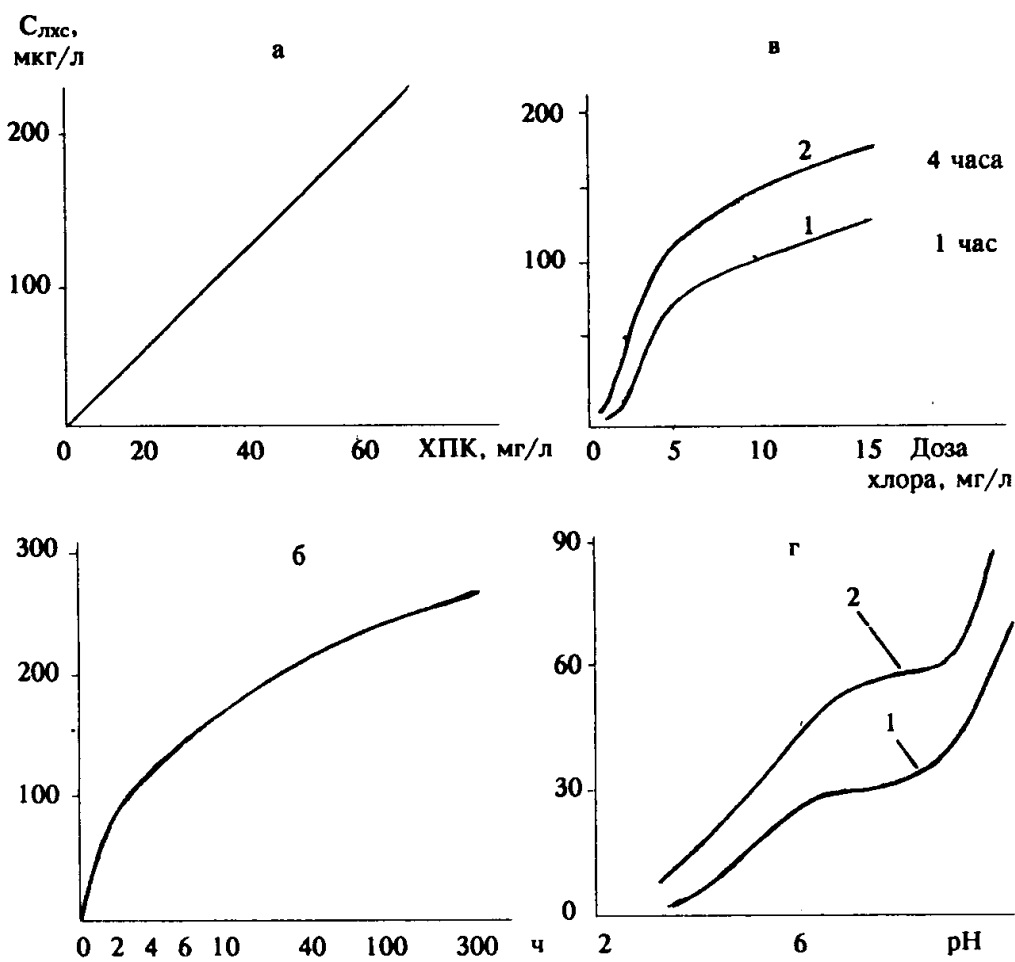


Рис. 3.2. Влияние качества воды и условий ее обеззараживания хлорированием на процесс образования ЛХС [28]: а) содержание органических веществ в воде; б) продолжительность контакта воды с хлором; в) доза хлора при контакте 1 ч и 4 ч; г) изменение рН при ХПК 17 (1) и 27 мг/л (2)

комендациями руководства [68], в том числе с помощью метода газожидкостной хроматографии (приложение, табл. 1, 2).

В международных и национальных стандартах качества питьевой воды с учетом всех токсикологических характеристик ТГМ, образующихся в процессе хлорирования воды, установлены их предельно допустимые концентрации, хотя и в достаточно широких пределах (от 1 до 100 мкг/л). Стандарты ЕЭС допускают содержание ТГМ в питьевой воде до 1 мкг/л, рекомендации ВОЗ - до 30, в стандартах США - до 100, а ОБУВ Минздрава России - до 60 мкг/л [21].

Перечень опасных соединений, образующихся в процессе хлорирования воды, дополняют дихлорацетонитрил, хлорфенолы, хлорпроизводные ПАУ и ПХБ, а также их гетероциклические аналоги (индол, метил- и фенилиндол, карбазол, N-фенилпиррол, производные хинолина, хинальдина, бензохинолина, азафлуорена, бензо- и дибензотиофена и другие соединения), многие из которых обладают канцерогенными или иммуно-токсичными свойствами [69].

Так, **галоацетонитрилы** (а среди них в большей степени дихлорацетонитрил) идентифицированы в хлорированной питьевой воде в концентрациях  $0,3 - 8,1 \cdot 10^{-3}$  ppm (ppm -  $1 \cdot 10^{-6}$  г). Выявленная в бактериальном тесте Эймса мутагенная активность дихлорацетонитрила способствовала изучению его для определения генотоксичности и канцерогенности, что в ряде экспериментов *in vitro* и было подтверждено. В то же время *in vivo* ни один из га-

лоацетонитрилов не проявил мутагенной активности. Дополнительные исследования на экспериментальных животных позволили специалистам отнести хлорацетонитрилы к соединениям, обладающим незначительной канцерогенной активностью [73].

Из присутствующих в питьевой воде, хотя и в небольших количествах, **хлорфенолов**, являющихся продуктами хлорирования гумусовых веществ, экспериментально на животных показана канцерогенность наиболее часто встречающегося 2,4,6-трихлорфенола. Добавление его в питьевую воду крысам и мышам в концентрациях 5000 - 10000 ppm вызывало зависящее от дозы учащение случаев лейкемии или карциномы печени [65].

Обнаруживаемые в воде **ПХБ** обладают низкой токсичностью, однако опасны эти соединения из-за своей устойчивости к гидролизу и биотранс-формации. Накапливаясь в организме, они постепенно поражают печень. Кроме того, в последние годы обнаружено [74, 75], что ПХБ в воде при определенных условиях (фотолиз на солнечном свете и др.) могут образовывать **диоксины** - суперканцерогены, привлекающие в настоящее время внимание многих специалистов (экологов, токсикологов, технологов и т. д.).

Что касается **гетероциклических соединений**, обнаруживаемых в питьевой воде, то некоторые из исследованных, такие как аза- или тиогетероциклические ПАУ известны как прямые мутагены, другие (хинолин, акридон и другие) описаны как коканцерогены [48].

В нанограммовых количествах **хлорированные** или **незамещенные ПАУ** также определяют в питьевой воде. Многие из них - известные канцерогены. Откуда они появляются в питьевой воде, могут ли образовываться в процессе хлорирования воды, содержащей практически всегда природные примеси - гуминовые и фульвокислоты. Могут ли быть последние предшественниками рассматриваемых загрязнителей питьевой воды? По данным работы [75], образование галогенсодержащих ПАУ возможно при хлорировании воды, содержащей незамещенные аналоги, являющиеся в основном антропогенными примесями природных вод. Если же в исходной воде присутствуют дополнительно гуминовые кислоты, то при хлорировании воды в основном образуются другие соединения, структура и характеристики которых зачастую трудно определимы из-за полярной природы и сложной матрицы образцов.

Хлорирование природных вод часто сопровождается ухудшением их органолептических характеристик, что связывают с образованием **хлорированных индольных соединений и хлорфенолов**. Предшественники - природные и антропогенные загрязнители воды, поступающей на обработку. Наиболее интенсивный хлорфенольный запах соответствует мольному соотношению хлора и фенола 3:1. Реакционная смесь при этом состоит из орто- и пара-, ди- и трихлорфенолов [29].

В связи с тем, что некоторые хлорфенолы имеют достаточно низкий порог привкуса и запаха (около 1 мкг/л) по органолептическим требованиям качества питьевой воды не допускается их присутствие в ней в концентрациях, превышающих 0,1 мкг/л [46]. Что касается токсичности хлорфенолов, то известно, что наиболее часто обнаруживаемый в системах водоснабжения 2,4,6-трихлорфенол в высоких дозах может повышать температуру у людей, у животных (крыс) индуцировать лейкемию и образование лимфом. Показана мутагенность данного фенола для некоторых микроорганизмов, что предполагает наличие канцерогенных свойств.

Наличие в природных водах **поверхностно-активных веществ**, как результат загрязнения их недостаточно очищенными сточными водами, также влияет на появление в питьевой воде продуктов трансформации моющих средств при хлорировании. Изучение токсичности образующихся хлорированных продуктов реакции на примере жестких анионоактивных ПАВ (азолята А и сульфанола НП-1) и неионогенных (ОП-7, ОП-10) показало, что они отличаются по токсичности от исходных веществ и могут снижать иммунобиологическую реактивность организма, уровень холестерина, б-липопротеидов и т.д. [58].

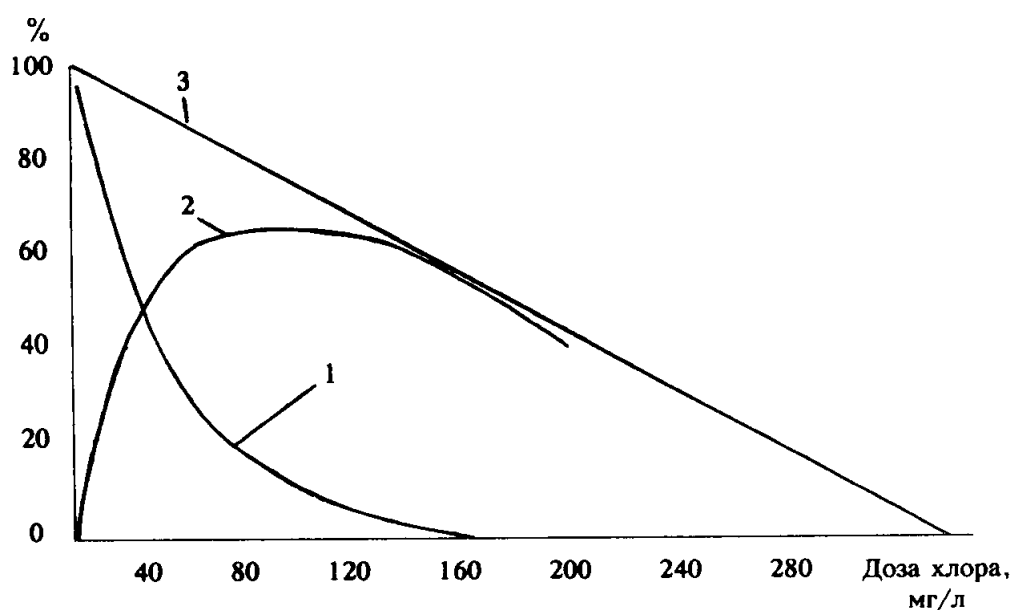
Еще одна группа распространенных загрязнителей природных вод - пестициды. Исследования взаимодействия хлора с фосфорорганическими препаратами - наиболее масштабно производимыми и применяемыми в сельском хозяйстве пестицидами, показали ([29] и ссыл-

ки отсюда), что образующиеся при хлорировании продукты реакции с окисленными функциональными группами обладают меньшим запахом, но более токсичны, чем исходные препараты. В то же время хлор может быть использован для полного разрушения таких пестицидов. Особенно отчетливо это прослеживалось при окислении хлором эфиров дитиофосфорной кислоты, в частности фосфамида и карбофоса. **Рис. 3.3** иллюстрирует этот процесс в зависимости от количества введенного хлора. Кривая 1 отражает окисление  $=P=S$  до  $=P=O$ . Этот процесс, сопровождающийся дезодорацией воды, полностью заканчивается при мольном соотношении хлора и фосфамида 8:1 (концентрация хлора 150 мг/л). Кривая 2 иллюстрирует образование и разложение  $=P=O$  аналога фосфамида, а кривая 3 - разрушение фосфамида и его  $=P=O$  аналога до нетоксичных продуктов (диметилфосфамида и метиламина). Полное обезвреживание достигается при расходе хлора 7 мг на 1 мг пестицида.

Аналогичных результатов можно ожидать для серусодержащих соединений (с тионными, тиольными и дисульфидными группами), которые легко окисляются и далее подвергаются деструкции при воздействии хлора. Отмеченная на рис. 3.3 зависимость характерна в целом для взаимодействия хлора с пестицидами и определяется она, по данным [29], количеством введенного хлора. При недостатке активного хлора возможно образование токсичных промежуточных продуктов.

Представленные данные постоянно пополняются результатами новых исследований, проводимых в ИКХХВ АН Украины, в России, США, Великобритании, Германии, Польше и других странах, в целом подтверждающих, что наличие в хлорируемой воде различных классов природных и антропогенных органических соединений неизбежно приводит к образованию многих вторичных загрязнителей, определенная часть которых обладает токсическими свойствами [28, 36, 38, 41, 48, 50, 63, 64, 69, 73, 76]. Отмечено также, что содержание вторичных загрязнителей питьевой воды увеличивается при повышении дозы хлора, pH, температуры, цветности, окисляемости и продолжительности контакта хлора с обрабатываемой водой.

Так, при изучении кинетики образования основных вторичных продуктов при хлорировании питьевой воды было установлено [61], что реакция между хлором, гуминовыми и фульвокислотами не протекает мгновенно. При избытке хлора в течение первых 6 ч образу-



**Рис. 3.3.** Зависимость остаточных концентраций фосфамида от дозы хлора [29]

ется лишь 50% вторичных продуктов реакции, и абсолютное количество их оказывается пропорциональным количеству поглощенного хлора. С другой стороны, сопоставление ки-

нетики реакций хлорирования органических примесей воды при различных соотношениях Cl/C позволило авторам указанной работы сделать вывод о том, что образование хлороформа и трихлоруксусной кислоты не является результатом простой реакции с одним веществом-предшественником: введение дополнительного количества хлора приводило соответственно к образованию дополнительного количества вторичных продуктов, а при больших дозах хлора содержание дихлоруксусной кислоты практически не возрастало. Авторы работы, отмечают, что при всех соотношениях Cl/C реакция между ними протекает в строгом соответствии со скоростью поглощения хлора; в то же время реакция хлора с фульвокислотами приводит в действие сложные механизмы, определяемые начальным соотношением Cl/C.

В работе [28] представлены следующие ориентировочные количества хлора, расходующиеся на различные виды реакций с органическими примесями природной воды, в % от общей дозы хлора:

Окисление органических веществ до CO <sub>2</sub>	50 - 80
Образование галогенацетонитрила	0 - 5
Образование тригалометанов (ТГМ)	0,5 - 5
Образование хлорфенолов	0,1
Прочие реакции	остальное.

Стабильно образующиеся в процессе хлорирования воды ТГМ привлекают, пожалуй, наибольшее внимание специалистов, занимающихся проблемами водоподготовки. Токсичность соединений этой группы, а также необходимость соблюдения допустимых норм содержания их в питьевой воде обуславливает постоянный поиск и применение различных методов обработки воды, позволяющих предотвратить или уменьшить образование ТГМ и других хлорпроизводных органических загрязнителей. Основные из них [1, 9, 28 - 30, 58, 62, 77 - 84]:

- перенос места ввода хлора в конец технологической схемы, т. е. замена прехлорирования постхлорированием;
- введение хлора перед фильтрами;
- корректировка доз хлора (снижением до минимума) и времени его контакта с водой;
- снижение содержания суммарного углерода адсорбцией органических веществ - предшественников ТГМ и других хлорсодержащих соединений до хлорирования;
- удаление хлорзамещенных органических загрязнителей воды после их образования с помощью активированного угля;
- замена хлора реагентами, не образующими ТГМ, перманганатом калия или озоном, применением двуоксида хлора или хлорирование с аммонизацией;
- отказ от первичного хлорирования и применение безреагентных методов предочистки на биологических реакторах.

Использование в технологии водоподготовки каких-либо из перечисленных мер обусловлено также тем, что образующиеся при хлорировании воды ЛХС традиционными методами очистки воды не удаляются [81] (см. прил., табл. 3, 4).

Среди рекомендуемых достаточно эффективным считают метод аммонизации воды в процессе хлорирования [29, 77, 85]. Это отчетливо видно и на **рис. 3.4**.

Важно, что процесс не требует дополнительных затрат, так как прибыль от экономии хлора перекрывает расходы на аммонизацию. Рекомендуют внедрять аммонизацию в первую очередь при длительном пребывании воды в распределительной сети (> 2 - 3 ч), высокой хлоропоглощаемости вод, протяженных водоводах (> 5 км) и применении высоких доз хлора.

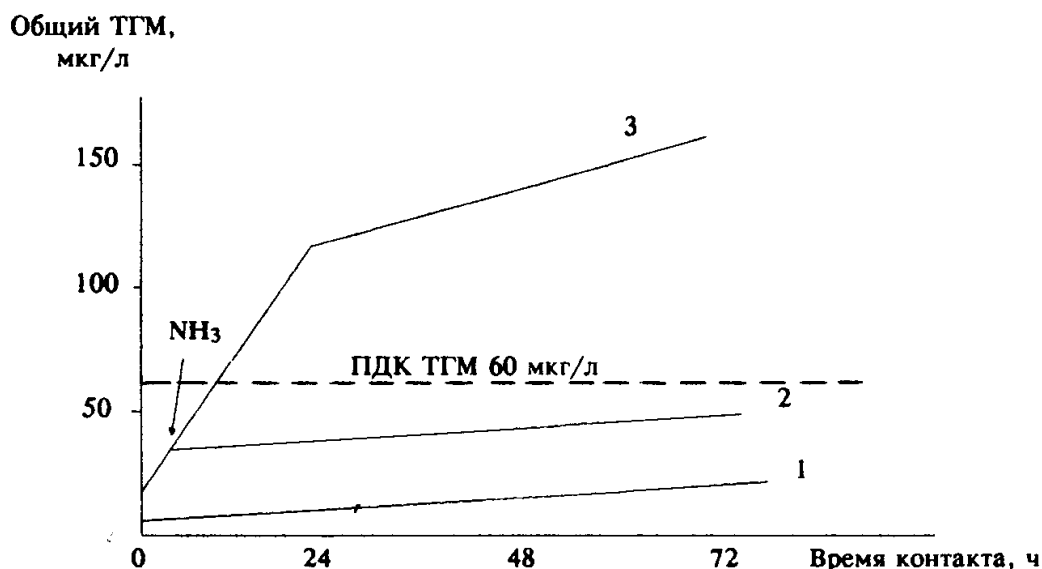


Рис. 3.4. Образование ТГМ в питьевой воде [29]:

1 - преаммонизация воды; 2 - постаммонизация; 3 - хлорирование свободным хлором.

Примеси неорганических соединений в воде при ее хлорировании также взаимодействуют с активным хлором. Обычно содержащиеся в воде соединения железа (II) и марганца (II) окисляются хлором в определенных интервалах pH, расход хлора при этом 0,6 и 1,25 мг/л на 1 мг/л соединений железа и марганца соответственно [17, 29]. Ионы переходных металлов, например, кобальта (II), никеля (II), меди (II), повышают окислительные и дезинфицирующие свойства растворов активного хлора [11]. Отмечено также влияние ионов таких металлов, как медь (II), марганец (II), цинк (II), железо (II) на увеличение в 2 - 3 раза содержания ТГМ (а присутствие ионов свинца - в 5 - 6 раз) при хлорировании воды.

Чрезвычайно легко окисляются хлором содержащийся в воде серо-водород - до серы и сульфатов и нитриты - до нитратов [2, 29].

Таким образом, взаимодействие неорганических примесей воды с активным хлором также влияет на качественные характеристики питьевой воды.

Оценивая известные результаты взаимодействия хлора с примесями воды в процессе ее обеззараживания хлорированием следует помнить о положительном и отрицательном влиянии и этого процесса на качество питьевой воды. Кратко отметим их.

**Негативные последствия хлорирования питьевой воды.** Суммарно отрицательное воздействие образующихся при хлорировании воды вторичных загрязнителей на организм человека и животных в работе [86] обозначено термином **токсичность хлорированной питьевой воды**. Какова она?

*Кожа рук, лица, тела* часто контактирует в быту с хлорированной водой. В экспериментах на животных при воздействии на кожу дезинфицирующими водными растворами хлорноватистой кислоты и ее соли (HOCl и NaOCl), диоксида хлора (ClO<sub>2</sub>) и монохлорамина (NH<sub>2</sub>Cl) в различных концентрациях было отмечено явление гиперплазии эпидермальных клеток. При этом водный раствор HOCl вызывал максимальную по сравнению с другими дезинфицирующими средствами гиперплазию в эпидермисе кожи мышей. В связи с тем, что влияние дезинфицирующих средств напоминает действие промотирующих опухоли ферболовых эфиров (в том числе 12-о-тетрадеcanoилфорбол-13-ацетата), некоторые исследователи считают, что необходимо углубленное изучение механизма действия на кожу средств, используемых для дезинфекции воды.

На *печень* избирательно действуют ТГМ, особенно хлороформ и четыреххлористый углерод, причем оба токсина, как показали исследования на млекопитающих, как *in vivo*, так *in vitro*. В последнем случае отмечена дозовая зависимость обоих токсинов. Метаболизируя в печени с образованием свободных радикалов  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  они инициируют процессы перекисного окисления липидов в биологических мембранах печени.

При изучении действия трихлорацетата - соединения появляющегося в питьевой воде после хлорирования, в экспериментах на животных были отмечены различные метаболические эффекты, но органом-мишенью была печень. Добавление в воду трихлорацетата в концентрациях 50 - 500 ppm индуцировало у крыс пролиферацию пероксисом в печени с одновременной стимуляцией активности связанных с ними ферментов.

*Желудочно-кишечный тракт* откликается на действие хлорсодержащих дезинфектантов в питьевой воде реакциями взаимодействия последних с органическими аминокислотами, содержащимися в желудочном соке. Токсичность образующихся соединений пока изучена недостаточно, но полагают, что любое из образовавшихся долгоживущих соединений может проявить свою токсичность, хотя проникновение в кровь этих соединений может быть блокировано присутствующими в желудке восстановителями.

*Почки* также реагируют на хлорированную воду, особенно у больных с почечной недостаточностью, вынужденных в большей степени, чем здоровые люди при лечении (в случае гемодиализной терапии) подвергаться воздействию такой воды. Присутствие хлорсодержащих соединений, особенно хлорамина, может вызывать денатурацию белков и гемолиз эритроцитов. Кроме того хлорамины могут индуцировать образование метгемоглобина (связанное с окислением  $\text{Fe}^{2+}$  гемоглобина в  $\text{Fe}^{3+}$ ), не способного выполнять транспортные функции гемоглобина по переносу  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$  в организме. Отмечено также токсическое действие на почки дихлор- и трихлорацетата, обнаруживаемых в питьевой воде после хлорирования, которое выражается в нарушении активности ферментов, обеспечивающих нормальное функционирование почек. Возникающее при воздействии этих соединений на экспериментальных животных нарушение энергетического метаболизма в тканях особенно заметно проявляется при высоких концентрациях хлоруксусных кислот, когда животные заметно худели, теряли аппетит и потребляли меньше воды.

Воздействие дезинфицирующих средств и образующихся после хлорирования побочных продуктов *на репродуктивные функции* организма серьезно изучалось на экспериментальных животных. Если во влиянии хлора и хлорамина не удалось отметить статистически достоверных различий (отдельных для самцов и самок) у подопытных и контрольных животных, то для побочных продуктов хлорирования ( $\text{CHCl}_3$ , хлорфенолы) были все-таки отмечены изменения. Так, потребление с питьевой водой  $\text{CHCl}_3$  в больших концентрациях, (около 400 мг/кг массы тела) снижало размеры и массу тела детеныша. 2- и 2,4-хлорфенолы в питьевой воде в концентрациях 500 ppm и 300 ppm соответственно обладали умеренной токсичностью и отрицательно влияли на развитие плода у самок животных. Рождающиеся в этом случае животные имели меньшие размеры, массу и меньшее, по сравнению с контрольными группами, количество рожденных в помете. Тогда как 2,4,6-трихлорфенол и хлорированные гуминовые соединения в экспериментах на животных не влияли на размножение и не обладали тератогенным действием. Галоацетонитрилы, как продукты хлорирования воды, не только нарушали репродуктивные функции у животных, но и обладали генотоксичностью и канцерогенностью.

При исследовании воздействия продуктов, образующихся при хлорировании воды, *на липидный обмен* пока не получено однозначного ответа.

Обычно данные, полученные на экспериментальных животных, экстраполируют на организм человека.

Тщательные исследования вредного влияния хлора и хлорсодержащих соединений, проведенные в бывшем СССР, показали ([28] и ссылки оттуда), что допустимая концентрация остаточного активного хлора в питьевой воде по запаху и привкусу может быть установ-



лена для свободного активного хлора до 0,5 мг/л, а для связанного - до 1,2 мг/л. Канцерогенного действия таких концентраций свободного активного хлора не установлено. По токсикологическому признаку максимально допустимая концентрация активного хлора в питьевой воде - 2,5 мг/л.

Исследования пороговых концентраций диоксида хлора по влиянию на запах и привкус воды, степени поглощения в полости рта и желудка, а также по токсикологическому признаку показали, что в качестве предельно допустимой концентрации этого реагента в питьевой воде может быть принят норматив - не более 0,5 мг/л.

**Положительный эффект хлорирования питьевой воды** наряду с дезинфицирующим действием заключается также в окислении и разрушении многих примесей воды, вследствие чего снижаются ее цветность, вспениваемость и другие показатели.

Л.А. Кульский [2] отмечает, что разрушение при хлорировании гумусовых веществ, стабилизирующих неорганические суспензии (гидроксидов алюминия и железа, глинистых частиц) и препятствующих их слипанию и осаждению, способствует улучшению процессов очистки воды коагулированием. Исследование процесса обесцвечивания воды, окрашенной высокомолекулярными гумусовыми веществами, под действием хлора показало, что механизм его связан с окислением фенольных гидроксидов. Этим объясняется и улучшение коагулирования при прехлорировании воды, так как менее гидратированные карбонильные функциональные группы снижают защитные свойства гумуса по отношению к гидрофобным коллоидам, что и способствует ускорению их коагуляции и осаждению.

В процессе взаимодействия хлора с органическими загрязнителями природной воды обесцвечивание гумусовых веществ максимально при рН 7 - 8. Одновременно с обесцвечиванием природной воды при хлорировании наблюдается снижение ее окисляемости. Это объясняется образованием соединений, не реагирующих с окислителями.

Количество хлора, необходимое для обесцвечивания воды, определяется фракционным составом гумуса: с увеличением содержания низко-молекулярных фракций расход хлора возрастает.

Хлорирование является одним из эффективных способов борьбы с некоторыми опасными и токсичными загрязнителями воды. Так, например, показано [29], что при обработке воды, содержащей бенз(а)пирен, достаточным количеством хлора или диоксида хлора образуются продукты реакции, не обладающие бластомогенной активностью. Высокая эффективность хлора, как окисляющего агента, проявилась также при обеззараживании серу- и фосфорсодержащих пестицидов. Достаточно легко протекает взаимодействие хлора с карбаматами - цирамом и цинебом. Глубина деструкции этих пестицидов определяется в основном количеством активного хлора в реакционной смеси. Недостаточная доза введенного в раствор хлора приводит к накоплению в воде промежуточных продуктов, часто биологически активных. При достижении полной хлорпоглощаемости обычно происходит глубокая деструкция пестицидов и их метаболитов. На основании этого метод хлорирования рекомендован для обезвреживания сточных вод, содержащих пестициды разных классов.

Несмотря на то, что результаты исследований, представленные в обзоре [29], показывают, что применение хлора для обезвреживания пестицидов, загрязняющих природные воды, вполне оправдано, так как приводит к образованию веществ, не представляющих опасности для живых организмов, необходимо, по мнению авторов, все же тщательное комплексное изучение образующихся продуктов реакции, их устойчивости в водной среде при воздействии различных физико-химических факторов, а также токсичности микрограммовых количеств и допустимого содержания в питьевой воде.

Хлорирование способствует удалению из воды железа и марганца [2, 17]. Уменьшение содержания железа в воде происходит в результате разрушения хлором гуматов и других органических соединений, образующих комплексы с железом. Гидролитическое разрушение этих соединений приводит к выпадению в осадок гидроксида железа, либо образованию продуктов неполного гидролиза - основных солей железа различного состава.

Удаление марганца из природных вод основано на осаждении нерастворимого оксида марганца (IV), который получается при гидролизе и окислении растворенным кислородом образующихся при хлорировании солей марганца (III).

Таким образом, хлорирование воды наряду с ее обеззараживанием одновременно играет важную роль как фактор, способствующий улучшению процессов обработки воды и ее качественных показателей.

### 3.3. Некоторые критерии выбора эффективных реагентов для хлорирования воды

Известно [2, 25, 28, 31, 87 - 90], что при обеззараживании воды хлорированием в практике водоподготовки используют жидкий хлор, гипохлорит натрия или кальция, хлорную известь, диоксид хлора и хлорамины. При выборе реагентов для дезинфекции воды в конкретных условиях учитывают, как было отмечено ранее, многие факторы, в числе которых высокая бактерицидная активность реагента против микроорганизмов и спорообразующих бактерий, низкая токсичность дезинфектанта и образующихся побочных продуктов. Технологи обычно оценивают доступность сырья и материалов, возможность простого технологического решения при использовании выбранного реагента для дезинфекции, производительность процесса, возможность автоматизации и экономичность технологии, включая материалы и энергетику.

Учитывая широкое распространение во всем мире дезинфекции питьевой воды хлорированием, а также повсеместный интерес к безопасности потребляемой воды, при выборе реагента приоритетными становятся критерии его высокой бактерицидности и гарантии низкой токсичности или отсутствия таковой, по крайней мере, у подаваемой потребителю питьевой воды. Именно это возвращает к проблеме исследования токсичности химических дезинфектантов, а также образующихся в процессе обеззараживания воды с их помощью продуктов реакции. Минуя технологические проблемы и особенности применения различных хлорсодержащих дезинфектантов, остановимся на приоритетных (с нашей точки зрения) критериях их выбора.

Процесс инактивации микроорганизмов, присутствующих в воде, под действием дезинфектантов часто сравнивают [91] с химической реакцией, в которой микроорганизмы являются субстанцией, вовлеченной в процесс. При этом эффективность бактерицидных реагентов определяется скоростью инактивации популяции микроорганизмов. Это отчетливо видно, например, на графике (рис. 3.5а), где показано время воздействия различных концентраций дезинфектантов для достижения необходимого уровня инактивации *Escherichia coli*. Результаты показывают, что диоксид хлора при pH 7 и хлорноватистая кислота при pH 6 инактивируют *E. coli* практически с одинаковыми скоростями, гипохлорит-ион менее эффективен, чем диоксид хлора и хлорноватистая кислота, а монохлорамин менее эффективен, чем гипохлорит-ион. Разница в бактерицидной активности различных дезинфектантов была рассчитана и показала, что  $\text{HOCl}$  при pH 6 в 35 раз более эффективна, чем  $\text{OCl}^-$  при pH 10.

Аналогичный график (рис. 3.5б) был выполнен на основании данных, полученных при определении вирулицидной активности для тех же дезинфектантов при инактивации полиовируса 1. Хотя в данных экспериментах для обезвреживания полиовируса 1 требовались более высокие концентрации каждого исследуемого дезинфектанта и время их воздействия, отметим, что pH, при которой проводится процесс, и в первом, и во втором случаях имеет важное значение, ибо указывает о какой форме активного хлора или соединения его содержащего, идет речь. Ведь известно, что свободный хлор в водном растворе находится в равновесии с  $\text{HOCl}$  и  $\text{OCl}^-$  и в зависимости от pH в растворе будет преобладать та или иная его форма (хлор в связанном состоянии) с соответствующей ей бактерицидной активностью (см. стр. 21 данного обзора).

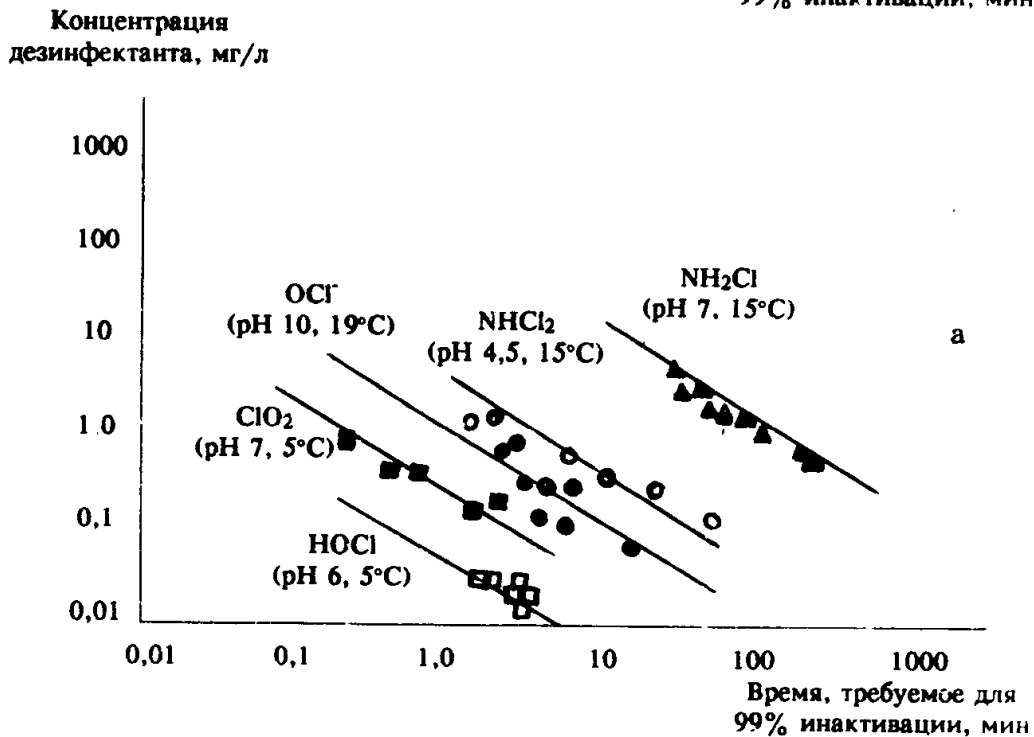
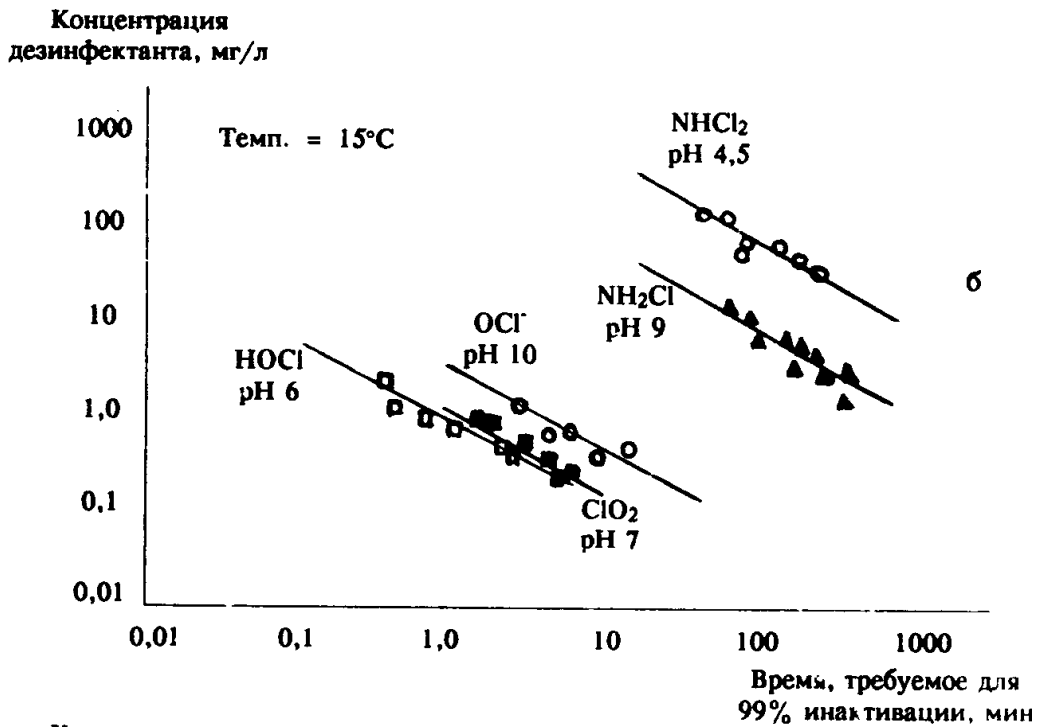


Рис. 3.5. Инактивация *E. coli* (а) и полиовируса 1 (б) хлорсодержащими дезинфектантами [91]

Так же как и при добавлении аммиака в раствор равновесие



обратимо, и раствор, содержащий 2 мг/л  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , имеет в своем составе при pH 7 и 25°C 0,58%  $\text{HOCl}$ , что приводит к более высокой бактерицидности процесса, по сравнению с тем,

где реагентом был бы только монохлорамин. Более того, повышение рН ( $\text{pH} > 8$ ) приводит к образованию дихлорамина, имеющего



свой окислительный потенциал. Таким образом в воде при различных рН в "чистом" виде рассматриваемые дезинфектанты (хлор и хлорамин) не существуют и, при использовании определенных реагентов, можно активизировать процесс инактивации микроорганизмов.

Другой критерий при выборе реагентов - токсичность не только дезинфектантов, но и продуктов их взаимодействия с примесями, находящимися в воде на момент ее обеззараживания. В предыдущем разделе приведены некоторые данные о негативном воздействии хлорсодержащих дезинфектантов на экспериментальных животных. Они позволяют прогнозировать вредное воздействие и на организм человека. К этому можно добавить данные исследования токсичности различных доз хлора, диоксида хлора и монохлорамина на подопытных крыс [92]. Было показано, что ни один из исследованных дезинфектантов в изучаемых концентрациях не привел к преждевременной гибели подопытных животных, причем наивысшая тестируемая доза была 250 мг/л. Токсичность трех дезинфектантов при контроле их в воде убывает в ряду диоксид хлора > монохлорамин > хлор. Учитывая, однако, эти данные при выборе реагента для дезинфекции, следует одновременно помнить о его бактерицидной активности. Так, высокая бактерицидная активность диоксида хлора позволяет использовать его в значительно меньших концентрациях по сравнению с другими реагентами, что в целом снижает токсичность использованного количества дезинфектанта.

Другой фактор, который необходимо учитывать при выборе дезинфектанта, - образование токсичных продуктов при хлорировании воды. При этом, как было показано выше, наибольшую опасность представляют тригалометаны, количество которых в питьевой воде коррелирует с наличием в обрабатываемой воде предшественников - природных загрязнителей - гумусовых веществ.

Специалисты предпринимают разносторонние поиски условий обработки воды хлорсодержащими реагентами, предотвращающими образование ТГМ, в том числе оптимального из них в этом отношении. Анализ публикаций последних лет показывает, что по комплексу свойств, включая бактерицидную, вирулицидную активность, окислительный потенциал, токсичность с технологичностью использования, выделяются такие дезинфектанты, как гипохлорит натрия и диоксид хлора, хотя, по данным [31], хлор является основным обеззараживающим средством в муниципальном водоснабжении (по крайней мере, в России).

При выборе гипохлорита натрия для обеззараживания воды в качестве важного аргумента в пользу данного реагента кроме соответствия необходимым требованиям дезинфектанта выделяются либо возможности использования готового технического продукта, либо электролитического получения его на месте потребления (см. также [93]).

Практическое использование технического  $\text{NaOCl}$  (на примере г. Кемерово) показало [94], что данная технология обеззараживания воды по сравнению с использованием жидкого хлора позволяет при более низкой дозе активного хлора (что способствует значительному снижению количества образующихся галогенорганических соединений) достигать соответствующих ГОСТу 2874-82 показателей качества питьевой воды и консервации ее в течение довольно продолжительного времени. Отмечено, что внедрение данной технологии с использованием технического  $\text{NaOCl}$  позволило повысить экологическую и гигиеническую безопасность, а также культуру производства вследствие ликвидации хранилищ опасного и токсичного хлора и реагентного хозяйства станции. Экономичность производства достигнута благодаря сокращению количества используемых реагентов, штата по обслуживанию технологии, увеличению срока службы оборудования и трубопроводов за счет снижения скорости коррозии. А если нет готового (как в данном случае) реагента?

Технологии, использующей электролитическую установку получения NaOCl с автоматической системой хлорирования воды и контроля остаточного хлора в ней, отдано предпочтение при выборе реагента и метода обеззараживания воды на одном из английских предприятий, учитывая внезапные колебания исходных характеристик воды [95].

В других работах [96, 97] предлагается для получения NaOCl использовать смеси (либо из хлорида натрия и стабилизатора хлора - изоциануровой кислоты, либо окислителя и восстановителя - натриевой соли диизоциануровой кислоты и других компонентов), которые могут быть приготовлены в виде таблеток, гранул и удобны для использования непосредственно на месте обеззараживания воды.

Как правило, достаточно эффективный дезинфектант - гипохлорит натрия - получают на месте потребления путем электролиза растворов хлорида натрия [2, 98]. По данным [94], отечественной промышленностью освоен ряд электролизеров для производства гипохлорита натрия. Однако ряд теоретических и технологических проблем затрудняет, по мнению специалистов - авторов указанной работы, широкое внедрение подобных установок в практику водоподготовки.

В настоящее время среди реагентов, используемых в питьевой водоподготовке, все большее внимание привлекает диоксид хлора [28, 84, 90, 91, 99 - 102 и др.]. С одной стороны, высокая бактерицидная активность против патогенных микроорганизмов и стабильность ClO<sub>2</sub> в воде позволяют с его помощью не только эффективно обеззараживать воду, но и длительное время ингибировать биологическую активность в распределительной сети. С другой, - высокий окислительный потенциал ClO<sub>2</sub> способствует по сравнению с другими дезинфектантами (в том числе гипохлоритом натрия) более высокой степени окисления органических (третичных и вторичных аминов, серусодержащих, ароматических, а также гуминовых соединений) и неорганических (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и др.) загрязнителей воды. При этом важно то, что в процессе дезинфекции не образуются канцерогенные соединения, в том числе ТГМ и хлорфенолы, влияющие даже в ничтожных концентрациях на токсичность и запах питьевой воды, т.е. повышается не только безопасность, но и улучшаются органолептические характеристики питьевой воды.

Диоксид хлора можно получать окислением соединений хлора с меньшей степенью окисления (гипохлоритов, хлоритов) или соответственно восстановлением соединений хлора (хлоратов, перхлоратов), имеющих большую степень окисления.

В практике водоподготовки освоены два способа окисления хлорита натрия:

**хлоритно - хлорный**



**и хлоритно - хлоридный**



Последний способ отмечен, как более эффективный, хотя побочные реакции этого процесса снижают степень конверсии хлорита натрия в ClO<sub>2</sub> до 80% [90].

Основной технологической схемой является реактор, куда дозировочными устройствами подают для смешивания подготовленные в специальном оборудовании растворы хлорита натрия и кислоты.

В разных странах (в США, Канаде, Израиле, Франции, Швейцарии, Бельгии и др.) для очистки и обеззараживания питьевых и сточных вод уже эксплуатируется более 500 таких установок. Так в Германии использование ClO<sub>2</sub> для обеззараживания питьевой воды было разрешено в декабре 1991 г. (в других странах ClO<sub>2</sub> используется с 1966 г.). Технология предусматривает использование для хлорирования воды рабочей смеси, состоящей из 7,5% NaClO<sub>2</sub> и 9%-го раствора HCl, которую готовят из основной смеси (24,5% раствора NaClO<sub>2</sub> и 32%-го раствора HCl) [84]. Отметим, что ПДК для ClO<sub>2</sub> в питьевой воде стандартами Герма-

нии предусмотрены в размере 0,2 - 0,4 мг/л со снижением в ближайшее время до 0,05 мг/л. Это важно, учитывая возможность возникновения токсикозов при воздействии определенных концентраций  $\text{ClO}_2$  на организм человека.

В нашей стране пока диоксид хлора в практике водоподготовки не нашел широкого применения, хотя в НИИ "Синтез" (бывший ГОСНИИ-Хлорпроект) уже разработана технология производства  $\text{ClO}_2$  окислением  $\text{NaClO}_2$  из его модификаций "Хлорокс-ПВ" и "Хлорокс-СВ". Принципиальная технологическая схема установки по получению  $\text{ClO}_2$  из водного раствора "Хлорокс-ПВ" представлена на рис. 3.6. Основным элементом установки является реактор, в который дозируют раствор "Хлорокс-ПВ", соляную кислоту, очищенный воздух или азот. Из верхней части реактора смесь  $\text{ClO}_2$  с воздухом поступает в абсорбер, куда подают также  $\text{HCl}$  и охлажденную воду. Образующийся водный раствор  $\text{ClO}_2$  имеет концентрацию 5 - 8 г/л и рН 5. Воздух со следами  $\text{ClO}_2$  из абсорбера перед выбросом в атмосферу проходит через санитарную колонну, в которую кроме раствора щелочи подают  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Отмечено, что схема прошла опытную отработку процесса и в табл. 3.3 представлены результаты эксперимента по обеззараживанию Москворецкой воды различными реагентами, в том числе  $\text{ClO}_2$ , свидетельствующие о его эффективности. Разработчики технологии предлагают также ее упрощенный вариант за счет исключения стадий переработки отработанного раствора и отходящих газов.

Несмотря на такой недостаток, как образование небольших количеств хлоритов и хлоратов при обработке питьевой воды диоксидом хлора, что, кстати, может быть устранено последующей обработкой активированным углем, специалисты считают (например, [99 - 101]) данный дезинфектант перспективным в технологии питьевой водоподготовки.

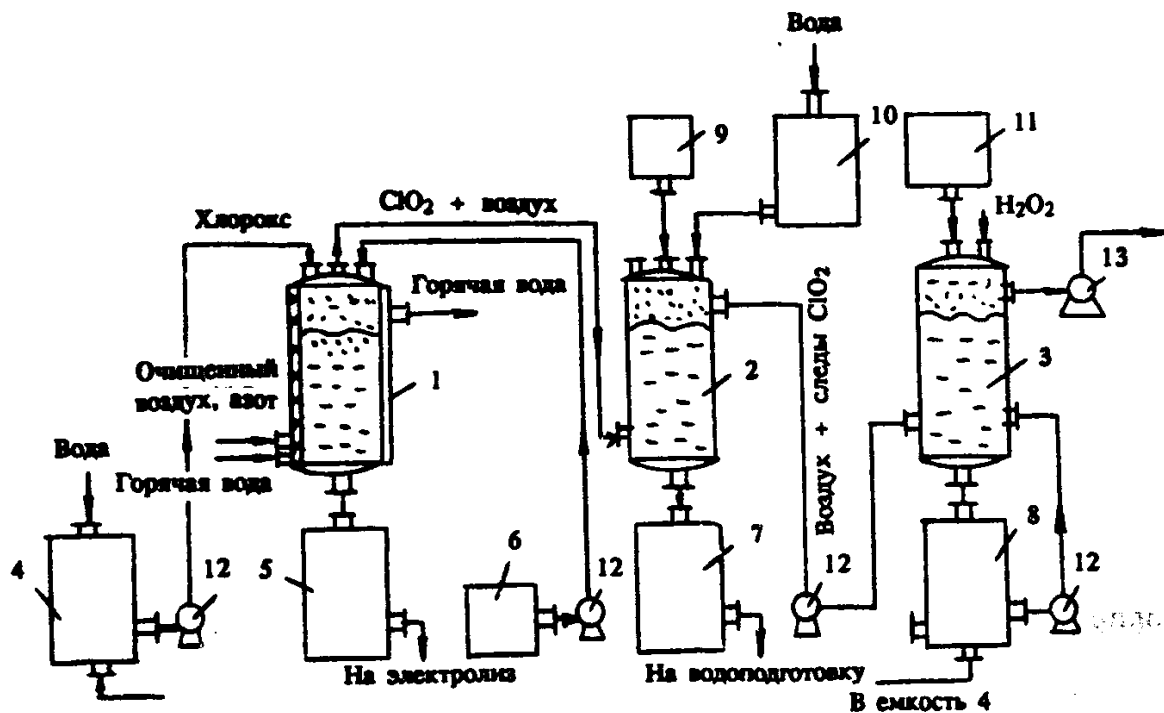


Рис. 3.6. Принципиальная схема опытной установки по получению  $\text{ClO}_2$  из "Хлорокс-ПВ" [90]:

1 - реактор; 2 - абсорбер; 3 - санитарная колонна; 4 - емкость для "Хлорокс-ПВ"; 5 - емкость для отработанного раствора; 6 и 9 - емкости для соляной кислоты; 7 - емкость для раствора  $\text{ClO}_2$ ; 8 - сборник раствора  $\text{NaClO}_2$ ; 10 - емкость для воды; 11 - емкость для  $\text{NaOH}$ ; 12 - насосы; 13 - воздуходувка.

Т а б л и ц а 3.3

Результаты экспериментов по обеззараживанию  
речной воды [90]

Реагент	Содержание остаточного хлора, мг/л	Общее количество бактерий	Коли-индекс	Колифаги
Исходная вода	—	215	12000	1300
Диоксид хлора, мг/л				
1	0,05	45	1	2 (0,5:6)
3	0,50	35	0	
5	1,15	8	0	
7	1,60	6	0	
Гипохлорит натрия, мг/л				
1	0,50	47	0	
3	0,65	46	0	
5	2,05	45	0	
7	3,70	27	0	
Хлор, мг/л				
1	0,40	47	0	11 (3:26)
3	0,55	40	0	
5	1,95	33	0	
7	3,56	10	0	
Исходная вода	—	1000	9600	
Диоксид хлора, мг/л				
1	0,22	200	0	10
3	0,30	100	0	10
5	0,95	100	0	10
7	1,85	100	0	0
Гипохлорит натрия, мг/л				
1	0,33	1000	1	20
3	0,71	800	1	20
5	2,05	800	1	20
7	3,18	700	0	20
Хлор, мг/л				
1	0,10	800	1	10
3	0,57	600	1	10
5	1,45	600	0	10
7	2,26	500	0	10

Нельзя не отметить возможность использования хлораминов в качестве дезинфектантов воды. Несмотря на меньшую по сравнению с другими реагентами бактерицидную активность, основным достоинством хлор-аминирования воды является отсутствие токсичных хлорорганических (в том числе ТГМ) продуктов, образующихся при хлорировании воды, содержащей органические примеси [2, 85].

Хлорамины в дезинфицируемой воде могут либо образовываться при взаимодействии хлора с аммиаком или органическими аминами, содержащимися в исходной воде, либо с добавками аммиака или готовых хлораминов в процессе хлорирования до или после введения хлора в воду. В зависимости от конкретных условий обработки воды в процессе ее хлорирования (что можно рассматривать, как обработку хлораминами) - это один из весьма эффективных методов борьбы с образованием ТГМ в процессе хлорирования воды.

Исследователи предлагают использовать различные варианты хлор-аминов [2] как неорганических [103], так и органических [85]. Так 3-Cl-4,4-диметил-2-оксазолидинон (I), по данным исследований [104], обладает (в концентрациях 1 - 10 общ. Cl/л) достаточной бактерицидностью, убивая все микроорганизмы (кроме *Giardia lamblia* и *Entamoeba invadens*) в экспериментах, в которых он был испытан. Стабильность в воде этого амина и отсутствие образования ТГМ позволяют применять это соединение в качестве дезинфектанта. Экспериментально было показано, что соединение I обеспечивает хотя и замедленную, по сравнению с другими реагентами дезинфекцию воды, зато более долговременную.

Обычно рекомендуют использовать хлорамины в смеси с хлором [2, 104] или диоксидом хлора [78], обеспечивающими быструю начальную дезинфекцию воды с последующим включением в процесс хлораминов, предотвращающих своим долговременным присутствием в воде возникновение новых популяций микроорганизмов. Как отмечено в [2], учитывая физико-химические характеристики хлораминов, особенно удобно использовать их для дезинфекции воды в полевых условиях, в плавательных бассейнах и т. п.

Итак, факты свидетельствуют о том, что по комплексу свойств диоксид хлора и гипохлорит натрия более предпочтительны для дезинфекции воды по сравнению с хлором и другими хлорсодержащими реагентами.

### 3.4. Оборудование

Кратко отметим типы установок, используемых для хлорирования воды, предназначение которых сводится в основном к приготовлению и дозированию растворов, содержащих активный хлор [2, 20]:

I тип установок - с использованием в качестве реагента хлорной извести. Определенное количество реагента в растворном баке смешивают с водой, затем разбавляют полученную массу до концентрации 1 - 2% по активному хлору, отстаивают и дозируют отстоянный раствор в обрабатываемую воду, обеспечивая достаточное перемешивание;

II тип установки - хлораторы\*. Они предназначены для работы с жидким хлором, при этом последовательно проводится испарение хлора, его механическая очистка, дозирование и растворение в воде с образованием хлорной воды, дозируемой в требуемых количествах в обрабатываемую воду. По условиям работы хлораторы подразделяются на стационарные и переносные, по принципу действия - на напорные и наиболее распространенные вакуумные, по характеру работы - на аппараты постоянного и периодического действия;

III тип - установки, работающие с использованием гипохлорита натрия, получаемого на местах потребления путем электролиза растворов поваренной соли. Этот электролитический способ наиболее предпочтителен не только потому, что, согласно технико-экономическим расчетам 1 т активного хлора дешевле, чем то же количество, полученное из хлорной извести и гипохлорита натрия, но и потому, что электролизеры по сравнению с хлораторами проще в эксплуатации, надежнее, не требуют обязательного для других методов хлораторного хозяйства. Однако метод не без недостатков, к которым относятся низкий выход по току ак-

---

\* Комплексное решение проблем безопасности хлоропотребления (технология, проектирование, реконструкция, эксплуатация объектов хлоропотребления, их эксплуатационная и экологическая безопасность, внедрение новых разработок) в России осуществляет отраслевой институт хлорной промышленности - НИИ "Синтез" с КБ, г. Москва - бывший ГосНИИХлорпроект (см. также [28, 31, 94, 98, 105 - 107]).



тивного хлора, значительные энергозатраты и эксплуатационные расходы, неполная автоматизация. Кроме того, для проведения процесса с минимальными затратами большое значение имеет правильный выбор типа анодных материалов, которые должны иметь высокую электропроводность, механическую прочность и легко обрабатываться. Поэтому у нас в стране и за рубежом ведутся работы по совершенствованию технологического и аппаратурного оформления процесса.

### 3.5. Интенсификация обеззараживания воды хлорированием

За многие годы использования хлорирования в практике водоподготовки были предложены различные пути интенсификации этого процесса, заключающиеся в повышении надежности обеззараживания воды минимальным количеством активного хлора [2, 27, 108, 109]. Наряду с совершенствованием оборудования и оптимизацией условий процесса хлорирования предлагаются дополнительные к нему или комбинированные с ним физические и химические методы, которые в определенных условиях применяют как самостоятельные, альтернативные способы очистки и обеззараживания питьевой воды (см. приложение, **табл. 2**).

В соответствии со СНиП 2.04.02.-84 [110] для хлорирования воды используют хлор в концентрации 3 - 5 мг/л (ПДК хлора в воде - 0,3 - 0,5 мг/л). Повышение обеззараживающего действия активного хлора прежде всего может быть достигнуто за счет снижения хлоропоглощаемости обрабатываемой воды максимально возможной очисткой ее от минеральных, органических и биологических примесей с помощью фильтрования, коагуляции и флотации. Выбор методов, рекомендуемых и используемых для очистки воды на основе классификации примесей, предложенной Л.А. Кульским [2] приведен в приложении (**табл. 4 и 5**). Удаление органических примесей из природных вод позволяет одновременно решать другую, весьма серьезную проблему - уменьшения или исключения возможности образования при хлорировании достаточно токсичных галогенсодержащих вторичных загрязнителей питьевой воды.

Использование в данных процессах известных и широко применяемых коагулянтов (сульфатов алюминия, железа, хлорида железа и смесей этих соединений), флокулянтов (коллоидной кремнекислоты, природных и синтетических органических высокомолекулярных препаратов), а также замутнителей - высокодисперсных глинистых минералов (профиллита, вермикулита, бентонита, палыгорскита и др.), хотя и позволяет эффективно удалять, не инактивируя, основную массу микроорганизмов и химических загрязнителей природной воды, гарантировано не обеззараживает ее из-за отсутствия последующего действия. Для инактивации необходимо химическое обеззараживание и наличие остаточного дезинфектанта, который предотвращает повторный рост бактерий и трубопроводных биопленок, а также возможное загрязнение через стыковочные узлы [111 - 113].

Технология подготовки воды любого объема не обходится без использования сорбентов, и из всех известных сорбентов по-прежнему перспективными являются активированные угли, производство которых в настоящее время везде расширяется. Практика совместного применения активированных углей и окислителей для очистки и обеззараживания воды основана на эффекте окислительно-сорбционного взаимодействия, когда уголь как катализатор повышает скорость и глубину окисления различных загрязнителей воды. К тому же наблюдается значительное увеличение срока действия гранулированного угля, что имеет важное практическое значение [30].

Исследования по совершенствованию сорбционной очистки воды направлены на использование синтетических сорбентов на носителях таких, как угли, цеолиты, песок, древесная целлюлоза [112, 114 - 117]. В качестве примера отметим композиционные сорбенты типа "Фежел" (гранулированная целлюлоза, покрытая сорбирующим веществом) и активированный уголь, которые применяются как основа для бытовых фильтров, рекомендуемых [115] для очистки питьевой воды от вредных и опасных органических и неорганических, в том числе радиоактивных загрязнителей.

Интенсификация процесса хлорирования питьевой воды достигается при использовании таких приемов, как снижение pH обрабатываемой воды и энергичное перемешивание, способствующее раздроблению микробных ассоциатов [118]. Последнее достигается также пропусканием воды через сетку с размером ячеек 40×40 мкм ([27] и ссылки оттуда).

Другие способы интенсификации обеззараживания воды хлорированием разделяются на физические и химические. К **физическим** способам относятся: дополнительное использование электрического поля различного вида и частоты, ультразвука, УФ-, электронного и гамма-облучения.

Наложение **электрического поля** (постоянного, переменного: низко- и высокочастотного, импульсного) на хлорируемую воду позволяет не только значительно снизить дозу применяемых дезинфицирующих хлор-содержащих реагентов, но и достигать высокого (почти 100%-го) бактерицидного эффекта воздействия [119]. Как показали исследования [2, 27], при дополнительном к дезинфектанту воздействии на микробные клетки электрического поля повышается проницаемость цитоплазматической клеточной мембраны и наблюдается синергический эффект комплексного действия электрического поля и хлорсодержащего реагента, что позволяет при дозах хлора, не превышающих предельно допустимые в воде, сокращать время ее обеззараживания.

**Ультразвуковая обработка** воды одновременно с хлорированием способствует за счет дополнительного действия ультразвука ускоренному разрушению клеток микроорганизмов небактерицидными дозами хлора [2, 20, 27]. Несмотря на явную эффективность, метод в настоящее время находится на уровне лабораторных разработок, хотя и заслуживает, по мнению специалистов [31], дальнейшего изучения.

Технология обеззараживания воды **УФ-облучением** пожалуй наиболее развита по сравнению с другими физическими методами [2, 27, 120, 121]. По сравнению с химической дезинфекцией, в том числе хлорированием, время обезвреживания микроорганизмов, находящихся в обрабатываемой воде, УФ-облучением может быть сокращено до долей секунды [121]. При этом природные, вкусовые и химические свойства воды не изменяются, и воду можно употреблять сразу после облучения. Технологически метод отличается простотой и стабильностью, отсутствием коррозии и нежелательных продуктов в обрабатываемой воде. Экономически метод выгоден меньшими капиталовложениями и затратами при эксплуатации [120, 122 - 124].

**Важным недостатком обеззараживания воды УФ-облучением** является необходимость тщательной очистки воды от коллоидных и взвешенных частиц и отсутствие последствия, связанного с опасностью повторного заражения. Поэтому для предотвращения последующего размножения микрофлоры в питьевой воде рекомендуется комбинировать хлорирование с УФ-облучением, тем более, что различные микроорганизмы имеют разную степень сопротивляемости действию того или другого дезинфектанта [20, 122, 123].

Одни исследователи связывают антимикробное действие УФ-облучения с повреждением и деградацией ДНК-клеток микроорганизмов, другие считают, что гибель бактерий обусловлена фотоингибированием дыхания клеток. В любом случае одновременное использование хлорирования и УФ-облучения значительно ускоряет процесс обеззараживания воды, попутно разлагая окислением оставшиеся в воде после предочистки органические загрязнители. Этот процесс ускоряется в присутствии солей железа, ртути, меди, свинца и цезия ([27] и ссылки оттуда).

Аналогичный эффект ускорения процесса дезинфекции воды хлорированием достигается при дополнительном использовании разнообразных источников **электронного и гамма-излучения** [125]. Полная гибель микроорганизмов без последующей их регенерации достигается даже в сточных водах с помощью радиационно-электрохимического метода [20]. Образующиеся при облучении природных вод кислородсодержащие радикалы, ион-радикалы и озон усиливают окислительный эффект дезинфекции хлорированием, а возникающий синергический эффект совместного действия позволяет снизить дозу хлорсодержащих дезинфектантов в несколько раз [27, 126].

**Химические методы** интенсификации хлорирования предусматривают использование дополнительных реагентов, усиливающих эффект обеззараживания хлором или хлорсодержащими соединениями.

Так, известно бактерицидное действие брома, иода, уступающее, однако, по эффективности хлору [127]. В то же время при сочетании хлорирования с иодированием, или введением в качестве дополнительного дезинфектанта органических соединений брома или межгалогидных соединений на широком спектре микроорганизмов было показано, что суммарная антимикробная активность используемых галогидных соединений превосходит действие отдельных галогенов в той же концентрации [108, 128].

Аналогичные данные получены при совместном действии на микроорганизмы в обрабатываемой воде гипохлоритом натрия и такими окислителями, как озон, пероксид водорода, перманганат калия. При дополнительном использовании озона отмечена не только полная дезинфекция питьевой воды, но и отсутствие в ней после обеззараживания хлорированием тригалометанов [129]. Меньший по сравнению с озоном, но все-таки значительный эффект обеззараживания природных вод хлорированием может быть достигнут при дополнительном использовании пероксида водорода или перманганата калия [130].

Исследованиями было показано также, что действие хлора усиливается в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов переменной валентности (особенно меди и серебра), катализирующих процесс обеззараживания воды хлорированием [108]. Показано [131], что интенсификация процесса, основанная на синергизме действия гипохлорита натрия с ионами меди и серебра, позволяет получать надежный антимикробный эффект при допустимых для питьевого водоснабжения концентрациях дезинфектантов с одновременным консервированием питьевой воды, обусловленной пролонгирующим действием ионов металлов. Полученные данные положены в основу создания установок для обеззараживания и консервирования воды, используемых в системе водо-снабжения автономных объектов.

## Глава 4. ОЗОНИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В последние годы все больше исследователей разрабатывают новые технологические процессы, обеспечивающие получение питьевой воды, отвечающей необходимым санитарным нормам. Одним из методов, позволяющих повысить степень очистки воды, является озонирование.

Озон впервые был применен для дезинфекции воды в конце прошлого века во Франции. В России первая озонаторная установка была пущена в 1911 г. в Петербурге. В США и Канаде использование озона стало играть заметную роль только в последние годы: количество озонаторных установок с 1977 до 1984 г. в США увеличилось с 5 до 20, в Канаде - с 23 до 50 [132]. Наибольшее количество озонаторных установок построено в Швейцарии - 24 на 1 млн населения, в то время как в России всего 0,02 на 1 млн населения [133].

Интерес к озонированию воды возрос после осознания, что при ее хлорировании образуются заметные количества хлоруглеводородов, вредных для здоровья.

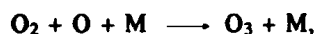
В настоящее время еще нет окончательно экономически и технически обоснованных технологий использования озона в процессах водоочистки, но исследования показали, что озон обладает высоким бактерицидным и вирулицидным действием, высокой степенью окисления органических веществ различных классов, эффективно реагирует с канцерогенными веществами, быстро окисляет железо и марганец, позволяет снизить цветность воды, улучшает вкус и запах воды, способствует повышению в ней кислорода [134, 135].

**Озон (O<sub>3</sub>)** - аллотропная модификация кислорода, при нормальных условиях бесцветный газ с резким запахом, температура кипения -128°C. В жидком и твердом состоянии озон окрашен в черно-фиолетовый цвет, растворы имеют слабую голубую окраску. Во многих областях спектра он имеет интенсивные полосы поглощения, что используется в исследованиях [136, 137].

Озон нестабилен и легко распадается, особенно при нагревании (Ерасп. = 104 кДж/моль), ядовит (ПДК = 0,1 мг/м<sup>3</sup>) и взрывоопасен. Однако его всегда используют в разбавленных газовых смесях, а газовые смеси, содержащие менее 15% (об.) озона, не взрывоопасны [138].

Разбавленные газовые смеси озона нестабильны и содержание озона в них постепенно уменьшается, еще быстрее он разрушается в водных растворах, что, по-видимому, обусловлено его реакциями с примесями и ионом гидроксила, так как скорость распада очень чувствительна к содержанию примесей и рН.

В природе озон образуется из кислорода при электрических разрядах (молнии) или под действием УФ-радиации при 242 нм (стратосферный озоновый слой):

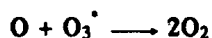
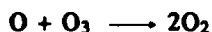
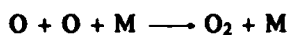


где М - третий партнер, например, N<sub>2</sub>.

Ключевым промежуточным продуктом является атомарный кислородный радикал. Технически кислородный радикал может быть получен при электрическом разряде в кислородсодержащем газе, с помощью ультрафиолетового облучения воздуха или кислорода и при электролизе воды на высоковольтном аноде [139].

Для диссоциации молекулы O<sub>2</sub> необходима энергия 6 и 8,4 эВ. Максимальная эффективность генерации O<sub>3</sub> может быть достигнута, когда каждый О-атом идет на образование

озона. Расчеты показали, что это возможно только при очень слабых микроразрядах [140]. При сильных микроразрядах происходит еще ряд реакций:



$O_3^*$  - возбужденная молекула озона, которая является первоначальным продуктом реакции.

Процесс диссоциации кислорода очень быстрый, по сравнению с процессом формирования озона. Наиболее высокая эффективность образования озона достигается при очень низких температурах.

При генерации озона из воздуха система становится еще более сложной. Если при разряде в кислороде в процессе участвуют 16 различных частиц, то в воздухе - 30 реакционных частиц (основное состояние, возбужденное состояние, заряженные частицы) [141]. Кроме озона образуются различные оксиды азота: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O.

При электролизе воды происходят следующие процессы:



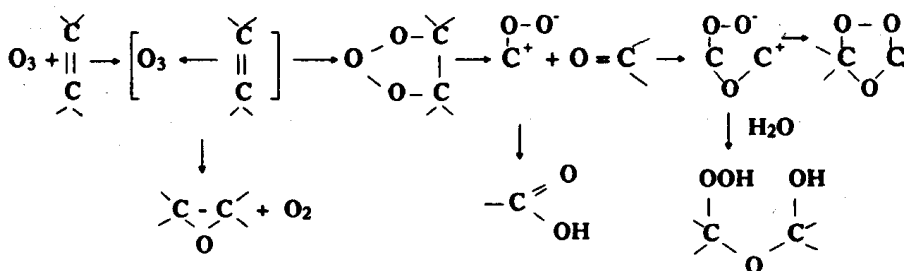
Озон имеет очень высокое сродство к электрону (1,9 эВ), обуславливающее его свойства сильного окислителя, что используется для очистки питьевой воды от вредных примесей.

#### 4.1. Взаимодействие озона с примесями воды, токсичность вторичных загрязнителей

Озон способен в мягких условиях реагировать со многими органическими, элементоорганическими и неорганическими соединениями. Термодинамически эти реакции могут идти до полного окисления, т.е. до образования воды, оксида углерода и высших оксидов других элементов. Препятствием для полного окисления являются малые скорости реакций на конечных стадиях [135].

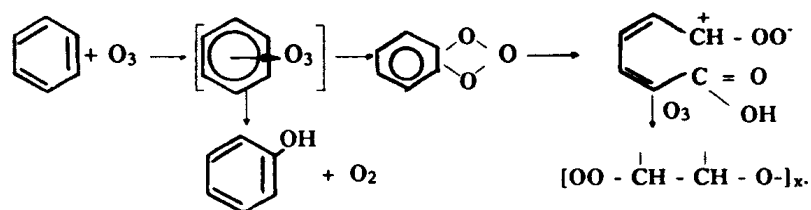
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал озона в кислой среде - 2,07 В, продукта взаимодействия озона с водой гидроксил-радикала - 2,8 В [129, 139], что является основной причиной активности озона по отношению к различного рода загрязнениям воды, включая микроорган-измы. Химизм многих из этих процессов изучен достаточно подробно [129, 132, 135, 136, 142 - 151].

С непредельными соединениями озон реагирует очень быстро [135, 136]. Константы скорости в зависимости от природы заместителей при двойной связи колеблются в интервале  $10^6 - 10^2 \text{ л·рмоль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ . Стехиометрия 1:1 обычно выполняется хорошо. Механизм реакции достаточно сложен:

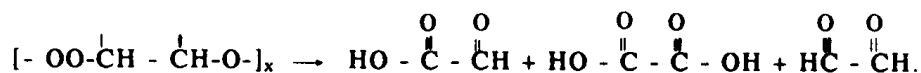


Первой стадией реакции является образование неустойчивого р-комплекса, который можно наблюдать при низких температурах. Он быстро перегруппировывается в 1,2-триоксолан, который распадается на два фрагмента: биполярный ион (карбонилоксил) и карбонил [152]; далее они реагируют друг с другом, водой или изомеризируются, образуя сложный набор кислородсодержащих соединений.

Механизм реакции озона с ароматическими углеводородами схож с механизмом взаимодействия с непредельными соединениями [153]:



Дальнейшим превращениям продукты реакции подвергаются гораздо легче, чем исходный бензол:



Скорости реакций озона с ароматическими соединениями заметно меньше, чем с алифатическими, что связано с необходимостью дополнительных затрат энергии на нарушение ароматичности.

Производные бензола, содержащие дезактивирующие группы такие, как -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub>, -Cl, реагируют с озоном крайне медленно, как и алифатические спирты, кетоны, сложные эфиры, углеводы, мочевины.

Озонирование ароматических соединений протекает с расщеплением ароматического кольца и образованием производных муконовой кислоты, превращением во фрагменты с 2 - 4 атомами. Последние окисляются до карбонильных и карбоксильных соединений с 1 - 3 атомами углерода.

Реакции озона с СН-связями насыщенных углеводородов протекают относительно медленно, механизм их является дискуссионным. Стабильные промежуточные продукты при озонировании - спирты, кетоны, карбоновые кислоты, которые окисляются с большей скоростью, чем исходные углеводороды. Реакционная способность алифатических соединений увеличивается с удлинением углеродной цепи [154].

Изучение констант прямых реакций озона с органическими загрязнителями воды при различных рН позволяет сделать следующие выводы:

1. Насыщенные алкилгруппы, присутствующие в алканах (например, гексан), не реагируют.

2. Олефиновые соединения (такие, как олеиновая кислота или стирол) реагируют в течение секунд, однако, если атом водорода в α-положении к С=С связи замещен атомом хлора, соединения становятся инертными. Поэтому перхлорэтилены не могут быть окислены с помощью прямой реакции озонирования за разумное время.

3. Бензол реагирует в течение нескольких дней. В то же время полиароматические углеводороды, являющиеся канцерогенами, - в течение секунд.

4. Фенолы окисляются за секунды. Фенолят-ион реагирует в 10<sup>6</sup> быстрее.

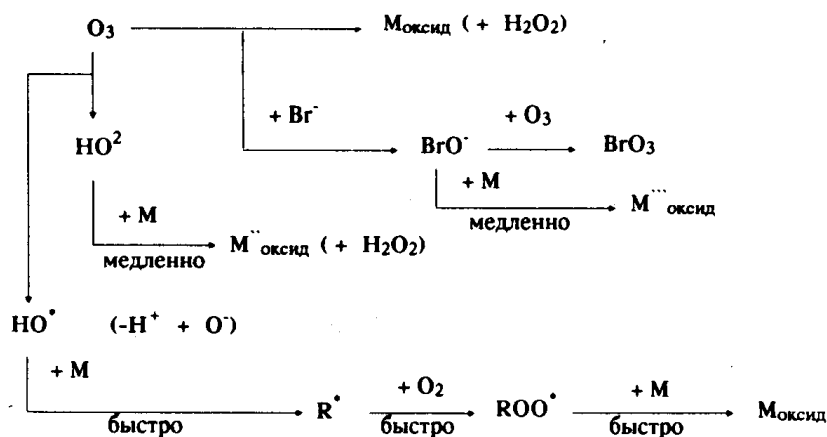
5. Продуктами окисления при расщеплении системы ароматических колец являются глиоксалат-, малеинат-, ацетат- и формиат-ионы. Из них только формиат-ионы легко вступают в последующие реакции, остальные аккумулируются в воде и требуют других способов окисления.

6. Прямые реакции озонирования высокоселективны, они не применимы для окисления алканов, бензола, хлорированных органических соединений, однако имеют большое значение для разложения таких высокотоксичных примесей, как полициклические ароматические углеводороды, фенольные соединения, свободные (не протонированные) амины, сульфиды.

7. Продукты реакции - различные альдегиды, кетоны, кислоты и даже полимеры. Кинетика реакции хорошо изучена, но окончательные продукты, образующиеся из различных субстратов, известны пока приблизительно [154].

В воде часто присутствуют примеси аммиака, аминокислот, солей аммония. Озон легко и быстро взаимодействует с этими соединениями с образованием гидроксиламинов, нитросоединений, нитронов, нитроксильных радикалов [135].

Изучение реакций озона в воде имеет большое значение. В обзоре [154] приведена общая схема процессов, происходящих при обработке воды озоном:



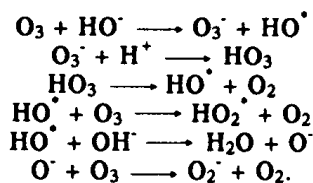
Это прямые реакции с растворенными соединениями (M), их разложение до вторичных окислителей, таких как высокорективные радикалы  $\text{OH}^*$  и  $\text{HO}_2^*$ ; образование дополнительных вторичных окислителей из озона, реагирующих с другими примесями, например, образование  $\text{HOBr}$ , когда озон окисляет бромид-ионы, последовательные реакции этих вторичных окислителей с растворенными загрязнителями воды. Большую роль играют реакции с участием промежуточных соединений таких, как пероксид водорода, чрезвычайно активной частицы гидроксил-радикала. Обычно радикальные реакции характеризуются высокими скоростями, но и для органических веществ, медленно реагирующих с озоном, характерен радикальный механизм.

Главную роль в этих процессах играет гидроксил-радикал - чрезвычайно сильный окислитель, окисляющий органические соединения путем отрыва атома водорода:



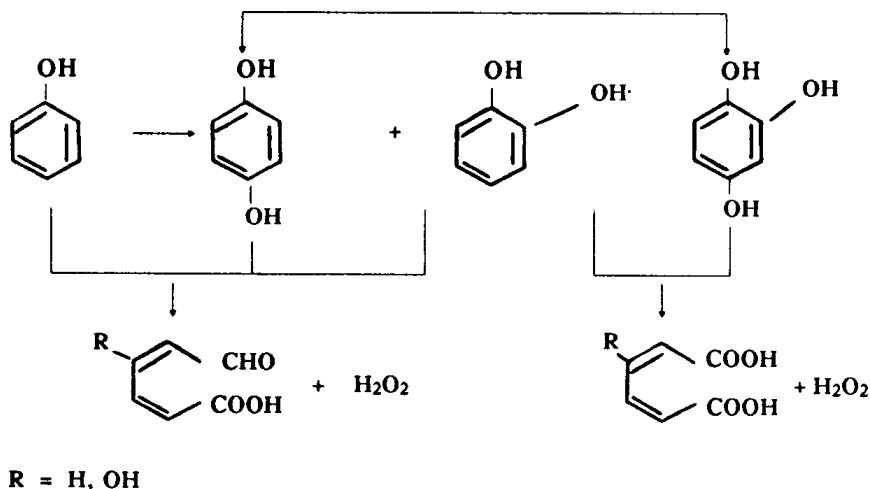
В результате образуются органические радикалы, инициирующие цепные реакции окисления [129]. Продукты этих реакций малоизучены.

Константы скоростей реакций 25 потенциальных загрязнителей природных вод исследованы в работе [155]. Взаимодействие озона с гидроксил-радикалом хорошо изучено:

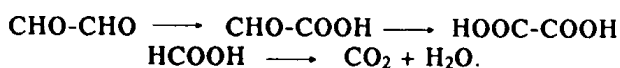


Этот процесс играет негативную роль, так как ведет к непродуктивной потере озона.

Большое значение имеет изучение механизма окисления фенола, одного из приоритетных загрязнителей воды [156]:



Образовавшиеся вторичные загрязнители - непредельные альдегиды и кислоты придают воде неприятный запах, поглощают растворенный кислород. Озон взаимодействует с этими соединениями, превращая альдегиды в кислоты, а кислоты окисляются далее вплоть до полного разрушения скелета:



Подобные реакции протекают при окислении гуминовых и фульвокислот, загрязняющих природные воды.

Серусодержащие примеси (синтетические моющие средства, серо-водород, диоксид серы, роданиды) в воде составляют значительную долю в спектре загрязняющих веществ. Все эти соединения окисляются озоном. Наиболее активно взаимодействуют с озоном те, у которых в молекуле имеется двойная связь C=S. Однако эти процессы еще недостаточно изучены [135].

Наряду с окислением органических примесей при озонировании воды происходит окисление ионов металлов низких степеней окисления, находящихся в свободном состоянии или связанных в комплексы, при этом образуются нерастворимые соединения, выпадающие в осадок.

Окисление примесей при обработке воды озоном не исчерпывает всего спектра его действия. Подавляя рост бактерий, вирусов, водорослей и других гидробионтов, озон действует как дезинфектант.

Примеси, находящиеся в воде в динамическом равновесии, образуют эмульсии, которые стабилизируются поверхностно-активными веществами, попадающими в воду. Озон как флокулянт нарушает эти равновесия, способствует расслоению эмульсий и выпадению примесей в осадок.

Несмотря на большой опыт применения озона в Европе и растущему интересу к нему как альтернативному окислителю и дезинфектанту, существует еще множество нерешенных вопросов, возникающих при внедрении озонирования для подготовки питьевой воды. Наиболее серьезная проблема - это образование побочных продуктов озонирования и их возможное воздействие на здоровье человека.

При озонировании воды образуется ряд карбонильных соединений, содержание которых в воде нормируется: формальдегид (ПДК 0,05 мг/л), бензальдегид (ПДК 0,003 мг/л), ацетальдегид (ПДК 0,2 мг/л) [157].



Токсикологические исследования безопасности озонирования воды начали интенсивно развиваться только в 80-е гг. Это объясняется трудностями в разработке методологии таких исследований, так как необходимо оценить токсичность очень большого количества органических примесей, число которых перевалило уже за несколько тысяч, учесть взаимное их влияние в различных сочетаниях, влияние среды и множество других факторов.

Существует два подхода к исследованию токсичности питьевой воды, полученной в результате различных методов обработки. Один подход заключается в обнаружении, идентификации и изучении побочных продуктов в биологических тестах. Второй - в испытании проб воды со всем комплексом примесей до и после обработки. Оба пути имеют свои достоинства и недостатки.

В первом подходе исследователи сталкиваются с трудностями при выделении побочных продуктов обработки воды. Во втором - трудности в том, что результаты применимы только к конкретным исследуемым образцам воды, так как состав побочных продуктов окисления зависит от первоначального состава примесей, рН среды, концентрации окислителя и времени контакта [129].

Тем не менее в токсикологических исследованиях выявляется мутагенная и канцерогенная активность примесей воды. В работе [158] дана оценка потенциала генотоксичности продуктов озонирования в питьевой воде. Изучены такие продукты озонирования, как формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, фурфурол, глиоксаль, акролеин, бензальдегид, ионон, ацетофенон, антрахинон, гидрохинон, щавелевая кислота. Генотоксичность обнаружена у формальдегида, глиоксаля, фурфурола, акролеина, иона [159].

Токсичность обработанной воды выявляют различными тестами с использованием бактерий, лабораторных животных, молекулярно-структурными исследованиями [160 - 162].

Анализ результатов токсикологических исследований позволяет заключить, что обработка озоном может устранять мутагенную активность исходной воды, не влияя на это свойство, несколько повышать активность, но она остается ниже, чем при хлорировании этих же образцов. Что касается токсичности таких возможных продуктов озонирования как пероксидов, эпоксидов и ненасыщенных альдегидов, то их присутствие в воде не доказано, так как эти соединения подвержены биodeградации и быстро разлагаются при прохождении через распределительную сеть [129].

Наряду с токсикологическими, проводятся гигиенические исследования безопасности эксплуатации озонаторов [163]. При этом необходимо учитывать производительность установки по озону, степень превышения ПДК озона и оксидов азота в воздухе рабочей зоны, миграцию веществ в воздух из материала корпуса озонатора, неблагоприятные физические факторы: шум, вибрацию, излучения и др.

#### **4.2. Озонирование в технологии водоподготовки**

В связи с возрастающими потребностями в чистой питьевой воде процесс озонирования занимает все большее место в технологических схемах водоподготовки.

Озонирование воды применяют как альтернативный метод ее очистки взамен традиционного хлорирования, в сочетании с хлором, перекисью водорода и другими окислителями, вместе с УФ-облучением, обработкой ультразвуком, фильтрацией с использованием песка, активированного угля, ионообменных смол.

Наиболее традиционным является использование озона в конце технологической схемы. Для эффективного обеззараживания при этом необходимо создать концентрацию озона 0,4 - 1 мг/л и поддерживать ее в течение 4 мин. С открытием флокулирующего эффекта озон стали использовать для предварительной обработки воды с целью перевода растворенных веществ в коллоидную форму с последующим осаждением на фильтрах.

Многофункциональность озона используется на водопроводных станциях, главным образом в Германии и Франции, где применяют двух- или трехстадийную обработку озоном.

Блок-схема такого процесса [139, 164] выглядит примерно так:



Предварительное озонирование предпочтительнее, чем хлорирование, так как озон служит как осаждающее средство и флокулянт, он осаждаёт тяжёлые металлы и разлагает значительную часть органических примесей, и позволяет избежать образования токсичных хлоруглеводородов. Типичная концентрация озона на этой стадии обработки воды  $0,4 \text{ г/м}^3$  и экспозиция 5 мин. Последующая адсорбция на активированном угле хорошо удаляет окисленную органику. Для заключительной дезинфекции воды достаточно использовать низкие дозы озона менее  $0,1 \text{ мг/л}$ , так как озон чрезвычайно сильное дезинфицирующее средство.

**Промышленные установки озонирования воды** обычно состоят из генераторов озона и узлов смешения озоновоздушной смеси с обрабатываемой водой.

В качестве генераторов озона используются устройства с барьерным электрическим разрядом и электролитические озонаторы [139, 164, 165].

Промышленные озонаторы выпускают различных типов: небольшой производительности - 40 - 500 г/ч для малых водоочистительных установок, более высокой производительности от 1 до 30 кг озона в час. Работают эти озонаторы на промышленной частоте 50 Гц и на повышенных частотах - 650 - 4000 Гц [166]. Такое разнообразие обуславливает конструктивные различия в габаритах, эксплуатационных и технико-экономических показателях. Озонаторное оборудование отличается высокой энергоёмкостью, кроме того узким местом процесса является аппаратное оформление узла смешения озона с водой из-за большой разницы в удельных массах и высокого поверхностного натяжения воды. В связи с этим, необходимы новые более экономичные и эффективные инженерные решения, попытки таких

решений предпринимаются авторами большого количества публикаций, которые появились в последнее время [167 - 194].

Авторы указанных работ предлагают различные конструкции генераторов озона, синтезирующих его из кислорода и воздуха.

В качестве материалов для диэлектрических барьеров в генераторах озона предлагают использовать кварц, стекло, стекломали, металлы с эмалевым покрытием.

Обосновываются преимущества высокочастотных генераторов над низкочастотными: использование высокочастотных генераторов позволяет уменьшить их габариты, соответственно снизить расход металла и уменьшить требуемые производственные площади [194].

В большинстве предлагаемых конструкций генераторов озона разрядные элементы выполнены в виде цилиндрических коаксиально расположенных электродов [186, 189, 190]. Конструкции различных дозирующих устройств для подачи озона в воду описаны в работах [174, 176, 187, 188, 190, 191]. Эффективность очистки воды озоном увеличивается, когда в технологическую схему включены различные фильтры, особенно хорошо себя зарекомендовали фильтры с гранулированным активированным углем [133, 169, 175, 177 - 179].

Мировой опыт озонирования в технологических схемах водоподготовки и исследования показали, что озон обладает высоким бактерицидным действием, глубоко окисляет многие органические вещества, в том числе, пестициды, фенолы, полициклические ароматические углеводороды, быстро окисляет железо и марганец, снижает цветность воды, улучшает вкус и запах.

Стадия озонирования может быть легко включена в существующие технологические схемы водоподготовки, не требует дорогостоящего химического сырья и является экологически чистой.

Многофункциональность озона (дезинфектант, окислитель и другие функции) используется на ряде водопроводных станций, главным образом во Франции и Германии [129, 195, 196]. Вместе с тем, озонирование не лишено недостатков. Главным из них является нестабильность озона в водопроводной сети, при pH 7,6 и 20°C он разлагается менее, чем за 1 час [197]. Поэтому обычно требуется дополнительная дезинфекция воды, так как в воде начинается повторный рост микроорганизмов. Дополнительная дезинфекция осуществляется обычно хлорированием. Только при небольшой протяженности водопроводной сети и при низких температурах можно обойтись без дополнительной дезинфекции.

Озонаторное оборудование является чрезвычайно энергоемким, а это создает проблемы для повсеместного внедрения озонирования на территории России.

При разработке оптимальных технологических процессов с использованием различных методов водоподготовки необходимо учитывать конкретный состав примесей в природных водах данной местности, энергообеспеченность и целый ряд других факторов.

## ГЛАВА 5. ФТОРИРОВАНИЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Для нашей страны фторирование питьевой воды - актуальная проблема, так как концентрация фтора в используемых для питья водных источниках, как правило, ниже предельно допустимой. Вода открытых водоемов (рек, ручьев, ключей, озер) содержит менее 0,5 мг/л фтора. Лишь в двух крупных регионах (Подмосковном - Тверская, Московская и Рязанская области и Уральском - Свердловская и Челябинская области) подземные воды содержат повышенное количество фтора - до 4,4 мг/л [198].

Эти данные способствовали разработке и посильному внедрению программы фторизации в России (и в странах СНГ). Однако отсутствие современного технологического оборудования не позволило охватить к настоящему времени все население страны фторированной питьевой водой. Сейчас оправданность этой программы специалистам представляется спорной. Почему? Ведь, с одной стороны, определенные статистические данные, а также возможность с помощью фторированной воды уменьшить заболеваемость населения кариесом зубов свидетельствуют о необходимости широкого внедрения и распространения данного мероприятия. Но, с другой стороны, как показывают исследования, с учетом других источников фтор, поступающий в организм с питьевой водой, может оказаться избыточным и стать причиной серьезных заболеваний. Кроме того фторирование питьевой воды оказывает негативное экологическое воздействие на объекты окружающей среды, ибо основное количество внесенных в процессе водоподготовки фторсодержащих реагентов со стоками попадает в природные водоемы, а данных по долговременному действию повышенных количеств фтора на флору и фауну пока недостаточно.

### 5.1. Фтор в природе

Фтор будучи довольно распространенным элементом (содержание его в земной коре составляет  $6,5 \cdot 10^{-2}$  вес. % [199]), в свободном состоянии в природе практически не обнаруживается. Обладая наибольшей из всех элементов электроотрицательностью и реакционной способностью, он легко соединяется при обычной или повышенной температуре почти со всеми элементами.

В природе фтор обычно находится в виде соединений, главным образом с кальцием и алюминием. Наиболее широко распространенным и основным промышленным источником фтора является плавиковый шпат - флюорит  $\text{CaF}_2$  (содержание фтора 48,7%). Крупные месторождения его находятся в России (Забайкалье, Ненецкий автономный округ и др.), Таджикистане, Казахстане, США, Мексике и других странах. Другие природные минералы: относительно редкий криолит  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  (содержание фтора 545 г/кг) и фторапатит  $[\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  - компонент рудных фосфатов (содержание фтора 38 г/кг), не являются важным промышленным источником фтора. Но, так как эти минералы - сырье для алюминиевой промышленности, производства фосфорной кислоты и удобрений, они в то же время - источники фторидов, загрязняющих объекты окружающей среды [65, 199 - 201].

**Содержание фторидов** в минеральных почвах составляет 0,2 - 0,3 г/кг, в органических - ниже, а в почвах, образовавшихся из фторсодержащих минералов, может достигать 38 г/кг [200]. С учетом внесенных в почвы фторсодержащих фосфорных удобрений, пестицидов, а также вследствие осаждения содержащихся в атмосферном воздухе фторсодержащих частиц на землю дополнительно в верхние слои почвы вносится от 0,005 до 0,028 г/кг фтора в год.

При этом следует отметить, что почвы прочно фиксируют фтор, поэтому выщелачивание его, как и поглощение сельскохозяйственными культурами происходит очень медленно.

**В природных водах** наличие фтора обусловлено легкой растворимостью некоторых фторсодержащих соединений, при этом концентрация фторид-ионов в зависимости от гидрогеохимических и физико-химических условий колеблется от 0,01 до 50 - 100 мг/л [200, 202].

Обычно подземные воды (артезианские, колодезные) богаче фторид-ионами, что связано с такими факторами, как геологические, химические и физические характеристики района водоснабжения, консистенции почвы, пористости пород, pH, температуры, комплексобразующего действия других элементов и глубины источников. Наибольшее содержание фторидов (выше 25 мг/л) установлено в подземных водах Индии, Кении, Южной Америки. В количестве выше 1,5 мг/л фторид-ионы определяются в 67 - 97,5% подземных источников Белоруссии, 68 - 80% - России и во многих источниках Молдавии. Менее 0,5 мг/л содержится фторидов в 60 - 67% подземных источников Украины.

Обычно в поверхностных водах, менее подверженных влиянию фтор-содержащих пород, концентрация фторид-ионов составляет 0,01 - 0,3 мг/л, в открытых водоемах Азербайджана - 3,6, а в некоторых водоемах Казахстана - 11 мг/л [202]. Данные о содержании фторидов в природных водах и питьевой воде во многих районах мира имеются в [Fluorides and human health - Geneva, WHO, 1970. - Monograph Series No 59. - P. 364].

**Фториды в атмосферном воздухе** в газообразном виде или в форме частиц имеют как естественное, так и антропогенное происхождение. Естественные источники фторидов - это вулканическая деятельность, пыль выветриваемых пород и почв, капли морской воды. Антропогенные - прежде всего алюминиевая промышленность (до 10% и более всех выбросов фторидов), сталеплавильные заводы, предприятия по производству суперфосфата и керамики, электростанции, работающие на каменном угле (отдельные виды углей содержат до 30 г/кг фтора), кирпичные, стекольные и нефтеочистительные предприятия. В воздухе таких промышленных предприятий определяют до 1 мг/ м<sup>3</sup> фторидов. В воздухе различных населенных пунктов США, Европы, как показали исследования [200], концентрации фторидов составили от 0,02 до 2 мкг/ м<sup>3</sup>.

Источниками **фтора в пищевых продуктах** являются в основном почва и вода. Так, в овощах (капуста, салат, петрушка и др.) определяют от 1 до 7 мг фтора на 1 кг сырой массы. Наиболее высокие концентрации фтора содержатся в листьях чая, откуда при заваривании в настой элюируется от 40 до 90% фтора (в настое чая определяют до 2,8 мг/л фтора). Среди животных продуктов с более высоким содержанием фтора выделяются моллюски, рыба и рыбные продукты (от 0,1 до 2 мг/кг). Мясо (говядина, свинина) содержат до 2 мг/кг. Следует отметить, что обработка продуктов фторированной питьевой водой несколько повышает содержание в них фтора [198, 200, 201].

**Общее количество фтора**, потребляемое взрослым человеком в сутки, зависит от содержания его в пищевых продуктах, питьевой воде, атмосферном воздухе. При этом в определенных случаях должны быть учтены различные факторы. Так, при профессиональном воздействии, когда содержание фторидов в воздухе производственного помещения составляет 1 - 2 мг/ м<sup>3</sup>, суточное количество ингалированных фторидов может достигать 10 - 25 мг.

Климат обуславливает различное потребление питьевой воды, в этом случае важное значение приобретает содержание в ней фторидов.

В **табл. 5.1** показано влияние концентрации фтора в питьевой воде на общее суточное поступление его в организм взрослого человека (при незначительном содержании фтора в атмосферном воздухе и среднем поступлении его с пищевыми продуктами в количестве 1 мг/сутки).

Экспериментальное исследование фторнагрузки организма человека на модели определенного биогеохимического района Украины при среднем естественном содержании фтора в воде 4 мг/л представлено в **табл. 5.2**.

Таблица 5.1

Влияние различных концентраций фтора в питьевой воде на общее суточное поступление его в организм взрослого человека [65]

Концентрации фтора в питьевой воде, мг/л	Поступление с водой (2 л/сутки)	Общее поступление, мг	Поступление с водой, %
0,5	1	2	50
1,0	2	3	66,6
1,5	3	4	75

\* Поступление фтора с пищевыми продуктами в среднем 1 мг/сутки; с воздухом - 0.

Таблица 5.2

Суммарное поступление фтора в организм различных категорий населения с пищевыми продуктами и водой в Донбассе (4-й биогеохимический район Украины), мкг [203]

Категория населения	Содержание фтора		Общее поступление фтора с пищевыми продуктами и водой
	В суточных наборах продуктов	В питьевой воде (вода, чай, кофе, супы и т.п.)	
Дети (4 - 6 лет)	900	400	1300
Студенты:			
девушки	1070	800	1870
юноши	1250	880	2130
Текстильщики	1090	800	1890
Коксохимики:			
женщины	940	800	1740
мужчины	1470	1200	2670
Шахтеры	1840	2130	3970
Рабочие горячих цехов	1550	2790	4340

Дополнительное количество фтора человек получает из фторированной зубной пасты (или порошка), зубных эликсиров, жевательной резинки или лекарственных средств. За одну процедуру чистки зубов фторированной зубной пастой может происходить поглощение 50 мкг фтора, а при полоскании зубным эликсиром - до 2 мг. В отдельных случаях суточное количество поступающего в организм фтора увеличивается за счет приема фторсодержащих лекарственных препаратов [201].

Данные табл. 5.2 целесообразно сравнить с нормами потребления фтора. Эти нормы различны у многих исследователей, занимающихся данной проблемой (см. [203] и ссылки оттуда). По мнению авторов указанной работы, наиболее совершенными и достаточно полно учитывающими границы биологического действия фтора в зависимости от возраста являются нормы потребления фтора, принятые в США в 1989 г. (Food and Nutrition Board, National Academy of Sciences, - National Research Council Recommended Dietary Allowances, Revised, 1989). В табл. 5.3 приведены безопасные уровни суммарного суточного потребления фтора (положительно оцененные комиссией Минздрава СССР по пересмотру физиологических норм питания населения).

Рассмотрим роль фтора в функционирующем организме.

Безопасные уровни суммарного суточного потребления фтора [65]

Категории населения	Возраст, годы	Фтор, мг
Грудные дети	0 - 0,5	0,1 - 0,5
Дети и подростки	0,5 - 1,0	0,2 - 1,0
	1 - 3	0,5 - 1,5
	4 - 6	1,0 - 2,5
	7 - 10	1,5 - 2,5
	11 и далее	1,5 - 2,5
Взрослые	—	1,5 - 4,0

## 5.2. Роль фтора в жизнедеятельности организма \*

Фтор, поступая в организм человека в виде солей, в зависимости от их растворимости, может полностью (с питьевой водой) или частично (с пищевыми продуктами) поглощаться в желудочно-кишечном тракте, распределяясь с кровью по всему организму. До 50% поглощенного фтора распределяется локализованно преимущественно в костном скелете и зубах. Остальной фтор в составе солей, а также постепенно высвобождающийся из костей, выводится из организма в основном почками с мочой, через желудочно-кишечный тракт с фекалиями (около 10%, в среднем 0,2 мг/сутки) и отчасти с потом (несколько процентов). Выявлено, что в растущем организме фтор в костной ткани откладывается в значительно большем количестве, чем в зрелом, а выводится - наоборот. Другим кумулятивным органом является аорта, где фтор накапливается в форме соединений с кальцием, особенно при выраженном атеросклерозе - кальцинозе аорты.

Временное накопление фтора в костях обусловлено особым средством фтора к кальцинированным тканям. Установлено, что фторид-ионы поглощаются костной тканью за счет замещения гидроксильных ионов в костном апатите, проникая в его кристаллы посредством ионного обмена и рекристаллизации.



Образующийся фторапатит менее растворим в кислотной среде (например, в полости рта), а потому более устойчив к процессу разрушения. Таким образом, определена важная роль фтора, заключающаяся в уменьшении костной резорбции. Не менее важна роль фтора в минерализации и образовании новой кости, ибо доказано, что в отсутствие фтора кристаллы гидроксиапатита не возникают.

Количество присутствующих в костях фторидов зависит от ряда факторов, возраст (вплоть до 55 лет количество фтора в костях и зубах увеличивается), пол, тип кости (губчатая кость содержит больше фтора, чем компактная), характера отдельных ее частей (биологически активные поверхности поглощают больше фтора). Возрастной диапазон содержания фтора в костях составляет 100 - 9700 мг/кг, в зубах - 90 - 16000 мг/кг. Содержание фтора в различных слоях эмали зубов также неодинаково, наиболее высокое - в поверхностных (толщиной до 100 мкм), постепенно оно снижается до постоянного уровня в более глубоких слоях.

Фтор может высвобождаться из костей, о чем свидетельствует появление его в моче после прекращения воздействия фторидов. Полагают, что этот процесс может быть быстрым (недели) - ионный процесс, протекающий в гидратной оболочке, и длительным (со средним

\* [198, 200, 202] и ссылки оттуда.

полупериодом 8 лет) - вследствие резорбции костей. Деминерализация и реминерализация с участием иона фтора постоянно протекает на поверхности зубов.

Биогенная роль фтора определяется образованием комплексных соединений с кальцием, магнием и другими элементами - активаторами ферментных систем; он участвует в витаминном обмене; в связи с большей по сравнению с иодом химической активностью, фтор может быть конкурентом иода в синтезе гормонов щитовидной железы и таким образом влиять на ее функцию. По своему воздействию на организм человека фтор отличается от других следовых элементов тем, что может продуцировать как полезные, так и вредные физиологические эффекты.

Исследования показали, что фторид-ион является ингибитором для ферментов, он выключает фермент посредством изменения взаимодействия активных функциональных групп с помощью слабых водородных связей. Возможно такое возмущение сети водородных связей нарушает инициирование и проведение нервных импульсов. Некоторые ученые считают взаимодействие фтора с ферментами основным механизмом физиологического действия фтора, результатом которого могут быть серьезные изменения в организме при условии постоянного ненормированного воздействия на него фторид-ионов. Другие утверждают, что результаты взаимодействия фторид-ионов и ферментов в организме достаточно быстро устраняются после прекращения воздействия фторидов. Следует отметить, что в основном данные взаимодействия фторид-ионов с ферментами - результаты лабораторных исследований *in vitro*.

Напомним, что интерес к фтору начал возникать с 1931 г., когда отечественные и зарубежные исследователи независимо друг от друга установили связь между количеством потребляемого с водой фтора, содержанием его в природных водоемах и распространением таких заболеваний, как кариес и флюороз.

После фундаментальных исследований И.Г. Лукомского [204] и многих других ученых [198, 200, 202, 204 - 208] считается твердо установленным тот факт, что дефицит фтора в окружающей среде (в воде ниже 0,1 - 0,2 мг/л) и в организме (гипофлюороз) сопровождается резким усилением кариеса зубов. Но при содержании фтора в питьевой воде выше 5 мг/л, по мнению А.О. Войнера и Р.Д. Габовича [205, 206], становится 100%-й пораженность населения флюорозом - гиперфторирование организма. Наиболее чувствительны к интоксикации фтором дети, особенно в том возрасте, когда усиливается рост и формирование костного скелета и зубов. Флюороз зубов - это крапчатость на их поверхности с изменяющейся по степени осложнения окраской от белой до зеленоватой, коричневой и даже черной. Участки с резко выраженными изменениями поверхности зубов могут, кроме того, характеризоваться отдельными или сливными углублениями. Флюороз скелета - тяжелое заболевание, вызванное накоплением больших количеств фтора в костях. Развивается оно постепенно в несколько стадий, причем на первых двух больные не чувствуют симптомов болезни, хотя в организме уже имеются изменения. Первые симптомы флюороза - боль в суставах и костях, ломота в конечностях, слабость мышц, хроническая слабость, желудочно-кишечные расстройства, уменьшение аппетита. Рентген выявляет изменения в костях таза и в позвоночнике, кости имеют выраженную пятнистую структуру. Далее боли в суставах становятся постоянными и некоторые связки начинают подвергаться кальцинозу. В длинных костях могут иметь место симптомы остеопороза, в костях конечностей - появляться острые шпоры, особенно в коленном, локтевом суставах, на поверхности большой берцовой кости. В случае прогрессирующего заболевания развивается уродующий флюороз, когда конечности становятся слабыми, движение в суставах затруднено, позвонки частично соединяются вместе, уродуя больного. Эксперты считают, что поступление в организм 20 мг фтора ежедневно в течение двух лет уже может вызвать уродующий флюороз костей, а дозы от 2 до 5 мг в день - предклинические и ранние клинические стадии флюороза. Для некоторых районов Индии, Китая, Африки, Японии и Среднего Востока, где естественный уровень фторидов в воде 2 мг/л и более, характерно распространение скелетного флюороза.



Установлено патологическое воздействие избыточного количества фтора на организм, которое обусловлено выбросами алюминиевых производств, когда в производственной атмосфере количество неорганических соединений фтора колеблется для NaF от 0,1 до 19,5 мг/м<sup>3</sup>, CaF<sub>2</sub> - от следов до 24,2 мг/м<sup>3</sup> [209]. Кроме того, при содержании в почве водорастворимого фтора на уровне 10 мг/кг с суточным рационом в организм человека поступает 2 - 3 мг фтора, что считается естественным уровнем поступления данного элемента в организм.

У рабочих и населения, проживающего вблизи таких предприятий, выявлены нарушения обменных процессов в печени вплоть до фтористого гепатита. Это в дополнение к флюорозу и изменениям в сердечно-сосудистой системе, а также слизистых оболочек полости рта, желудочно-кишечного тракта, глаз. Установлено, что под воздействием фтора изменяется функциональное состояние коры надпочечников и системы гипофиз-гонады. Снижение уровня тестостерона в сыворотке крови на фоне повышения содержания фолликулостимулирующего гормона, эпитестостерона, андростендиона и эстрогенов находится в прямой зависимости от длительности стажа работы на алюминиевом производстве и стадии флюороза.

Кроме того, у рабочих выявлено изменение активности ключевых ферментных систем, определяющих гомеостаз. Длительное воздействие фторидов на организм вызывает повышение функциональной активности, а затем и гипертрофию основных клеток паращитовидных желез и С-клеток щитовидной железы. На этом фоне развивается вторичный гиперпаратиреоз, который рассматривают как проявление флюороза.

У рабочих алюминиевых производств развиваются кариес, гингивит, стоматит, пародонтоз, как результат воздействия фтористых соединений и нарушения обмена кальция.

Заслуживает внимания сообщение [210] о том, что на Аляске 26 мая 1992 г. отмечена вспышка желудочно-кишечных нарушений, которая была инициирована, по мнению специалистов, потреблением питьевой воды с повышенным содержанием фтора. С 1989 г. около 135 млн жителей США потребляют питьевую воду, в которую по рекомендациям врачей вводят фтористые соединения до концентрации фтора ~ 0,7 - 1,2 мг/л для предотвращения кариеса зубов. За прошедший до упомянутого выше случая период было отмечено лишь 6 случаев передозировки фтористых соединений. Анализ жалоб 296 человек показал, что они потребляли в течение предыдущих 6 месяцев воду с повышенным (до 6,5 - 20 мг/л) содержанием фтора. Причиной тому было нарушение в работе средств автоматизированной дозировки на станции водоподготовки. Сделан вывод о том, что, не отрицая необходимость введения фтора в питьевую воду, следует очень серьезно следить за надежностью работы средств дозирования, а также установить особый, специальный режим их проверки.

Дополнительно отметим, что на протяжении почти 30 лет проводятся различные эпидемиологические исследования с целью выявления возможной связи между раком и содержанием фтора в воде. В настоящее время считается общепризнанным, что присутствующий в воде фтор не является канцерогеном для человека. После тщательного рассмотрения отвергнуты также предположения о мутагенной и тератогенной активности фтора. Не обнаружено у людей и особой чувствительности к фтору на примере миллионов любителей чая, получающих дополнительные, иногда значительные количества фтора, экстрагируемого в настой из чайных листьев ([201] см. также [208]).

С учетом всего изложенного выше следует, однако, заметить, что, по оценкам специалистов [198, 200 - 202], сущность и механизм действия фтора на организм человека и животных не охарактеризованы однозначно и полностью. Тем не менее на основании клинических и экспериментальных исследований установлено, что концентрация фтора в питьевой воде, равная 1 мг/л, является оптимальной и обладает выраженным профилактическим эффектом против кариеса. Доза в 2,0 мг/л уже приводит к флюорозу. Содержание фтора в питьевой воде, равное 8 мг/л, вызывает флюороз скелета у 10% населения. При употреблении в день 20 - 80 мг фтора в течение двух лет и более неизбежен тяжелый калечащий скелетный флюороз, 50 мг/л - изменения структуры и функции щитовидной железы; 100 мг/л - задержка роста,

более 125 мг/л фтора в питьевой воде способствует структурно-функциональным изменениям в почках. Во всех работах по изучению интоксикации фтором отмечаются основные моменты - доза и время воздействия.

### 5.3. "За" и "против" фторирования питьевой воды

Результаты многолетних исследований влияния эндемического фтора в питьевой воде на здоровье населения побудили соответствующие правительственные службы ряда стран принять решение о фторировании питьевой воды до уровня 1 мг/л в регионах с недостатком этого элемента в воде. Однако нельзя игнорировать мнения противников данного решения.

Рассмотрим аргументы сторонников и противников фторирования питьевой воды.

Сторонники, в их числе Национальный институт исследования зубов (National Institute of Dental Research - NIDR) США утверждают, что с началом фторирования питьевой воды в 1945 г. было отмечено резкое снижение заболеваемости зубов, а среднее число разрушенных, отсутствующих и запломбированных в расчете на одного школьника США уменьшилось с семи до трех. Результаты исследований Американской зубной ассоциации (American Dental Association - ADA) показали, что использование фторированной до 1 мг/л питьевой воды уменьшило разрушение зубов на 40 - 65%. Это подтверждено также исследованиями последних лет автора обзора [202].

Таким образом, в США фторирование питьевой воды почти полностью одобрено медицинской и стоматологической ассоциациями, считающими данное мероприятие одним из дешевых, эффективных, безопасных, простых и доступных средств профилактики кариеса зубов. В США уже в 1984 г. фторированную воду получало 61% населения, а профилактическая программа улучшения состояния зубов у населения предусматривает обеспечение всех школьников фторированной водой, причем в тех районах, где нет водопровода, должна быть предусмотрена специальная система водоснабжения [211].

Многолетние наблюдения использования фторированной питьевой воды в нашей стране (в Москве и Московской области, Норильске, Архангельске и других местах) также показали, что там, где содержание фтора в воде было менее 0,3 мг/л, распространенность кариеса достигла 90 - 100%. Фторирование питьевой воды не только снижало распространение кариеса постоянных зубов до 25%, но и резко сокращало рецидивы кариеса под пломбами, удляняя таким образом срок их службы [211].

Подобные исследования, проведенные во многих странах мира (Англии, Германии, Чехословакии, Бразилии и др.), подтверждают кариес-профилактический эффект фторированной питьевой воды не только у детей, но и у взрослых при непрерывном поддержании оптимальной концентрации фтора во всей системе водоснабжения [202].

Сторонники фторирования питьевой воды настаивают также на том, что это мероприятие уменьшает возникновение и выраженность остеопороза (снижение плотности костей у пожилых людей за счет дополнительного к лечебному количеству фтора из питьевой воды. Это, однако, не было подтверждено 20-летними исследованиями в Финляндии [200]. Отметим, ВОЗ считает, что полезный эффект использования фторированной питьевой воды в отношении остеопороза вероятен, но необходимо уточнение диапазона эффективных доз [200].

Противники фторирования воды подчеркивают, что данное мероприятие может иметь негативные последствия - вероятность гиперфторирования, когда общее количество поступающего в организм фтора окажется превышенным за счет фтора из других источников (гигиенических средств, загрязненного атмосферного воздуха, пищевых продуктов). Следствие гиперфторирования организма - флюороз зубов (крапинки на зубах), скелета, болезни почек, гиперчувствительность, ферментативные эффекты и другие патологии [198, 202]. К избытку фтора особенно чувствительны дети, когда происходит формирование зубов, и поступающий фторид-ион участвует в минерализации эмалевой матрицы.

Противники фторирования оспаривают также данные снижения кариеса зубов на 50 - 60% за счет потребления фторированной питьевой воды, считая, что эффект от фторирования либо невелик, либо совсем отсутствует. В обзоре [202] приведены данные о том, что в нефторированных регионах (Канады, США, Швеции, Японии), где количество природного фтора в питьевой воде составляло от 0,2 до 0,4 мг/л, отмечена наименьшая интенсивность распада зубов. Несомненно в данных исследованиях необходимо учитывать использование населением фторированных гигиенических средств (зубной пасты, эликсиров, таблеток, жевательной резинки). Пример - результаты повторного обследования в 1985 г. состояния зубов у 13 - 15-летних подростков в шт. Иллинойс, где естественная концентрация фтора в воде составляет 1 мг/л. Сотрудники NIDR отметили, что с 1980 по 1985 гг. при неизменном содержании фтора в питьевой воде площадь зубов, пораженная флюорозом, увеличилась на 18%, тогда как в 30-е гг. флюороз в данном регионе был редким явлением [202].

Для противников фторирования питьевой воды аргументом является тот факт, что некоторые специалисты NIDR, оценивая экономический эффект фторирования воды нашли его преувеличенным. Сравнение затрат населения на стоматологов в нефторированных районах оказалось меньшим, чем во фторированных [202].

**Какова ситуация с фторированием воды в настоящее время?** По данным 1988 г. [202], искусственно фторированную воду получала лишь часть населения развитых стран: в США - 50%, Канаде - 50, Австралии - 66, Новой Зеландии - 66, (бывш.) Чехословакии - 20, (бывш.) СССР - 15, (бывш.) ГДР - 9, Польше и Швейцарии - по 4, Англии - 9 и Финляндии - 1,5%.

Несомненно, рекомендации по фторированию питьевой воды более эффективны для муниципальных служб там, где содержание фтора в природных водоисточниках ниже оптимально принятого уровня, тем более, что убедительным (по публикациям) является определенный кариеспрофилактический эффект, наблюдаемый во многих странах на протяжении многих лет. Однако в последние годы все сильнее слышен голос оппозиционеров данного мероприятия, с мнением которых в прежние времена попросту не считались, как следует из специального сообщения [212]. В нем, в частности, сказано о том, что когда была одобрена различными ассоциациями политика искусственного фторирования питьевой воды, да и позднее, научные журналы не принимали к публикации материалы с критикой или сомнениями о пользе данного мероприятия.

Например, в 1974 г. редактором журнала "AMA's Archives of Environmental Health" была отклонена публикация об энзимных изменениях у обезьян, получавших специально для питья фторированную воду. В 1980 г. токсикологом Brian Denenti был представлен в департамент здравоохранения (Virginia Department of Health) исчерпывающий доклад "Фтор и питьевая вода", где автор высказал соображения о возможном риске для здоровья искусственно фторируемой питьевой воды. В дальнейшем этот доклад исчез из библиотеки департамента, а на запросы о нем следовал ответ о подготовке взамен утерянного нового доклада по данной теме.

Даже целевая группа ВОЗ, готовившая в 1985 г. к публикации материал по фтору и фторидам, по свидетельству профессора экологической медицины Phillipe Grandjean Датского университета (Odense University), отклонила материалы, бросающие тень на успехи фторирования питьевой воды. По данным эколога из EPA - автора сообщения [212], в 1985 г. научная оценка Агентством риска для здоровья фторирования воды "упустила 90% литературы по изучению мутагенности, большая часть которой утверждает, что фториды - мутагены". Приведены и многие другие подобные примеры. Подчеркивая, что жизненная сила и поиск истины в науке - открытое обсуждение всех фактов и доказательств, а научные журналы - вены и артерии науки, автор сообщения [212] считает, что долговременные запреты на публикации оппозиционных материалов, по-видимому, связаны с выработанной единой по-

литикой, а также сохранением репутации ассоциаций и организаций, ответственных за внедрение и распространение фторирования в водоподготовке.

Показательным примером является изменение политики в отношении фторирования на Украине, которое можно проследить по публикациям [203, 213 - 216]. В 1973 г. появилось сообщение о высокой обрабатываемости населения г. Ворошиловграда за стоматологической помощью по поводу кариеса зубов [213]. Было принято решение об анализе питьевой воды в районе, полностью обеспечиваемом природной водой. Анализ показал содержание фтора - 0,21 - 0,26 мг/л с незначительными сезонными колебаниями. В связи с дефицитом фтора в питьевой воде и учетом известных к тому времени данных об эффективности фторирования для предупреждения кариеса, горсанэпидемстанцией была разработана документация на строительство фтораторной установки. К 1989 г. фторированной питьевой водой на Украине снабжалось 56 крупных городов, 86 поселков городского типа, т. е. около 15 млн человек [214, 215]. Сбой в технологии водоподготовки был нанесен аварией на ЧАЭС в мае 1986 г., когда был прекращен забор воды из Днепра, и 80% населения стало получать смешанную, т.е. разбавленную воду, а остальные - либо обогащенную фтором до заданных концентраций, либо совсем нефторированную [215].

Наконец, в 1990 г. появляется заметка по поводу предыдущих публикаций и о проводимом на Украине мероприятии [216], в котором Н.Н. Беляев поднимает вопрос об обоснованности целесообразности фторирования питьевой воды, "подкрепленной глубокими научными исследованиями санитарно-гигиенического характера". Он отмечает, что при фторировании в широких масштабах происходит загрязнение фтором и его соединениями водных бассейнов (за 15 лет в водоемы Украины сброшено около 10 тыс. т фтора), что не может не оказывать негативного влияния на экологию. "Не наступило ли время по-иному взглянуть на проблему профилактики кариеса зубов?" - обращается автор заметки к медикам, гигиенистам и техническим специалистам.

С ним согласны специалисты из Донецкого мединститута, отметившие [203], что с учетом имеющейся всесторонней информации при оценке фторнагрузки на организм человека в плане профилактики дентального кариеса целесообразно руководствоваться безопасными уровнями суммарного суточного потребления фтора [217], а не показателем содержания фтора в воде [218]. Должны учитываться все источники поступления фтора в организм: пищевые продукты, вода, воздух, что отражено в рекомендации Минздраву СССР Международным симпозиумом, прошедшим под эгидой ВОЗ 16 - 21 июля 1991 г. "пересмотреть показателя для фторирования питьевой воды".

В качестве подкрепляющего это положение примера авторы [203] приводят данные о том, что несмотря на многолетнее фторирование распространенность и интенсивность кариеса продолжают оставаться высокими. В связи с этим они делают вывод о том, что "во всех районах, где отсутствует выраженный профилактический эффект фторирования питьевой воды и, учитывая неблагоприятное действие при длительном ее употреблении целесообразно прекратить фторирование на хозяйственно-питьевых водопроводах, а силы и средства сосредоточить на проведении индивидуально-групповой профилактики кариеса на основе выявления наиболее кариесогенных факторов в каждом районе". Учитывая экономическую и экологическую стороны проблемы, признано целесообразным фторирование питьевой воды лишь в эндемичных районах дентального кариеса с очень низким содержанием фтора в питьевой воде и пищевых продуктах.

Отрицательные последствия программы флюоризации, включающей централизованное фторирование питьевой воды, а также применение фторсодержащих медикаментов, продуктов питания и зубной пасты, обсуждалось и на 15-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии в Минске в 1993 г. [219]. Отмечено, что полезное включение фтора в эмаль зубов на 7 - 8 порядков меньше его общего количества, вводимого в водопроводную сеть. В условиях техногенного загрязнения содержание фтора в пищевых продуктах может в несколько раз превышать ПДК. С учетом этих факторов предложена методика краткосрочного

профилактического лечения предрасположенности к кариесу медицинскими препаратами, что позволяет оградить людей, не нуждающихся в активной профилактике, от избыточного потребления фтора.

Пример избыточного потребления фтора за счет повышенного его содержания в пищевых продуктах, почве, воздухе и особенно искусственно фторированной воде, представлен в [220]. Расчеты показали, что в обследуемом районе (Донецко-Луганском) употребление фторированной воды увеличивает в среднем на 70% общее поступление фтора в организм, превышая верхнюю границу безопасной дозы у детей школьного возраста. Вывод - необходимо прекратить централизованное фторирование питьевой воды и перейти к индивидуально-групповой профилактике кариеса. К такому же выводу пришли специалисты в Восточной Германии [221], которые планировали отказаться от фторирования воды после объединения с ФРГ.

В Англии, по данным [222], водопроводные компании, учитывая рекомендации Национальной ассоциации чистой воды, считающей искусственное фторирование причиной флюороза и остеопороза, решили проводить данное мероприятие только с согласия населения, обеспечивая надежный контроль фтора в питьевой воде. В то же время, как сообщает автор [223], в Северо-Западном регионе Англии от 75 до 95% населения против фторирования воды. Будучи солидарным с этим, Совет данного региона настаивает на том, что фторирование воды - это экологическая проблема, так как неизвестно долгосрочное влияние повышения содержания фтора в воде рек, озер и морей на флору и фауну, а кроме того в средствах для фторирования содержатся примеси тяжелых металлов и другие токсичные вещества, влияющие на качество питьевой воды, что недопустимо в свете ужесточения стандартов в ЕС.

В районах нашей страны, где природное содержание фтора в водо-точниках ниже гигиенически обоснованных нормативов ГОСТ 2161-84 "Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения" [224] в соответствии с ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством" [225], принято предельно допустимое содержание фтора в питьевой воде для I и II климатических районов не выше 1,5 мг/л; III - 1,2; IV - 0,7 мг/л. Постановлением Совета Министров РСФСР от 24.11.1981 г. N 624 "О мерах по развитию и улучшению стоматологической помощи населению РСФСР" было предписано соответствующим министерствам и органам местной власти в Коми и Удмуртской АССР, Волгоградской, Ивановской, Иркутской, Новосибирской и Ростовской областях ускорить строительство и ввод в эксплуатацию установок по фторированию питьевой воды. Однако, как отмечает А.И. Роговец [226], меры по выполнению постановления не были приняты. В 1991 г. из 13 фтораторных установок действовало 9 (Мурманск, Кировск, Мончегорск, Москва, Петрозаводск, Архангельск, Кострома, Омск, Чебоксары). Предусмотрено было построить еще 33, сооружено 20. Главные причины сложившегося положения - неудовлетворительное обеспечение водопроводных станций фторсодержащими реагентами требуемого качества, отсутствие автоматической аппаратуры для дозирования реагента и контроля концентрации фтора в питьевой воде.

Таким образом, пионером фторирования питьевой воды были США, где на протяжении уже нескольких десятилетий население в большинстве крупных городов обеспечено такой водой. В работе [202] указан процент населения ряда развитых стран, получавших в начале 90-х гг. фторированную питьевую воду (см. стр. 75).

Учитывая постоянную, усилившуюся за последние годы полемику по данному вопросу, ситуация вряд ли изменилась в сторону увеличения.

## 5.4. Корректирование содержания фтора в питьевой воде

Различное содержание фтора в природных водах разных регионов мира обусловило необходимость его корректирования до нормируемых пределов. Это, как было упомянуто выше, связано с тем, что фтор является микроэлементом, для которого характерен относительно резкий переход от физиологически полезных концентраций до вызывающих токсикоз. Содержание фтора в воде, его санитарная оценка и метод корректирования объединены в **табл. 5.4.**

В мире принят региональный принцип нормирования фтора в питьевой воде, когда его оптимальная концентрация определяется максимальной дневной (13 ч) температурой воздуха, так как от этого зависит количество потребляемой человеком воды (**табл. 5.5**).

Т а б л и ц а 5.4

Классификация качества воды по содержанию фтора [227]

Концентрация фтора, мг/л	Санитарная оценка содержания фтора в воде	Вызываемые заболевания зубов		Профилактические мероприятия
		кариес	флюороз	
До 0,3	Очень низкое	В 3-4 раза чаще, чем при оптимальной концентрации	В слабой форме у 1-3% жителей	Фторирование воды
0,3 - 0,7	Низкое	В 1-3 раза чаще, чем при оптимальной концентрации	В слабой форме у 3-5% жителей	То же
0,7 - 1,1	Оптимальное	Минимальное поражение	В слабой форме не более, чем у 3-10% жителей	—
1,1 - 1,5	Повышенное	То же	У 10-20% жителей	—
1,5 - 2	Выше предельно допустимого	Несколько выше, чем при оптимальной концентрации	У 30-40% жителей	Дефторирование воды
2 - 6	Высокое	То же	У 30-100% жителей. Встречаются тяжелые формы	То же
6 - 15	Очень высокое	Значительно выше, чем при оптимальной концентрации	У 80-100% жителей. Превалируют тяжелые формы	—

Как видно из табл. 5.5, оптимальная концентрация фтора в питьевой воде 0,7 - 1,2 мг/л. Более низкие концентрации принимаются при фторировании в южных районах и летом, когда увеличивается индивидуальное потребление воды, более высокие - в северных районах в зимний период.

В соответствии с темой данного обзора рассмотрим методы корректирования содержания фтора в питьевой воде, но более подробно ее фторирование.

### 5.4.1. Фторирование (реагенты, установки)

В соответствии с ГОСТ 2874-82 [225] необходимость фторирования на водопроводных станциях в каждом конкретном случае устанавливается органами санитарно-эпидемиологи-

Т а б л и ц а 5.5

Зависимость нормируемого содержания фтора в питьевой воде от дневной температуры воздуха, мг/л [227]

Температура воздуха, °С	Оптимальная концентрация	Допустимые пределы
10 - 12	1,2	0,9 - 1,7
12 - 14,6	1,1	0,8 - 1,5
14,6 - 17,7	1,0	0,8 - 1,3
17,7 - 21,4	0,9	0,7 - 1,2
21,4 - 26,2	0,8	0,7 - 1,0
26,2 - 32,5	0,7	0,6 - 0,8

ческой службы. Основными показателями при этом являются концентрация фтора в питьевой воде менее 0,3 - 0,5 мг/л и пораженность кариесом зубов свыше 25 - 30% населения (см. также [224]).

**Реагенты**, используемые для фторирования воды, должны удовлетворять ряду гигиенических и технико-экономических требований. В их числе: противокариесное действие, наименьшая потенциальная токсичность при передозировке, достаточно высокая растворимость в интервале 0 - 25°С, без побочных влияний на процесс водоподготовки, минимальные коррозионные свойства, отсутствие дополнительных примесей в виде тяжелых металлов и других, безопасность в работе, доступность и экономичность.

В перечень реагентов, которые могут быть использованы для фторирования, входят фториды натрия и кальция, кремнефториды натрия, аммония, магния, фтористоводородная и кремнефтористая кислоты, фторсульфат алюминия (флюораль) и др. [2, 25, 221, 227]. Из них СНиП 2.04.02 - 84 [228] рекомендованы кремнефториды натрия и аммония, фторид натрия и кремнефтористоводородная кислота (**табл. 5.6**).

Наряду с основными показателями реагентов стоит отметить их достоинства и недостатки, влияющие на выбор соединения для конкретных действий (**табл. 5.7**).

Выбор реагента зависит от конкретных условий, так как практически нет реагента, превосходящего другие по всем показателям.

Т а б л и ц а 5.6

## Основные реагенты для фторирования [2]

Показатель	Кремнефторид натрия, сорт		Фторид натрия, сорт		Кремнефторид аммония, сорт		Кремнефтористо-водородная кислота
	Высший	I	I	II	I	II	
Внешний вид			Порошок бе-лого цвета		Белые кристаллы		Бесцветная жидкость
Молекулярная масса	188,5		42,0		178,14		144,08
pH насыщенного раствора	3,5 - 4,0		7,0		3,5		1,2 (1% р-р)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,7		2,8		2,01		—
Содержание чистого продукта в техническом, %	98	95	97	80	92	86,5	14

Т а б л и ц а 5.7

## Достоинства и недостатки реагентов [2]

Реагент	Достоинства	Недостатки
Кремнефторид натрия Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ; ГОСТ 87-77	Негигроскопичен; доступнее и дешевле других реагентов, это побочный продукт производства суперфосфата; более высокое содержание основного вещества (до 98%)	Плохая растворимость в воде, уменьшающаяся с понижением температуры; pH раствора ров 3,0 - 4,0
Фторид натрия NaF; ГОСТ 2871-75	Негигроскопичен; высокое содержание основного вещества (до 97%) в техническом продукте (до 80%); относительно хорошо растворим в воде (42 г/л при 25°C); pH 1-2% растворов 7,5-8,5	В концентрированных растворах жесткой воды выпадают малорастворимые соли и осадки (CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> ), засоряющие емкости и трубы коммунаций
Кремнефторид аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Достаточно высокая растворимость (187,5 г/л при 25°C), в 20 раз выше, чем Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ; низкая стоимость (ниже NaF)	Высокая слеживаемость
Фторид-дифторид аммония NH <sub>4</sub> F·HF (73%) + NH <sub>4</sub> F (19%)	Высокая растворимость (826 г/л при 20°C); отсутствие запыленности воздушной среды, улучшение условий труда; отсутствует выпадение осадков и коррозия черных металлов; стоимость ниже NaF	Высокая гигроскопичность и слеживаемость; поэтому необходимы дополнительные стадии сушки и дробления комьев
Кремнефтористая кислота H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Низкая стоимость, так как это побочный продукт производства фторсодержащих солей	Низкое содержание основного вещества (3-8%); едкая, дымящаяся жидкость; требует особых режимов работы и техники безопасности; при разбавлении водой выпадает осадок



Дозу фторсодержащего реагента определяют по формуле [221, 228]:

$$D_{\text{ф}} = 10^4 (T_{\text{ф}} A_{\text{ф}} - \Phi) / K_{\text{ф}} C_{\text{ф}}$$

где  $T_{\text{ф}}$  - коэффициент, зависящий от места ввода фтора в обрабатываемую воду: при вводе фтора после очистных сооружений принимается равным 1; перед контактными осветлителями или фильтрами - 1,1;

$A_{\text{ф}}$  - содержание фтора в обработанной воде, мг/л (принимается равным 0,7 - 1,2 г/м<sup>3</sup>; оптимальная концентрация фтора в средней полосе России для зимнего периода - 1, для летнего - 0,8);

$K_{\text{ф}}$  - содержание фтора в чистом реагенте (принимается для кремне-фторида натрия 60%, фторида натрия - 45, кремнефторида аммония - 64, кремнефтористой кислоты - 79%);

$C_{\text{ф}}$  - содержание чистого реагента в техническом продукте, %.

**Ввод фторсодержащих реагентов** предусматривают, как правило, в чистую воду перед ее обеззараживанием, ибо хлорирование воды не удаляет фторидов [228].

**Выбор схемы фторирования** определяется производительностью водо-проводной станции, свойствами используемого фторсодержащего реагента и экономическими соображениями [2].

Основными элементами в технологии фторирования являются фтораторные установки и средства контроля.

**Фтораторные установки** малой или большой производительности классифицируют на установки сатураторного типа и растворные баки (растворно-расходные баки).

**Установки сатураторного типа** с мокрым дозированием реагента используют для приготовления насыщенного раствора из малорастворимого порошкообразного кремнефторида натрия (рис. 5.1).

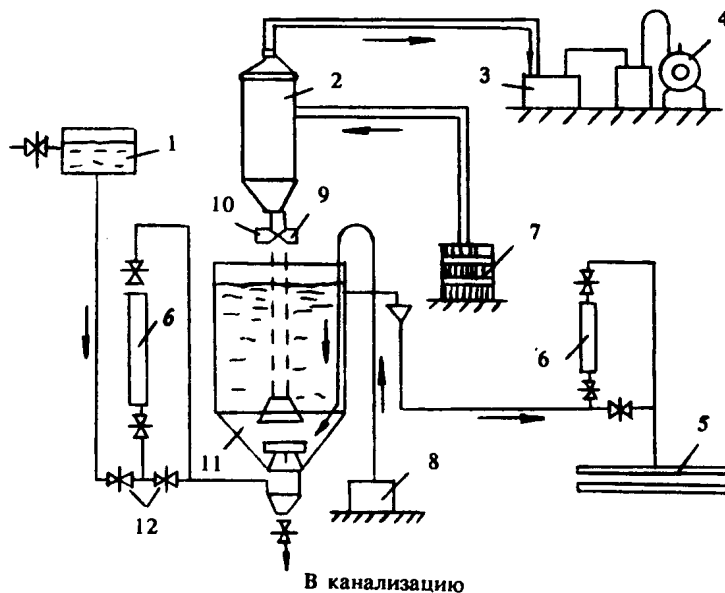


Рис. 5.1. Схема фторирования воды кремнефторидом натрия [2]:

1 - бакоч постоянного уровня; 2 - вакуум-бункер; 3 - фильтр; 4 - вакуум-насос; 5 - ввод раствора фторреагента; 6 - ротаметр; 7 - тары с реагентом; 8 - компрессор; 9 - штурвал для регулирования загрузки реагента; 10 - секторный питатель; 11 - сатуратор; 12 - регулирующий вентиль.

В основу работы установки положен принцип объемного вытеснения раствора. Реагент ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) с помощью вакуумной системы (вакуум-бункер, насос, фильтр, трубопроводы) подается через вакуум-бункер и секторный питатель в сатуратор для приготовления насыщен-

ного раствора. Подаваемая через регулирующий вентиль в нижнюю часть сатуратора вода проходит через слой реагента (для полного растворения реагента предусмотрен барботаж с помощью компрессора) и вытесняет образовавшийся, близкий к насыщению реагентный раствор. Для стабилизации расхода реагента вода в сатуратор поступает через бачок постоянного уровня. Регулирующий вентиль автоматически поддерживает количество подающейся в сатуратор воды. Отвод определенного количества контролируемого ротаметром насыщенного раствора из сатуратора к месту дозирования проводится через систему перфорированных труб.

Схема автоматической дозировки насыщенного раствора фторреагента включает чувствительный датчик расхода воды или прибор, определяющий концентрацию фтора во фторированной воде, систему сигнализации изменения количества подаваемого реагента и дозатор. Так как фторирование воды требует высокой точности дозирования реагента (+ 5%), для его подачи непригодны краны и насадки. Для дозирования реагента в жидком виде используют насосы-дозаторы мембранного и поршневого типа.

Сатураторные установки обычно компактны, используют их часто для станций с производительностью до 50 тыс. м<sup>3</sup>/сутки.

**Фтораторные установки с растворными баками (рис. 5.2)** более универсальны и работают на любом фторсодержащем реагенте. Принцип работы такой установки - подготовка раствора определенной концентрации по фтору и подача его через расходный бак и автомат-дозатор в магистральный трубопровод для смешения с обрабатываемой водой.

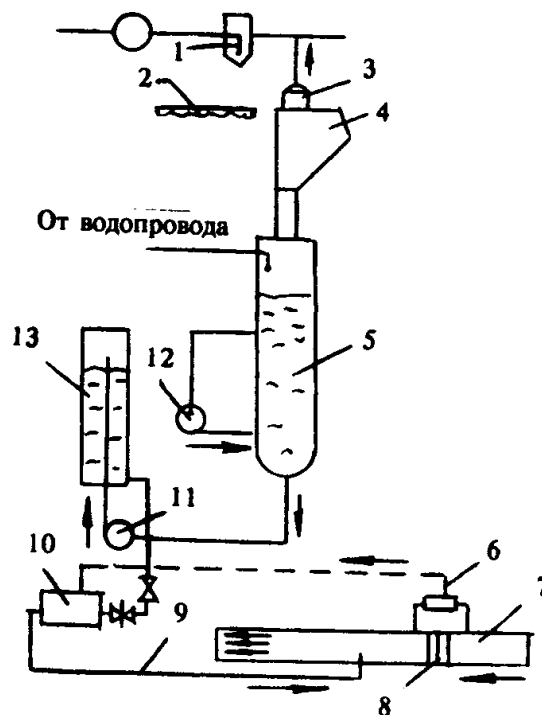


Рис. 5.2. Схема фтораторной установки с растворными баками [2]:

1 - циклон; 2 - конвейер; 3 - зонт вытяжной вентиляции; 4 - питающий бункер; 5 - растворный бак; 6 - регистратор; 7 - магистральный трубопровод; 8 - измерительная диафрагма; 9 - трубопровод подачи готового раствора; 10 - насос-дозатор; 11 - центробежный насос; 12 - циркуляционный насос; 13 - расходный бак.

Во фтораторных установках с растворно-расходными баками, последние оборудованы мешалками, системами для подачи воздуха или гидравлического перемешивания рас-

творов и дозировочных устройств, с помощью которых готовый раствор с определенным содержанием фтора подают в резервуар чистой воды.

При использовании в качестве реагента кремнефтористоводородной кислоты концентрацию ее доводят до расчетной в баках-хранилищах и затем с помощью насосов-дозаторов используют пропорционально расходу обрабатываемой воды.

Достаточно компактные фтораторные установки сатураторного типа, позволяющие обеспечивать дозирование без средств автоматизации, были внедрены главным образом в бывшем СССР (Украина, Россия, Прибалтика). Наиболее крупная универсальная установка с растворными баками действовала в Восточной Германии. Установки с использованием фторсодержащих кислот работают в США.

Постоянный и строгий контроль фторсодержащих установок крайне важен (см. [210]). Контролю должны подвергаться фторсодержащие реагенты (содержание чистого продукта, влажность, примеси) и точность дозирования реагента (по концентрации и расходу реагента и концентрации фторид-ионов в воде).

Текущий санитарный контроль за фторированием включает также строгий контроль за хранением и расходом фторсодержащих реагентов, а также за соблюдением всех мер по технике безопасности при работе с данными веществами. Содержание фторирующих реагентов в воздухе производственного помещения не должно превышать  $1 \text{ мг/м}^3$ , поэтому предусматривают эффективную (10 - 12-кратный обмен воздуха) вентиляцию. Фтораторную установку и склад для реагента изолируют от других служебных помещений, а технологические операции процесса фторирования герметизируют. Транспортирование фторсодержащих реагентов механизмируют. При ручной дозировке реагента персонал обеспечивают индивидуальными средствами защиты (респиратор, перчатки, очки, одежда и т.п.).

#### 5.4.2. Обесфторирование

Кратко отметим, что неблагоприятное воздействие избыточных концентраций фтора на организм человека (флюороз зубов, костей скелета, заболевания сердечно-сосудистой системы, щитовидной железы, у детей - малокровие и рахит) приводит к необходимости корректировать повышенное содержание его в воде обесфториванием.

Как отмечает Л.А. Кульский [2], воду обесфторивают методами ионного обмена на селективных по отношению к фтору ионитах: активированном гидроксиде алюминия, гидроксилпатите, сильноосновных анионитах, а также специально обработанных активированном угле и оксиде магния. Используют также методы сорбции фторид-ионов свежесажеными фосфатом кальция, гидроксидом магния и алюминия. Выбор метода определяется источником водоснабжения и параметрами исходной воды, а также экономикой (см. также [25, 227, 229, 230]).

\*\*\*

Информация о фторировании питьевой воды показывает, что проблема актуальна, но по-прежнему остается спорной.

Ее сторонники настаивают на необходимости выравнивания (доведения) концентрации фтора в регионах с низким естественным содержанием его в воде до уровня, рекомендованного службами здравоохранения соответствующих стран, мотивируя тем, что это наиболее простой, выгодный и доступный метод профилактики кариеса зубов. При этом приводятся многочисленные и многолетние статистические данные (США, Россия, Украина и другие страны) эффективности фторирования в профилактике кариеса у детей и взрослых, а также малой вероятности или отсутствия мутагенного, аллергического и канцерогенного воздействия. Особенно оптимистична в этом отношении публикация [211], изобилующая вышеназванными примерами.

**Противники** фторирования утверждают, что это слишком дорогая в экологическом отношении цена за недостаточно достоверный кариес-профилактический эффект (об ошибках подсчета см. [202]), так как в сеть водоснабжения вводится при фторировании на 7 – 8 порядков больше фтора по сравнению с количеством, участвующим в укреплении эмали зубов. В условиях техногенного загрязнения фтором объектов окружающей среды (атмосферный воздух, почвы и т.д.), а также употребления повсеместно распространенных фторсодержащих гигиенических средств стабильно поступающий в организм человека фтор с питьевой водой может оказаться избыточным. Негативные последствия этого связаны с такими тяжелыми заболеваниями, как флюороз зубов, костей скелета, изменениями в сердечно-сосудистой системе и др.

По публикациям последних лет видно, что все более согласованным становится мнение специалистов разных стран о необходимости дополнительных исследований воздействия избыточных количеств фтора (превышающих ПДК) на организм человека. Они настаивают на всестороннем (включая население) обсуждении использования процесса искусственного фторирования в технологии водоподготовки. В регионах с низким содержанием фтора в воде необходимо выявить очаги предрасположенности и распространения кариеса и по медицинским показаниям проводить профилактику и лечение соответствующими лекарственными препаратами, тем самым ограждая других людей от принудительного потребления фтора с питьевой водой. Согласно [219] краткосрочный курс превентивного лечения кариеса длится 3 дня 1 - 2 раза в год. За время лечения пациент получает всего 0,0045 - 0,009 г фтора, тогда как с питьевой водой он получил бы более 0,5 г этого чрезвычайно химически активного элемента. Авторы отмеченной работы и других [203, 212, 215, 220, 231], являющиеся противниками фторирования, данный подход считают экологически корректным и не имеющим альтернативы, особенно в зонах промышленного загрязнения, с чем трудно не согласиться.

Что касается регионов с достаточно низким естественным содержанием фтора в воде, то при использовании фторирования в технологии водоподготовки важнейшим звеном становится контроль вносимой дозы фторсодержащего реагента. Проблемы, связанные с отсутствием автоматической аппаратуры для дозирования реагента и автоматических приборов для контроля фтора в питьевой воде, могут быть преодолены, по мнению специалистов Минздрава [226], с помощью малогабаритных индивидуально-групповых устройств для фторирования воды. Установленные в квартирах, детских дошкольных учреждениях, школах, больницах они могут обеспечить потребность взрослого и детского населения фторированной питьевой водой с рекомендуемой концентрацией фтор-иона в течение продолжительного времени (от нескольких месяцев до нескольких лет). При этом, такие устройства фторируют только воду, используемую для питья и приготовления пищи, а потому экологически безвредны, поскольку не приводят к повышению содержания фтора в сточных водах и загрязнению фтором природных водоемов.

К этому следует добавить, что в России разработана базовая модель портативного фторатора (см. [226]).

Дополнительно хотелось бы привести мнение автора обзора [202] по поводу фторирования питьевой воды. Решение фторировать воду является проблемой выбора. Научные исследования на основе только научных данных делают выбор более определенным и рациональным. Если существует риск вредного воздействия, то наука не может оценить какой уровень вредных воздействий приемлем в обмен на ожидаемое полезное действие. Если риск окажется минимальным и преимущества невелики, то есть ли смысл фторировать воду, а потому общество решая проблему фторирования воды должно исследовать все "за" и "против".

Таким образом, корректирование содержания фтора в питьевой воде должно проводиться только по рекомендациям специалистов с учетом многих аспектов данной проблемы, включая содержание фтора в природных водах конкретного региона, распространение заболеваний, инициированных недостаточным или избыточным потреблением фтора, наличием

предприятий (типа производств алюминия и др.), вносящих свою значительную лепту в загрязнение фтором объектов окружающей среды и других.

Для исключения избыточного потребления фтора населением, а также предотвращения загрязнения водоемов перспективными представляются, с одной стороны, профилактика кариеса гигиеническими средствами и медицинскими препаратами (по показаниям), с другой, - использование современных портативных фтораторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обеспечение населения питьевой водой нормативного качества и в достаточных количествах - одна из важнейших приоритетных проблем, решаемых в настоящее время в каждой стране. Доброкачественная питьевая вода и здоровье населения - понятия взаимосвязанные. Ведь известно [1, 4, 10], что возросшие за последние десятилетия биологические (бактериальные, вирусные, паразитные) и токсические загрязнения хозяйственно-питьевых водоисточников отразились повышением уровней детской и взрослой инфекционной кишечной, паразитарной и неинфекционной, в том числе онкологической, генетической, аллергенной заболеваемости.

Специалисты утверждают [232], что ущерб здоровью населения от потребления недоброкачественной питьевой воды соизмерим с потерями от стихийных бедствий, неблагоприятных экологических ситуаций, голода и других глобальных факторов. По данным ВОЗ, свыше 500 млн человек в мире ежегодно болеют от потребления некачественной питьевой воды, до 80% кишечных инфекционных заболеваний обусловлено контактами с инфицированной водой. Материальный ущерб при этом, даже в высоко-развитых странах, достигает десятков миллиардов долларов в год.

Общая стратегия решения данной проблемы с целью смягчения или устранения негативных влияний водного фактора на здоровье человека связана, по мнению Л.И. Эльпинера [233], с необходимостью исследований процессов явлений и закономерностей в системе "качество вод суши - питьевая вода - здоровье населения". Исследования первого звена системы предусматривают получение и анализ данных о закономерностях формирования качества воды природных источников; второго - анализ данных о качестве получаемой населением питьевой воды с учетом эффективности барьерной роли кондиционирующих сооружений, современной технологической, нормативной и контрольно-аналитической базы; и, наконец, исследования третьего звена - это анализ влияния водного фактора (питьевая вода) в формировании здоровья населения. Результаты исследований должны помогать в выборе тактики конкретных действий на любом этапе управления структурой водопользования.

Рассматриваемое в обзоре обеззараживание воды (хлорированием и озонированием) в централизованных системах хозяйственно-питьевого водоснабжения достаточно важный этап в технологии водоподготовки и соответственно как звено в вышеуказанной системе. Качество вод суши диктует регламент процесса дезинфекции воды, а результаты последнего несомненно влияют на здоровье человека.

**Качество вод суши.** Россия - одна из наиболее водообеспеченных стран мира (30 тыс. м<sup>3</sup> в год на человека), однако проблема загрязнения поверхностных вод суши по данным [234] остра повсеместно. Среди веществ, обнаруживаемых в природных водах со значительным превышением ПДК, широкий спектр органических и неорганических соединений. Учитывая масштабы использования центральным водоснабжением водо-источников (особенно поверхностных), охрана их от загрязнений - государственная задача, ибо самые совершенные методы водоподготовки не могут обеспечить эффективную очистку от многих растворенных в воде токсичных продуктов, поступающих в водоемы в результате хозяйственной деятельности человека.

Гигиеническая концепция охраны природных вод по мнению специалистов [40], должна предусматривать профилактические принципы охраны вод на основе триады: качество и состав сточных вод - воды природных объектов - питьевая вода, как целевая установка всех водо-храных мероприятий. В их числе - соблюдение ПДК в сточных водах (для точечных, регулируемых, промышленных и городских) и токсико-гигиеническая оценка общего стока, периодический контроль качества водоисточников на основе набора приоритетных показателей. Для сравнения отметим, что в США по данным [235] ежегодно на водоохраные ме-

роприятия расходуется 40 млрд дол., при этом установлены допустимые нормы сброса загрязнений для 53 категорий промышленности.

**Питьевая вода.** Использование для водоснабжения подземных вод, более защищенных от различных химических и биологических загрязнений, - общемировая тенденция [236], однако в России до сих пор основные источники - поверхностные водоемы. Несомненно, с учетом нарастающего потока антропогенных загрязнителей, это усложняет задачу обеспечения населения доброкачественной питьевой водой с помощью общепринятой технологии водоподготовки, включающей реагентную обработку, осаждение (или осветление воды), фильтрование и окислительное обеззараживание хлорированием или озонированием.

Анализ публикаций за последние годы показал, что хлорирование по сравнению с другими методами обеззараживания питьевой воды (достоинства и недостатки их см. в прил., табл. 5) по-прежнему широко используется в практике водоподготовки, хотя и не удовлетворяет всем требованиям питьевого водоснабжения в условиях повышенной загрязненности водо-источников. Используется - потому, что обладает широким спектром бактерицидной эффективности, устойчивостью в обрабатываемой воде, мягкостью технологического использования и контроля, способностью консервировать обработанную воду в течение довольно продолжительного промежутка времени, относительной доступностью и приемлемой стоимостью. Не удовлетворяет - в связи с тем, что современная технология водоподготовки пока не обеспечивает удаления многих реакционноспособных загрязнителей, образующих в процессе дезинфекции воды хлором весьма токсичные хлорсодержащие соединения. Влияние их на здоровье человека при долговременном потреблении с питьевой водой требует серьезного изучения.

Обеззараживание воды озонированием позволяет избежать образования достаточно устойчивых хлорсодержащих ксенобиотиков, среди которых даже обнаруживают не имеющие себе равных по токсичности диоксины ([16] и ссылки оттуда). Озон обладает высоким бактерицидным действием для всех бактерий, включая спорообразующие вирусы, для которых малоэффективен хлор. Однако этот газ на порядок токсичнее хлора, взрывоопасен, чрезвычайно реакционноспособен, обладает высоко-коррозионными свойствами и к тому же не имеет остаточного консервирующего бактерицидного эффекта, что вызывает необходимость вторичного хлорирования воды в разводящей сети. Кроме того озонирование - процесс энергоемкий, поэтому стоимость озонированной воды значительно выше хлорированной. Несмотря на это озон в технологии водоподготовки применяют в Москве, С-Петербурге, Киеве, а также во Франции, Швейцарии и частично в США.

Итак, несмотря на то, что озонированная вода обладает достаточно хорошими гигиеническим и вкусовыми свойствами, обеззараживание ее таким методом в силу названных выше причин не нашло широкого применения, хотя и считается перспективным. С другой стороны, несмотря на существенный недостаток хлорирования, заключающийся в образовании небезопасных для здоровья вторичных загрязнителей, в ближайшем будущем тенденция такого обеззараживания воды перед подачей ее потребителю (постхлорирование) будет сохраняться, поскольку только остаточный хлор обладает пролонгированным бактерицидным действием. В связи с этим возрастает значимость методов очистки воды перед хлорированием (см. прил., табл. 4).

В дальнейшем **перспектива** за экологически эффективными технологиями подготовки доброкачественной питьевой воды, использующими для обеззараживания как традиционные методы озонирования и сорбции, прямой электролиз поваренной соли, так и новые, современные, например, мембранную технологию [1, 107, 109, 111, 237 - 239]. Из-за критического отношения к хлорированию именно этой технологии уделяется в последние годы все большее внимание, ибо она позволяет наряду с удалением из воды токсичных органических и неорганических загрязнителей полностью ее обеззараживать. По капитальным и эксплуатационным затратам мембранная технология становится все более конкурентоспособной для использования в коммунальном водоснабжении. По данным, приведенным в [238], в нашей

стране и за рубежом разработаны и изготавливаются различные типы композитных обратно-осмотических высоко- и низко-напорных мембран, предназначенных для очистки различных категорий исходных вод. Внедрение водоочистных мембранных установок малой и средней производительности, работающих в автоматическом режиме и не требующих большого количества реагентов и обслуживающего персонала, в нашей стране имеет большие перспективы.

Следует отметить, что совершенствование технологии очистки воды неразрывно связано с усовершенствованием норм и стандартов в направлении расширения списка регламентируемых веществ и уточнения их ПДК в питьевой воде. При сопоставлении нормативных документов, действующих в России, с рекомендациями ВОЗ [65], видно, что по органолептическим показателям нет существенных расхождений, но по ряду высокотоксичных загрязнителей международные рекомендации существенно ужесточают принятые нормативы качества воды. В настоящее время в целях более эффективного контроля работы водоочистных станций с учетом последних (1993 г.) рекомендаций ВОЗ разработаны новые нормативные документы по контролю качества питьевой воды: СанПиН "Требования к качеству воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения" и ГОСТ "Вода питьевая. Контроль качества", находящиеся на стадии разработки и планируемые к внедрению в ближайшее время [1, 240, 241]. Внедрение новых нормативных документов, а также принятие ряда законов "Об экологической экспертизе", "Об обеспечении населения качественной питьевой водой" и других будет соответственно сопутствовать разработке многих мер и мероприятий для обеспечения населения качественной питьевой водой.

Неоднозначное отношение к другой проблеме - фторированию питьевой воды побудило представить в данном обзоре (см. гл. 5) имеющуюся о ней информацию по публикациям отечественных и зарубежных исследователей. Проблема также напрямую связана со здоровьем человека и решать ее необходимо с учетом рекомендаций специалистов.

**Здоровье населения.** Сейчас уже трудно найти сомневающихся в том, что качество питьевой воды и здоровье человека взаимосвязаны. Примеры тому приведены в обзоре. Тем не менее для медиков, эпидемиологов, токсикологов существует много проблем для исследований, так как перечень антропогенных загрязнителей водных объектов постоянно пополняется; не изучены процессы трансформации многих химических загрязнителей в воде, в том числе в процессе водоподготовки; влияние этих веществ на здоровье человека при приеме с водой в микроколичествах отдельно и в комплексе в различные по продолжительности промежутки времени и соответственно рекомендации по очистке и нормированию примесей в воде.

К этому следует добавить, что необходимо экологическое просвещение населения в отношении потребляемой питьевой воды, что могло бы способствовать перспективному улучшению состояния питьевого водоснабжения. Например, по данным [242], во Франции уважение к потребителю питьевой воды выражается в предоставлении ему оперативной информации о качестве водопроводной воды. Для этого создана и функционирует с 1989 г. система Minitel 3614 SEDIP, которая с 1990 г. выдает по специальному запросу потребителю количественные характеристики по более 20 показателям водопроводной воды. С 26 февраля 1990 г. введен в действие общенациональный номер телефона для получения бесплатно информации о качестве питьевой воды, а также консультаций специалистов. За минувшее время выяснилось, что предоставленная возможность пользуется большой популярностью у населения, а развитие ее намечено с привлечением специалистов для более подробных разъяснений.

Для нашего соотечественника информированность о качестве питьевой воды на момент потребления, а также понимание значимости полученных данных способствовали бы на ближайший период времени приложению и собственных усилий в этом направлении, например, в виде использования локальных очистителей питьевой воды, ибо, если чистая вода имеет цену, то здоровье бесценно (см. также [243, 244]).



ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 1

Методы определения некоторых галогенсодержащих соединений в водной среде ([47] и ссылки оттуда)

Соединение	Объект анализа	Операции по пробоподготовке	Метод анализа	Предел обнаружения, мкг/л
1	2	3	4	5
Метилхлорид	Вода	Очистка (инертный газ), улавливание (ОВ-1, хромосорб-В/тенакс/силикагель), десорбция при парообразовании (нагреванием до 180°С при обратном течении с инертным газом) на ГХ-колонке	ГХ/кондуктометрическое титрование	0,08
	Вода	Добавление внутреннего стандарта (изотопно-меченый метилхлорид), очистка, улавливание и десорбция (как описано выше)	ГХ/МС	50
	Водопроводная вода	Очистка (80°С, азот), улавливание (амберсорб или порapak N), десорбция (мгновенный нагрев); улавливание в минилушках (-30°С, амберсорб, порapak N), десорбция (мгновенный нагрев) на ГХ-колонке	ГХ/ЭЗД	0,05
	То же	То же	ГХ/МС	0,01
	Вода из поверхностного водосточника	То же	ГХ/МС	0,05
	Вода	Выдерживание образца при 30°С, инъекция аликвотной части "основного пара"	ГХ/ЭЗД	3 - 15
Метилбромид	Вода	Очистка (инертный газ), улавливание (ОВ-1, хромосорб-В/тенакс/силикагель), десорбция при парообразовании (нагреванием до 180°С при обратном течении с инертным газом) на ГХ-колонке	ГХ/кондуктометрическое детектирование	1,18

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Метилбромид	Водопроводная вода	Очистка (80°С, азот), улавливание, десорбция (мгновенный нагрев), улавливание в миногоушках (амберсорб или порapak N), десорбция (мгновенный нагрев) на ГХ-колонке	ГХ/МС	0,05
	То же	То же	ГХ/МС	< 0,05
	Вода из поверхностного водоисточника	То же	- "	0,1
Метилиодид	Вода	Стандартная технология очистки и улавливания	ГХ/микроволновое эмиссионное детектирование	0,1
Дихлорметан	Вода	Удаление органических веществ нагреванием в струе гелия, адсорбция на поли-п-дифенилфениленоксиде, десорбция нагреванием, улавливание в линии на ГХ-колонке	ГХ/МС	—
	Хлорированная питьевая вода	Превращение летучих соединений в газовую фазу пропусканьем азота через образец, концентрирование	ГХ/ПИД, ГХ/микрокулонометрия	0,1
	То же	Охлаждение до 4°С, экстракция (пентан)	ГХ/ПИД	1 - 10
	- "	Очистка (инертный газ), улавливание (ОВ-1, хромосорб-В/тенакс/силикагель), десорбция при парообразовании (нагреванием до 180°С при обратном течении с инертным газом) на ГХ-колонке	ГХ/кондуктометрическое детектирование	0,25
	- "	То же	ГХ/МС	2,8
- "	Добавление внутреннего стандарта (изотопно-меченый дихлорметан), очистка, улавливание и десорбция (как описано выше)	ГХ/МС	10	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Дихлорметан	Водопроводная вода	Очистка (80°C, азот), улавливание (тенакс GX), десорбция (мгновенный нагрев) и улавливание в миниловушке (тенакс-GX, -30°C), десорбция (мгновенный нагрев) на GX-колонке	ГХ/ЭЗД	0,1
	То же	То же	ГХ/МС	< 0,05
	Вода из поверхностного водоема	-"	-"	0,1
	Вода	Выдерживание образца воды при 30°C; инъекция аликвотной части "основного пара"	ГХ/ЭЗД	3 - 15
Хлороформ	Питьевая вода	Прямое введение образца	-"	1
	-"	-"	ГХ/МС	0,1
	-"	Разбрызгивание (газ-носитель-гелий), улавливание на GX-колонке	ГХ/кондуктометрическое детектирование	0,1
	-"	Экстракция (тетралин)	ГХ/ПИД	0,04
	-"	Улавливание на адсорбенте, десорбция нагреванием, улавливание (повторное) в линии на GX-колонке	ГХ/МС	0,1
	Питьевая и природная вода	Добавление NaCl, экстракция (метилциклогексан)	ГХ/ЭЗД	< 1
	Морская и пресная вода	Экстракция (пентан), высушивание	-"	80 нг/л
Четыреххлористый углерод	То же	-"	-"	25 нг/л
	Речная вода	Охлаждение до 4°C, экстракция (пентан)	ГХ/ПИД	10

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Четыреххлористый углерод	Речная вода	Охлаждение до 4°С, экстракция (пентан)	ГХ/ЭЗД	10 нг/л
1,2-Дихлорэтан	Питьевая вода	Прямая инъекция образца	ГХ/ЭЗД	90
	То же	Разбрызгивание (гелий), повторное улавливание на ГХ-колонке	ГХ/кондуктометрическое детектирование	0,2
	- "	Разбрызгивание (гелий), улавливание на адсорбенте, десорбция нагреванием, повторное улавливание в линии на ГХ-колонке	ГХ/микрокулонометрия	0,1
1,1,1-Трихлорэтан	- "	Очистка (гелий), улавливание на полимерной колонке, десорбция нагреванием, повторное улавливание в линии на ГХ-колонке	ГХ/МС	
1,1,2-Трихлорэтан	- "	Очистка, улавливание из инертного газа, анализ на ГХ-колонке	ГХ/МС	1
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	- "	Экстракция с метанолом, растворение водой и стандартная очистка, улавливание для отделения летучих соединений	ГХ/кондуктометрическое детектирование	0,1-0,5
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Питьевая вода	Охлаждение в воде, экстракция (пентан)	ГХ/ПИД (ЭЗД)	0,01-0,1 мг/л
	То же	Прямое введение образца	ГХ/ЭЗД	7
	- "	Коррекция рН, дехлорирование, адсорбция на ионообменнике, элюирование эфиром или жидкость-жидкостная экстракция	ГХ/МС	—
Пентахлорэтан	- "	Экстракция (n-пентан), высушивание (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), инъекция аликвотной части	ГХ/ЭЗД	0,02
Гексахлорэтан	Питьевая вода	Экстракция (тетралин или хлороформ)	ГХ/ПИД	0,04

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Гексахлорэтан	Водопроводная вода	Коррекция рН, дехлорирование, дренирование через ХАД-2, элюирование эфиром, высушивание собранного элюента	ГХ/МС	—
	Поверхностная вода	Образец при 60°С, извлечение (азот), улавливание на тенакс-ГХ, десорбция нагреванием, повторное улавливание в линии на ГХ-колонке	—	1
Трихлорэтилен	Питьевая вода	Прямая инъекция образца	ГХ/ЭЗД	2
	Водопроводная вода	—	ГХ/МС	0,2
Тетрахлорэтилен	Питьевая вода	Экстракция (пентан), высушивание	ГХ/ЭЗД	25 нг/л
	—	Прямой анализ	—	0,5
	Питьевая и сточная вода	Продувка азота через образец, концентрирование	ГХ/ПИД; ГХ/МС	0,1
1,2-Дихлорпропан	Вода	Очистка (инертный газ), улавливание (ОВ-1, хромосорб-В/тенакс/силикагель), десорбция при парообразовании (нагреванием до 180°С при обратном течении с инертным газом) на ГХ-колонке	ГХ/кондуктометрическое детектирование	0,04
	—	То же	ГХ/МС	6,0
	—	Очистка (40°С, азот), улавливание непосредственно на тенакс-ГХ (40°С), температурная программа для анализа	ГХ/ПИД	0,1
	—	То же	ГХ/кондуктометрическое детектирование	< 0,1

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
1,3-Дихлорпропен	Вода	Очистка (инертный газ), улавливание (ОВ-1, хромосорб- W/тенакс/силикагель), десорбция при парообразовании (на- греванием до 180°С при обратном течении с инертным газом) на ГХ-колонке	ГХ/кондукто- метрическое детектирование	0,84 (цис- изомер) 0,20 (транс- изомер)
	- "-	То же	ГХ/МС	5,0 мкг/л (цис- изомер) не опр. (транс- изомер)
	- "-	Добавление внутреннего стандарта (изотопно-меченый цис- или транс-1,3-дихлорпропен), очистка, улавливание и де- сорбция (как описано выше)	ГХ/МС	не опр. (цис- изомер) 10 (транс- изомер)
	- "-	Очистка (40°С, азот), улавливание непосредственно на те- накс-ГХ (40°С), температурная программа для анализа	ГХ/кондукто- метрическое детектирование	0,5

Примечание: ГХ - газовая хроматография, МС - масс-спектрометрия, ЭЗД-электрозахватный детектор, ПИД - пламенно-ионизационный детектор.

Т а б л и ц а 2

## Результаты определения галогенсодержащих соединений

Объект анализа	СНСl <sub>3</sub>	ССl <sub>4</sub>	СНСl <sub>2</sub> Br
Питьевая нехлорированная вода (артезианская)	0	Сл.	0
Питьевая хлорированная вода	1,8 ± 0,05	0,1 ± 0,05	1,4 ± 0,05
Речная вода	2,1 ± 0,1	0,1 ± 0,05	0
Промывная вода скорых фильтров	80,0 ± 1,0	1,5 ± 0,05	2,8 ± 0,05

Классификация примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию и процессы, используемые для их удаления [2]

Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
Взвеси (суспензии, эмульсии, микроорганизмы и планктон) Группа I ( $10^{-2} - 10^{-5}$ см)	Коллоидные растворы, высокомолекулярные соединения и вирусы Группа II ( $10^{-5} - 10^{-6}$ см)	Молекулярные растворы (газы, растворимые органические вещества) Группа III ( $10^{-6} - 10^{-7}$ см)	Ионные растворы (соли, кислоты, основания) Группа IV ( $10^{-7} - 10^{-8}$ см)
Механическое безреагентное разделение	Мембранные разделения	Адсорбция газов и летучих органических соединений	Разделение воды и ионов мембранными методами
Окисление хлором, озоном и др.	Окисление хлором, озоном и др.	Окисление хлором, оксидом хлора (IV), озоном, перманганатом калия	Перевод ионов в малорастворимые соединения, в том числе окислением
Флотация суспензий и эмульсий	Коагуляция коллоидных примесей	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды
Адгезия на гидроксидах алюминия или железа и высокодисперсных материалах	Адсорбция на гидроксидах алюминия, железа и на глинистых минералах	Адсорбция на активированных углях и других материалах	Фиксация ионов на твердой фазе ионитов
Агрегация с помощью флокулянтов	Агрегация с помощью флокулянтов катионного типа	Ассоциация молекул	Перевод ионов в малодиссоциированные соединения
Электрофильтрация суспензий и электроудерживание микроорганизмов	Электрофорез и электродиализ	Поляризация молекул в электрическом поле	Использование подвижности ионов в электростатическом поле
Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы	Вирулицидное воздействие	Биохимический распад	Микробное выделение ионов металлов



Таблица 4

## Методы удаления из воды веществ ([2] и ссылки оттуда)

Процесс	Рекомендуемый технологический способ обработки воды	Область применения по удаляемым загрязнениям	Используемые реагенты и их расход на 1000 м <sup>3</sup> воды, кг	Состав очистных сооружений	Степень очистки
1	2	3	4	5	6
<b>Первой группы</b>					
Механическое безреагентное разделение	Отстаивание	Грубодисперсные примеси > 500 мг/л; цветность до 50°	—	Водозаборные ковши, отстойники	50 - 70%
	Фильтрование	Взвешенные вещества до 50 мг/л; цветность до 50°	—	Медленные фильтры	90-99% микроорганизмов, мутность до норм стандарта
		Взвешенные вещества до 1000 мг/л; цветность до 50°	—	Предварительные фильтры	60 - 80%
		Микропроцеживание	Планктон более 1000 кл/мл и взвеси	—	Микрофильтры
	Центрифугирование	Грубо- и тонкодисперсные примеси.	—	Непрерывно действующие центрифуги, гидроциклоны	80 - 90%
Адгезия на высокодисперсных и зернистых материалах	Фильтрование через намывной слой вспомогательного вещества	Тонкодисперсные взвеси железа, марганца при необходимости их глубокого удаления	Диатомит, трепел, асбест, целлюлоза, активированный уголь и др. (1-60)	Диатомовые и другие намывные фильтры	По мутности до норм стандарта

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Адгезия					
на высокодисперсных и зернистых материалах	Фильтрование коагулированной смеси через зернистые загрузки	Коагулированная взвесь после сооружения первой ступени не более 8-15 мг/л	Флокулянты, ПАА (0,05-0,10), АК (0,2-0,5) для интенсификации процесса	Скорые, двухслойные и грубозернистые фильтры АКХ, многослойные фильтры и др.	По мутности до норм стандарта
	Фильтрование с использованием явления контактной коагуляции	Взвесь до 120 мг/л. Цветность до 120°	Сульфат алюминия или хлорид железа (27-36); полиакриламид (0,2-0,6); активная кремниевая кислота	Контактные осветлители; контактные фильтры	То же
	Электрофильтрование	Взвешенные вещества органической и минеральной природы, в том числе бактерии, споры, вирусы	—	Фильтры с вмонтированными в них электродами	До норм, установленных стандартом
на гидроксидах алюминия или железа и глинистых материалах	Обработка воды коагулянтами с последующим удалением взвесей	Взвешенные вещества и цветность воды не ограничены, патогенные бактерии и споры	Сернокислый глинозем, хлорид или сульфат железа (25 - 80); электрохимически получаемые гидроксиды алюминия или железа; реагенты для подщелачивания - известь, сода	Установка для приготовления и дозирования реагентов, смесители, камеры хлопьеобразования, электролизеры с растворимым анодом, осветители или отстойники, фильтры; контактные осветлители (мутность воды до 120 мг/л)	То же

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
<b>Адгезия</b>					
на гидроксидах алюминия или железа и глинистых материалах	Обработка высокодисперсными глинистыми минералами с последующим отстаиванием и фильтрованием	Патогенные бактерии, споры и др.	Минералы: палыгорскит, монтмориллонит и др. (100 - 500)	Установки для приготовления и дозирования суспензий, глинистых минералов, смесители, отстойники, фильтры	98,0 - 99,9%
Агрегация при помощи флокулянтов	Обработка воды коагулянтами с применением флокулянтов и последующим удалением агрегатов отстаиванием и фильтрованием	Взвешенные вещества и цветность воды не ограничены; патогенные бактерии, споры	Сульфаты алюминия и железа, хлорид железа (25-80), активная кремниевая кислота (0,2 - 5% дозы безводного коагулянта), полиакриламид (0,05 - 1,5% количества взвешенных веществ)	Установки для приготовления и дозирования реагентов, смесители, камеры хлопьеобразования, осветлители или отстойники, фильтры, контактные осветлители и установки для приготовления и дозирования флокулянтов	До норм, установленных стандартом
<b>Флотация</b>	Безреагентная флотация	Нефти и масла (50-150 г/м <sup>3</sup> )	Воздух (0,05-0,5 м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> очищаемой воды)	Флотаторы и устройства для диспергирования воздуха до пузырьков $d = 15 - 30$ мк	При содержании нефтей не более 10 - 15 г/м <sup>3</sup> - 95%
	С применением реагентов	То же при необходимости глубокой очистки	То же и добавка жирных спиртов (10), Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> или FeCl <sub>3</sub> (25-50), АК (10)	То же	95 - 99%

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	
Бактерицид. воз- действие на патоген. микроорганизмы	Обработка воды окислителями:  Хлорирование	Бактериальное загрязнение	Хлор (0,7 - 20), оксид хлора (1 - 5)	Склады хлора, хлораторы, смесители; контактные резервуары; установки для получения $ClO_2$	Вода стандартного качества	
			Поваренная соль (10 - 100), электроэнергия (50 - 100 кВт·ч)	Склады соли, установки для электролитического хлорирования, смесители, контактные резервуары	То же	
	Озонирование	То же	Озон (0,75 - 3)	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в обрабатываемую воду	—	
			То же при необходимости длительного хранения	Серебро металлическое (0,05-0,5); медь (0,2 - 1,0), электроэнергия (0,4-5 кВт·ч)	Ионаторы типа ЛК, резервуары для хранения воды	—
	Обеззараживание и консервирование воды ионами серебра и других тяжелых металлов	Обработка воды излучениями:  ультразвуком	Патогенные бактерии, споры и др.	Электроэнергия (200 - 400 кВт·ч)	Ультразвуковые установки	95%
				То же при небольшом содержании взвеси	Электроэнергия (50 - 100 кВт·ч)	Бактерицидные установки с лампами РКС 2,5 ПРК-7, БУВ-30 и др.

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
		<b>Второй группы</b>			
Мембранное разделение	Ультрафильтрация	Высокомолекул., коллоид. примеси, вирусы	—	Ультрафильтрационные установки	До 100%
Окисление	Хлорирование	Повышенное содержание в воде коллоидных и высокомолекулярных соединений, обуславливающих окисляемость и цветность воды (35 - 200°)	Хлор (0,7 - 20) или оксид хлора (1 - 5)	Склады хлора, смесители, контактные резервуары, установки для получения оксида хлора	Вода стандартного качества
	Озонирование	То же	Озон (1 - 20)	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в обрабатываемую воду	То же
Адсорбция на гидроксидах алюминия или железа; а также на высокодисперсных глинистых материалах	Коагуляция в свободном объеме:				
	Обработка воды коагулянтами с последующим удалением взвеси	Повышенное содержание в воде коллоидных и высокомолекулярных соединений, обуславливающих окисляемость и цветность воды (35 - 200°)	Сульфаты алюминия и железа, хлорид железа (25-80); электрохимически получаемые гидроксиды алюминия или железа; для подщелачивания используют известь, соду или NaOH	Устройства для приготовления растворов реагентов и их дозирования, электролизеры с растворимым анодом, смесители, камеры хлопьеобразования отстойники или осветлители и фильтры	

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Адсорбция на гидроксидах алюминия или железа; а также на высокодисперсных глинистых материалах	Обработка воды высокодисперсными замутнителями и коагулянтами	То же при низкой температуре и малой мутности воды; при высокой загрязненности воды вирусами	То же и добавки бентонита, палыгорскита (50 - 200) и других глинистых минералов	То же и устройства для обработки воды замутнителями	Вода стандартного качества
	Контактная коагуляция	Коллоидные и высокомолекулярные вещества, обуславливающие цветность воды (35 - 120°) при малой мутности воды	Сульфат алюминия (27 - 36), полиакриламид (0,2 - 0,6) или активная кремниевая кислота (1 - 3)	Смесители, контактные осветлители и контактные фильтры	То же
Агрегация при помощи флокулянтов катионного типа	Обработка воды катионными флокулянтами	То же	Высокомолекулярные полиэлектролиты катионного типа ВА-2, ВА-3 и др. (2 - 15)	Устройства для приготовления растворов и их дозирования; смесители, камеры хлопьеобразования	- "-
Вирулиционное воздействие	Обработка воды окислителями: хлорирование	Загрязнение воды вирусами	Хлор (0,5 - 20) или оксид хлора (1 - 10)	Склады хлора, хлораторы, смесители, контактные резервуары, установки для получения ClO <sub>2</sub>	- "-
			Поваренная соль (0 - 100), электроэнергия (50 - 100 кВт·ч)	Склады соли, установки для электролитического хлорирования, смесители, контактные резервуары	- "-

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Вирулиционное воздействие	озонирование	То же	Озон (1 - 3)	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в обрабатываемую воду	Вода стандартного качества
	Обеззараживание и консервирование воды ионами серебра и других тяжелых металлов	Загрязнение вирусами при большом содержании взвеси и длительном хранении воды .	Серебро металлическое (0,05 - 0,5); медь (0,2 - 1,0); электроэнергия (0,4-5 кВт.ч)	Ионаторы типа ЛК, резервуары для хранения воды	- "
	Обработка воды излучениями:				
	ультразвук	Загрязнение вирусами	Электроэнергия (200 - 400 кВт.ч)	Ультразвуковые установки	95%
УФ-лучи	Загрязнение вирусами при небольшом содержании взвеси	Электроэнергия (50 - 100 кВт.ч)	Бактерицидные установки с лампами РКС-2,5 и др.	98 - 99,9%	
Десорбция газов и летучих органических соединений	Аэрирование	Третьей группы			
		Газы и летучие органические соединения, придающие воде неприятные привкусы и запахи	Воздух	Брызгальные бассейны, аэраторы и дегазаторы различных типов	Углекислота 65 - 80%, сероводород до 0,3 - 0,5 мг/л

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Вирулиционное воздействие	озонирование	То же	Озон (1 - 3)	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в обрабатываемую воду	Вода стан- дартного ка- чества
	Обеззараживание и консервирование воды ионами серебра и других тяжелых металлов	Загрязнение вирусами при большом содержании взвеси и длительном хранении воды .	Серебро металличе- ское (0,05 - 0,5); медь (0,2 - 1,0); электро- энергия (0,4-5 кВт.ч)	Ионаторы типа ЛК, резервуары для хранения воды	- "
	Обработка воды излучениями:				
	ультразвук	Загрязнение вирусами	Электроэнергия (200 - 400 кВт.ч)	Ультразвуковые установки	95%
	УФ-лучи	Загрязнение вирусами при небольшом содержании взвеси	Электроэнергия (50 - 100 кВт.ч)	Бактерицидные установки с лампами РКС-2,5 и др.	98 - 99,9%
		<b>Третьей группы</b>			
Десорбция газов и летучих органических соединений	Аэрирование	Газы и летучие органические соединения, придающие воде неприятные привкусы и запахи	Воздух	Брызгальные бассейны, аэраторы и дегазаторы различных типов	Углекислота 65 - 80%, сероводород до 0,3 - 0,5 мг/л



Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Окисление	Хлорирование	Сероводород (0,3 - 0,5 мг/л), доочистка после аэрирования; нелетучие органические соединения, придающие воде неприятные привкусы и запахи	На 1 кг H <sub>2</sub> S при окислении до серы расходуется 2,1, а до сульфатов - 8,4 кг Cl <sub>2</sub> ; на окисление 1 кг крезола или 1 кг фенола расходуется 1,5 - 10,0 хлора или 0,5 - 1,5 кг оксида хлора (IV)	Хлораторы, смесители, установки для получения и дозирования ClO <sub>2</sub>	0,1 - 1,0
	Озонирование	Для удаления привкусов и запахов при очень загрязненных водах и малой эффективности хлорирования и углевания	Озон (2 - 4)	Озонаторные установки, смесители озона с водой	В зависимости от природы удаляемых загрязнений
	Обработка воды перманганатом калия	Удаление привкусов и запахов при незначительном загрязнении	Перманганат калия (2 - 10)	Установки для приготовления и дозирования раствора перманганата калия	То же
Электролиз	Электрообработка воды	Для удаления кислого рода	Алюминий, 1 кг при одновременном осветлении и обесцвечивании воды	Установки для электрохимической очистки воды	80 - 95%
Адсорбция на активированных углях	Углевание	Неприятные запахи и привкусы естественного происхождения, а также вносимые со сточными водами	Уголь марок БАУ, А, ОУ-сухой, КАД-пылевидный (5 - 20)	Установки для приготовления, дозирования и смешивания с водой угольной суспензии	- "

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Адсорбция на активированных углях	Очистка воды на угольных фильтрах и в адсорберах со взвешенным слоем	Привкусы и запахи: ароматические органические вещества	Уголь гранулированный, для регенерации фильтров используют NaOH либо осуществляют парогазовую регенерацию во взвешенном слое	Угольные фильтры, устройства для приготовления регенерационных растворов, адсорберы со взвешенным слоем; печи для активирования и регенерации углей	80 - 95%
		Четвертой группы			
Разделение воды и ионов мембранными методами	Обратный осмос	Общее солесодержание 3 - 35 мг/л	5 - 10 кВт·ч/м <sup>3</sup>	Установки с полупроницаемыми мембранами	90 - 99%
Перевод ионов в малодиссоциированные соединения:					
нейтрализация	Подщелачивание или подкисление	Повышенная кислотность или щелочность воды ( $6,5 < \text{pH} < 9$ )	На 1 кг-экв удаляемой кислотности или щелочности один из реагентов: CaO (29), сода (53), NaOH (40), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (49), HCl (36,5), CO <sub>2</sub> (44 кг)	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, смесители	До необходимой величины

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Образование комплексных растворов	Стабилизация	Индекс насыщения воды (I) больше 0	Один из реагентов: гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия, тринатрийфосфат натрия, тринатрийфосфат (2 - 4 при I > 0,5; 10 - 20 при I > 0) гуматы натрия (15 торфа и 0,7 гидроксида натрия)	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, смесители	Предотвращение накипобразования и коррозии
Перевод ионов в малорастворимые соединения:  образование малорастворимых солей (Ca и Mg)	Умягчение:				
	термический способ	Жесткость с преобладанием Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , некарбонатная - только в виде гипса; мутность до 50 мг/л	Термоумягчители (системы Копьева и др.)	Карбонатная жесткость до 0,035 мг-экв/л	В зависимости от вида используемого топлива
	известково-содовый способ	Жесткость 5 - 30 мг-экв/л мутность до 50 мг/л	Сода (53 кг на 1 кг-экв некарбонжесткости) известь (28 кг на 1 кг-экв карбонатной жесткости)	Смесители, вихревые реакторы, установки типа "Струя", осветлители и отстойники специальных конструкций	До 0,5 - 1,0 мг-экв/л
	фосфатный способ	После умягчения воды до 2 мг-экв/л	Тринатрийфосфат, динатрийфосфат (до 126,5 кг на 1 г-экв удаляемой жесткости)	То же	До 0,04 - 0,05 мг-экв/л

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Образование малорастворимых гидроксидов	Удаление цветных и тяжелых металлов, а также магниевой жесткости	Содержание ионов металлов выше норм, допустимых для сточных вод; умягчение воды, содержащей значительное количество магния	Известь (28), гидроксид натрия (40 кг на 1 кг-экв ионов)	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, смесители, отстойники или осветлители, фильтр-прессы	До пределов растворимости гидроксидов
	Обескремнивание	Повышенное для котловой воды количество кремниевой кислоты	Каустический магnezит, магниезиальный сорбент (10 - 15 кг га 1 кг SiO <sub>2</sub> )	Осветлители, фильтры	До 1 - 1,5 0,5 - 0,1 мг/л
	Обескремнивание электрохимическое	Для предварительной подготовки воды перед ее обессоливанием	Алюминий (0,25 - 0,5 кг на 1 кг SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	—	—
Окисление металлов с низкими степенями окисления	Обезжелезивание и удаление марганца:  азрирование или хлорирование	Гидрокарбонат железа до 25 мг/л; щелочность до 2 мг-экв/л; окисляемость до 6 мг/л кислорода: повышенное содержание марганца	Хлор (0,7 на 1 кг железа (II))	Брызгальные бассейны, градирни, контактные резервуары, осветлительные и контактные фильтры	Железо до 0,1 - 0,3 марганец до 0,1 - 0,2 мг/л
		То же		Фильтры с песчаной загрузкой, покрытой оксидами марганца или продуктами окисления оксида железа (II)	То же
	окисление на катализаторах				

1	2	3	4	5	6
Фиксация ионов на твердой фазе сорбентов	Умягчение				
H <sup>+</sup> , Na-катионирование		Жесткость до 15 мг-экв/л, взвешенные вещества до 5 - 8 мг/л (при использовании неподвижного слоя катиона)	Сульфоуголь сортов "крупный" КУ-1, КУ-2, КБ-4. Для регенерации используется NaCl (20 - 400), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50 - 200) либо HCl (56 кг на 1 кг-экв удаленной жесткости)		
H-OH-ионирование	Опреснение	Общее солесодержание 1,5 - 2 г/л, содержание взвеси до 8 мг/л; цветность до 30*	Катионный сульфоуголь, сорта КУ-1, КУ-2, КБ-4. Для регенерации используется H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (72) либо HCl (56 кг на 1 кг-экв удаленной жесткости)	Ионообменные фильтры; дегазаторы, установки для приготовления и дозирования регенерационных растворов	75 - 90% (до солесодержания 20 мг/л)
H-OH-CO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub> -ионирование	Обессоливание	То же	Аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-17, АН-31, АВ-16. Для регенерации используется либо NaOH (80), либо Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (90 - 120), либо NaHCO <sub>3</sub> (140 - 170 кг на 1 кг-экв удаленных анионов)	То же	99,5 - 99,9% (до солесодержания 1 - 0,1 мг/л)

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Удаление ионов	Обесфторивание	Содержание ионов фтора более 1,5 мг/л	Сульфат алюминия (40 - 50 кг на 1 кг фтора)	Фильтры, загруженные активированным оксидом алюминия	До норм стандарта
Сепарация ионов при изменении фазового состояния воды:					
перевод в газообразное состояние	Дистилляция	Общее солесодержание 20 - 35 г/л	Пар, топливо	Испарители различных типов, термокомпрессорные агрегаты, гелиоопреснители, двухцелевые атомные установки	99,9% (до солесодержания 20 - 50 мг/л)
перевод воды в твердую фазу	Опреснение вымораживанием	Солесодержание до 35 мг/л	Различные хладореагенты, естественный холод	Установки с использованием искусственного холода, площадки для вымораживания	92 - 97%
	Газогидратное опреснение	То же	Углеводороды (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) их галоидпроизводные - фреоны и др. Потери реагентов обусловлены их утечкой	Газогидратные установки, включающие реактор-парообразователь, отделитель и узел плавления гидратов	До 99%
Миграция ионов в электрическом поле	Электродиализ	Общее солесодержание 1,5 - 7 г/л, мутность до 1,5 мг/л, содержание железа до 0,05 мг/л	Расход электроэнергии 4 - 20 кВт·ч/м <sup>3</sup> опресненной воды	Установка для электрохимического обес-соливания воды	500 - 1000 мг/л

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6
Миграция ионов в электрическом поле	Электрообработка	Для частичного и глубокого обезжелезивания воды	Алюминий (0,1-0,2 кг на 1 кг железа при частичном и 0,5 на 1 кг железа при полном обезжелезивании воды)	Установка для электрохимической очистки воды	80 - 90%

Т а б л и ц а 5

## Характеристика современных методов обеззараживания воды ([28] и ссылки оттуда)

Метод обеззараживания воды	Технологические параметры	Влияние качества воды на эффективность обеззараживания	Энергоемкость, кВт·ч/м <sup>3</sup>	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4	5	6
Хлорирование жидким хлором	Для хлора 1-10 г/м <sup>3</sup> , 0,5 - 1 ч контакта, 0,3-0,5 г/м <sup>3</sup> остаточного хлора	С увеличением мутности, цветности, окисляемости и рН ухудшается	—	Обладает высокой дезинфицирующей способностью, относительно стойкое и сохраняет активность длительное время. Легко дозируется и контролируется. Может транспортироваться и использоваться в любом месте. Наиболее дешев	Образует ТГМ, для ликвидации которых требуется проведение дополнительной очистки. Образует продукты хлорирования с запахами (хлорфенолы). Требуются специальные хранилища, необходима промежуточная емкость для обеспечения 1ч контакта, постоянный контроль за работой дозатора. Опасное СДЯВ
Хлорирование с применением электролизных установок (в растворах NaCl)	То же	То же	0,01-0,1	Преимущества жидкого хлора сохраняются. Получение продукта на месте потребления по мере необходимости. Не требуются хранилища токсичного хлора и его транспортировка	Недостатки те же. Требуются дополнительные емкости для приготовления солевых растворов. Спецвентиляция. Дополнительные затраты ручного труда или автоматизация. Дополнительные требования по технике безопасности
Хлорирование с применением установок прямого электролиза природных слабоминерализованных вод	—	—	0,05-0,5	Преимущества сохраняются. Облегчается дозирование и эксплуатация. Легко поддается автоматизации. В технологической схеме отсутствуют дополнительные емкости для приготовления электролита. Затраты ручного труда минимальны	Малые значения выхода активного хлора по току, необходимость депассивации электродов от гидроксид-карбонатных отложений. Более высокая энергоемкость



1	2	3	4	5	6
Хлорирование концентрированными (хлорная известь, гипохлориты натрия и кальция) реагентами	- "-	- "-	—	Преимущества жидкого хлора сохраняются. Безопасность применения	Остро дефицитны. Требуются дополнительные емкости для приготовления рабочих растворов, сухие складские помещения. Быстро теряют активность. Затраты ручного труда
Хлорирование концентрированными водными растворами хлорсодержащих веществ	Для хлора 1-10 г/м <sup>3</sup> , 0,5 - 1 ч контакта, 0,3 - 0,5 г/м <sup>3</sup> остаточного хлора	С увеличением мутности, цветности, окисляемости и рН ухудшается	—	Преимущества жидкого хлора сохраняются. Относительная безопасность при работе	Дефицитны. Быстро теряют активность (малостойки). Затраты ручного труда. Необходимы емкости для разбавления и устройства для дозирования растворов
Хлорирование диоксидом хлора	Доза ClO <sub>2</sub> 0,3 - 2,0 г/м <sup>3</sup> , 0,5 ч контакта	- "-		Дезинфицирующая способность приближается к озону. Не образует токсичных продуктов хлорирования, обладающих мутагенной активностью. На эффект обеззараживания не влияет рН среды	Высокая стоимость, технологические трудности, возможность использования только на месте получения. Дефицитность реагентов
Хлорирование неорганическими хлораминами	Доза NH <sub>2</sub> Cl 1-5 г/м <sup>3</sup> , 1-3 ч контакта, 0,8 - 1,2 г/м <sup>3</sup> остаточного хлора	- "-		Снижение вероятности образования ТГМ в воде после хлорирования. Значительное уменьшение доз хлора	Меньшая окислительная способность и как следствие образование эмбрио- и гонадотоксических веществ при хлорировании пестицидов, ароматических аминов и пр.

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Иодирование, бромирование	Доза галогена $0,36-5 \text{ г/м}^3$ , $0,1-0,5 \text{ ч}$ контакта	При наличии органических веществ эффект повышается	—	Дезинфицирующая способность выше, чем у хлора. Меньшая длительность контакта с водой, расширение диапазона бактерицидного действия	Высокая стоимость, ограниченность наличия, технологические трудности, ограниченность применения. Образуются токсичные галогенсодержащие соединения
Озонирование	Доза озона $1-5 \text{ г/м}^3$ , не менее $0,2 \text{ ч}$ контакта; $0,1-0,3 \text{ г/м}^3$ остаточного озона	С увеличением концентрации взвешенных веществ эффект снижается	$0,03-0,20$	Наиболее высокая дезинфицирующая способность. Продукты окисления не обладают мутагенной активностью	Высокая стоимость, значительные технологические трудности, высокая опасность эксплуатации, необходимость немедленного потребления сразу после получения
Обработка перманганатом калия	Доза $\text{KMnO}_4$ $0,1-20 \text{ г/м}^3$ , перемешивание, $0,1-0,5 \text{ ч}$ контакта	То же	—	Удобен для дезинфекции трубопроводов, т.к. не требует специального оборудования. Не образует продуктов с неприятным запахом. Возможно длительное хранение рабочего раствора	Дезинфицирующее действие ниже, чем у озона и хлора. Дефицитен, требует ручного труда при приготовлении и тщательной дозировке
Обработка пероксидом водорода	Доза $\text{H}_2\text{O}_2$ $1-10 \text{ г/м}^3$ , $0,5-1 \text{ ч}$ контакта	С увеличением концентрации взвешенных веществ эффект снижается	—	Менее токсичен, чем другие окислители, расширение диапазона бактерицидного действия по сравнению с хлором, не образует ядовитых паров, не летуч	Высокая стоимость, технологические трудности при дозировании и контроле. На свету и при хранении разрушается

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Обработка ионами тяжелых металлов	Доза 0,05 - 5,0 г/м <sup>3</sup> , 1-2 ч контакта	С увеличением мутности, хлоридов, гидрокарбонатов окисление снижается	0,002-0,01	Несложное оборудование, компактность и надежность в эксплуатации. Длительное консервирующее действие	Дефицит чистых металлов, на свету теряет бактерицидность, необходимость точной дозировки, десорбции ионов тяжелых металлов перед употреблением воды
Коагулирование, флокулирование, фильтрование	Доза коагулянта 1 - 100 г/м <sup>3</sup> 0,1 - 5,0 ч экспозиции	Содержание взвешенных веществ и цветности усиливает эффект		Возможность обработки больших объемов воды, хорошо изучены и опробованы	Необходимость в реагентном хозяйстве, дозаторах, сооружениях для отстаивания обработанной воды. Необходимость выделения осадка. Значительная продолжительность процесса
Обработка $\gamma$ -облучением	Доза облучения $3,5 \cdot 10^4$ рад, 0,5 ч контакта	Не влияет	—	Безреагентный способ, компактен и достаточно надежен в эксплуатации	Недостаточно изучен, жесткие гигиенические нормы, затруднен контроль обеззараживания
Обработка ультрафиолетовыми лучами	Экспозиция 1 - 2 мин, $\lambda = 253,7$ нм. Доза облучения $> 6,94 \cdot 10^5$ кВт·ч/м <sup>2</sup>	С увеличением мутности и цветности резко ухудшается	0,01-0,12	Действие исключительно на биологические объекты и возможность не ограничивать дозу обработки. Разрушает токсины	Необходимость тщательной предочистки от взвешенных веществ, железа и цветности. Не обладает последствием. Значительные эксплуатационные затраты

1	2	3	4	5	6
Обработка высоковольтным зарядом	1-2,5 кВ, 10-25 кГц	Не влияет	1-30 кВт·ч/м <sup>3</sup>	Мгновенное действие, возможность полной автоматизации при эксплуатации. Не требует ручного труда	Сложная аппаратура, большие массы и габариты установок. Значительный расход электроэнергии
Электрический разряд малой мощности	—	—	1-10	То же	Двухступенчатая обработка, при небольших скоростях протока воды, значительный расход электроэнергии
Термообработка	100°С, 0,1 ч	Не влияет	116	Легко осуществима в полевых условиях	Возможность обработки малых количеств воды, высокая энергоемкость
Обработка переменным электрическим током	Напряженность поля 70 - 130 В/см, 6 - 15 с, 50°С	—	10-20	Не требует сложного оборудования, компактна	Высокая энергоемкость приводит к повышению температуры воды. Не обладает последствием
Вакуумирование	20-60°С, Р = 22 - 13,3 кПа, 0,2 - 0,5 ч	—	10-30	Возможность обработки при низких температурах, исключаящих термодеструкцию и изменение качественного состава жидкости	Ограниченная потребность, высокая стоимость и технологическая сложность
Обработка ультразвуком	12-25 кГц До 0,02 ч экспозиция	—	2-2,5	Преимущества безреагентного способа обеззараживания, возможность сочетать с другими видами дезинфекции	Недостаточно изучена, высокая энергоемкость, отсутствие промышленных образцов оборудования
Микрофильтрация	Р = 0,1 - 0,3 МПа	—	0,9-3,5	То же	Ограниченность периода эксплуатации мембран до 180 сут., малая производительность, отсутствие последствия

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вода питьевая: Государственный доклад по распоряжению Правительства РФ N 87-РЗ от 8.10.93 // Зеленый мир. - 1995. - N 18-20. - С. 6-10, 5-6, 6-8.
2. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. - Киев: Наук. думка, 1991. - 568 с.
3. Global Pollution and Health, WHO, UNEP. - Geneva, 1987. - P. 9-13.
4. Водный фактор в распространении кишечных протозойных заболеваний / В.А. Рябченко, Г.С. Горяинова, Н.А. Романенко, Г.И. Новосильцев // Водоснабжение и сан. техника. - Haustechn. - 1993. - N 5. - С. 25-26.
5. Современное состояние и задачи санитарно-протозоологических исследований питьевой воды / Н.А. Романенко, Г.И. Новосильцев, Рахманин Ю.А. и др. // Гигиена и санитария. - 1992. - N 2. - С. 22 - 25.
6. Авваакумов Г.А., Выборнова М.С. Состояние водоисточников и качество питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника. - 1991. - N 7. - С. 5.
7. Jones F. Public health aspects of the water cycle: a review // Appl. Geogr. - 1991. - Vol. 11, N 3. - P. 179-186.
8. Scherer C.W. Communicating water quality risk // J. Soil. and Water Conserv. - 1990. - Vol. 45, N 2. - P. 198-200.
9. Качество питьевой воды: проект, который предстоит реализовать / Л.И. Глоба, П.И. Гвоздык, Г.Н. Никовская, Н.Б. Загорная // Вестн. АН СССР. - 1991. - N 4. - С. 35-40.
10. Эльпинер Л.И. Питьевая вода: медико-экологические и технологические проблемы // Мелиорация и водн. хоз-во. - 1994. - N 2. - С. 12-14.
11. Порядин А.Ф. Экологические аспекты хозяйственно-питьевого водоснабжения в России // Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 1. - С. 23-31.
12. Сидоренко Г.И., Можаяев Е.А. Вопросы гигиены воды за рубежом // Гигиена и санитария. - 1994. - N 3. - С. 12-17.
13. Роль водного фактора в распространении паразитных болезней человека в России / С.А. Бэр, В.П. Сергиев, Н.А. Романенко, Г.Л. Плющева // Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 4. - С. 1120-1121.
14. Bianchi P.G. Agna potabile: problemi d'oggi..e di domani = Питьевая вода - проблема сегодняшнего и завтрашнего дня // Install. ital. - 1992. - Vol. 43, N 12. - P. 2006-2008, 2039-2040.
15. Новиков Ю.В., Плитман С.Н. Современные проблемы водоснабжения и санитарной охраны водоемов // Гигиена и санитария. - 1993. - N 2. - С. 6-8.
16. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Органические загрязнители питьевой воды: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, НИОХ СО РАН. - Новосибирск, 1993. - 167 с. - (Сер. Экология. Вып. 26.)
17. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Марганец в питьевой воде: Аналит. обзор // ГПНТБ СО АН СССР; Новосиб. ин-т орган. химии. - Новосибирск, 1991. - 68 с.
18. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор в 3 ч. / Отв. ред. О.Ф. Васильев. - Новосибирск, 1989. - Ч. I. - 140 с., Ч. II. - 204 с., Ч. III. - 204 с.
19. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 8 с.
20. Современные методы обеззараживания природных вод / М.Б. Цинберг, П.П. Межетовская, Ф.Ф. Хамидуллина, Ю.М. Рахальский. - М.: ВНИИЭгазпром, 1990. - 34 с.
21. Куликов С.М. Приоритетные токсиканты в питьевой воде: стандарты на содержание, анализ, удаление // Сиб. хим. журн. Изв. Сиб. отд-ния. РАН. - 1992. - Вып. 6 (нояб. - дек.). - С. 111-123.
22. Sayre I.M. International Standards for Drinking Water // J. of the Amer. Water Warus Assoc. - 1988. - Vol. 80, N 1. - P. 53-60.
23. Neal R.A. Assessing Toxicity of Drinking Water Contaminants. An Overview // Ibid. - 1990. - Vol. 82, N 10. - P. 44-47.

24. Экологические аспекты экспертизы изобретений / Н.Г. Рыбальский, О.Л. Жакетов, А.Е. Ульянова, Н.П. Шепелев. - Ч. 1. - М.: ВНИИПИ, 1989. - С. 121, 137-139.
25. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод: Учебник для вузов. - М.: Высш. шк., 1987. - 479 с.
26. Николадзе Г.И., Сомов Т.А. Водоснабжение. - М.: Стройиздат, 1995. - 688 с.
27. Использование хлорирования для обеззараживания питьевой воды / И.П. Томашевская, О.С. Савчук, Л.П. Корниевская, Л.А. Кульский // Химия и технология воды. - 1989. - Т. 11, N 5. - С. 449-458.
28. Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования // Там же. - 1990. - Т. 12, N 4. - С. 326-349.
29. Шевченко М.А., Таран П.Н. Возможности использования хлора для очистки природных и сточных вод // Там же. - 1984. - Т. 6, N 6. - С. 537-546.
30. Детин И.И., Мельцер В.В., Медриш Г.Л. Очистка и обеззараживание природных вод для питьевых целей // Экология и приборостроение. - М., 1991-1992. - С. 15-19.
31. Отечественное оборудование и услуги по эффективному и безопасному использованию хлора в системах водоснабжения и канализации / В.М. Залиопо, Л.Т. Шикина, О.В. Ширяева и др. // Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 394-397.
32. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезин-фицирующие вещества. - М.: Техника, 1976. - 127 с.
33. Маслоков А.П., Рахманин Ю.А., Матюшин Г.А. О механизме бактерицидного действия химических дезинфектантов // Гигиена и санитария. - 1991. - N 11. - С. 6-11.
34. Haas C.N., Engelbrecht R.S. Chloride dynamics during inactivation of coliforms, acid-fast bacteria and yeasts // Water Res. - 1980. - Vol. 14, N 12. - P. 1749-1757.
35. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. - Киев: Вища шк., 1983. - 240 с.
36. Water Chlorination. Environmental Impact and Health Effects / R. Golley et al. - Michigan: Ann Arbor Sci., 1983. - 440 p.
37. Kucharski M. Zanieczyszczenia organiczne wodnich przemiany i interakcja z od czynnikami stosowanymi w oczyszczalniach. Cz. 1. Związki chloroweoorganiczne = Органические загрязнения вод, их изменение и взаимодействие с реагентами, применяемыми при очистке. Ч.1. Галогенорганические соединения // Zesz. nauk P.Bialost. Mat. fiz. chim. - 1992. - N 13. - P. 45-62.
38. Chlorination drinking water and bladder cancer: effect of misclassification of risk estimates / C.F. Zyreh, R.F. Woolson, T. O'Gorman et al. // Arch. Env. Health. - 1989. - Vol. 44, N 4. - P. 252-259.
39. Inorganic and organic byproducts of the reactions between chlorite, activated carbon and phenolic compounds / Karpec N., Yel Zeitner, De Zaat J., Marcell Dora et al. // Envir. Sci. and Technol. - 1994. - Vol. 28, N 2. - P. 222-230.
40. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. Экологические аспекты охраны источников питьевого водоснабжения // Человек и экология. Экспресс-информ. - М.: НПО "Союзмединформ", 1993. - Вып. 4-6. - С. 14-20.
41. Петерзон Д. Побочные продукты при обработке воды с использованием сильных средств окисления // Материалы междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 538-539.
42. Рахманин Ю.А., Ческис А.Б., Михайлова Р.И. Актуальные задачи совершенствования системы требований и контроля качества питьевой воды // Гигиена и санитария. - 1992. - N 9-10. - С. 42-47.
43. Кульский Л.А. Пути решения технологических задач водоочистки // Проблемы сохранения, защиты и улучшения качества природных вод. - М.: Наука, 1982. - С. 97-102.
44. Warthington P. Organic micropollutants in the aqueous environment // Proc. 5th Int. Conf. "Chem. Prot. Environ." - 1985, Zeuven 9-13 Sept. 1985. - Amsterdam, 1986. - P. 235-254.
45. Randtke S.J. Organic Contaminant removal by coagulation and related process combination // JAWWA. - 1988. - Vol. 80, N 5. - P. 40-56.
46. Руководство по критерию качества питьевой воды: Рекомендации. - Женева: ВОЗ. - 1986. - Т. 1. - 125 с.
47. Ильницкий А.П., Королев А.А., Худолеев В.В. Канцерогенные вещества в водной среде. - М.: Наука, 1993. - С. 176-185.

48. Jin S., Carison R.M. Susceptibility of Environmentally Important Heterocycles to Chemical Desinfection: Reactions with aqueous Chlorine, Chlorine Dioxide, and Chloramine // *Environ. Sci. Technol.* - 1984. - Vol 18, N 10. - P. 743-748.
49. Chaim Rqv-Acha, Eheed Closhen Aqueous Reactions of Chlorine Dioxide with Hydrocarbons // *Ibid.* - 1987. - Vol. 21, N 11. - P. 1069-1074.
50. Staale J., Gribbestand J.S. Influence of Humic Substances on the formation of Chlorination Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Chlorination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Polluted Water // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 8. - P. 978-981.
51. Качество воды и проблемы водоснабжения г. Красноярск / А.И. Рубайло, Н.Н. Павленко, В.Н. Бубенцов и др. // *Материалы междунар. конгресса "Вода: Экология и технология"*. Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино Интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 653-668.
52. Fam S., Stenstrom M.K. Precursors of non-volatile chlorination by-products // *J. Water Pollut. Contr. Fed.* - 1987. - Vol. 59, N 11. - P. 969-978.
53. Образование полихлорированных диоксинов и дибензофуранов при хлорировании воды / C. Rappe, S.E. Swanson, B. Gias, K.P. Kringstad // *Chemosphere.* - 1989. - Vol. 19, N 12. - P. 1975-1980.
54. Галогенсодержащие соединения питьевой воды и здоровье населения / В.Г. Рябухин, П.П. Шахов, И.А. Будеев и др. // *Науч. тр. / Новосибир. мед. ин-т.* - Новосибирск, 1987. - N 127. - С. 51-53.
55. Formation of drinking water mutagens by aqueous chlorination of phenolic model compounds / Vivi-Ann Zangrik, Henri Osmo, Kronberg Zeif et al. // *Joensuu Liiopisto.* - 1989. - N 29. - P. 52-53.
56. Коршунова Н.В. Трансформация "лигнинных" веществ при реагентной обработке воды хлором // *Тез. докл. на выезд. пленуме пробл. комиссии "Гигиенические аспекты охраны окружающей среды в Сибири"*. - Томск, 1989. - С. 21-22.
57. 3-chloro-4(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H) furanone induces gene mutations and inhibits metabolic cooperation in cultured chinese hamster cells / M. Hisako, W. Mia, M. Kyomu, O. Toshihiro // *J. Toxicol. and Environ. Health.* - 1994. - Vol. 43, N 1. - P. 65-72.
58. Изучение опасности галогенизированных органических соединений, образующихся в процессе хлорирования питьевой воды / Ю.А. Рахманин, Е.В. Шта-нников, И.Е. Ильин и др. // *Гигиена и санитария.* - 1985. - N 3. - С. 4-7.
59. Kiuru H. Klooridesifointi ja pintavedesta valmistetum talousveden terveysriskit = Обеззараживание хлором и риск для здоровья при использовании хлорированных поверхностных вод для домашних нужд // *Vesitalons.* - 1994. - Vol. 35, N 6. - P. 1-3, 42.
60. Berez J.P. Chlorination of drinking water chemistry and toxicology of endogenous and exogenous byproducts of desinfection // *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unif. Oper. and Process Batonfured, 3-7 Sept. 1989; 405th Event Enr. Fed. Chem. Eng.* - Budapest, 1989. - P. 19-20.
61. Racand P., Rauzy S. Etude de la cinetique de formation des principaux sous-produits de chloration = Изучение кинетики образования основных вторичных продуктов при хлорировании питьевой воды // *Techn., Sci. Meth.* - 1994. - N 5. - P. 243-253.
62. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // *Химия и технология воды.* - 1991. - Т. 13, N 11. - С. 1013-1022.
63. Бонтер Л.И., Алексеева Л.П., Хромченко Я.Л. Влияние органических примесей в природной воде на образование токсичных летучих галогеналканов при ее хлорировании // *Там же.* - 1986. - Т. 8, N 1. - С. 37-41.
64. Летучие галогенорганические загрязнения питьевых вод, образующиеся при водоподготовке / Л.И. Гюнтер, Л.П. Алексеева, М.Р. Петрановская и др. // *Там же.* - 1985. - Т. 7, N 5. - С. 59-64.
65. Руководство по контролю качества питьевой воды. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. - Женева: ВОЗ. - 1987. -Т. 2. - 325 с.
66. Красовский Г.Н., Ильницкий А.П., Воронин В.М. Обоснование предельно допустимой концентрации хлороформа в питьевой воде // *Гигиена и санитария.* - 1991. - N 2. - С. 14-15.
67. К гигиенической оценке содержания хлороформа в питьевой воде / А.Ф. Скворцов, Е.П. Сергеев, Н.П. Елоховская и др. // *Там же.* - 1983. - N 3. - С. 10-13.
68. Руководство на технологию подготовки питьевой воды, обеспечивающую выполнение гигиенических требований в отношении хлорорганических соединений. - М.: ОНТИ Акад. коммун. хоз-ва им. К.Д. Памфилова, 1989. - 24 с.
69. Bull R. Carcinogenic and Mutagenic Properties of Chemicals in Drinking Water // *The Science of the Total Environment.* - 1985. - Vol. 47, N 12. - P. 385-413.

70. Хромченко Я.Л., Рудницкий В.А., Руденко Б.А. Влияние некоторых факторов на процесс образования хлороформа в питьевых водах // *Химия и технология воды*. - 1982. - Т. 4, N 5. - С. 428-430.
71. Сергеев С.Г., Казнин Ю.Ф., Кравчук А.В. Структура и закономерности загрязнения летучими хлорорганическими соединениями речной и питьевой воды в Кузбассе // *Гигиена и санитария*. - 1993. - N 8. - С. 11-13.
72. Kruithof J.C., Hess A.F., Manwaring J.F. Removal of organic contaminants from drinking water // *Aqua*. - 1985. - N 2. - P. 89-99.
73. Smith M., George E., Zenick H. Developmental Toxicity of Halogenated Acetonitriles: Drinking Water By-Products of Chlorine Disinfection // *Toxicology*. - 1987. - Vol. 46, N 1. - P. 83-93.
74. Dulin D., Drassman H., Mill T. Products and Quantum Yields for photolysis of chloroaromatics in water // *Environ. Sci. Technol.* - 1986. - Vol. 20, N 1. - P. 73-77.
75. Zepp R.G. Factors affecting the photochemical treatment of hazardous waste // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 3. - P. 256-257.
76. Johnsen S., Gribbestad J.S. Influence of Humic Substances on the formation of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Chlorination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Polluted Water // *Ibid.* - 1988. - Vol. 22, N 8. - P. 978-981.
77. Hileman Bette Cancer risk found from water chlorination // *Chem. and Eng. News*. - 1992. - Vol. 70, N 28. - P. 7-8.
78. Poirier O.E. Engineering considerations: chloramine and chlorine dioxide // *J. N. Eng. Works Assoc.* - 1991. - Vol. 105, N 4. - P. 273-278.
79. Helishom E.H. Removing contaminated VOCs from water // *Chem. Eng. (USA)*. - 1992. - Suppl. - P. 40-44.
80. Baum R. An industry in the drink // *Engineer (Gr. Brit.)*. - 1992. - Vol. 275, N 7117. - P. 20-21.
81. Уменьшение концентрации хлорорганических соединений / Л.П. Алек-сеева, В.Л. Драгинский, С.Г. Сергеев, Т.Н. Смирнова // *Водоснабжение и сан. техника*. - *Haustechn.* - 1994. - N 11. - С. 4-6.
82. Dvenat M., Pouillot M. Z'action du dioxyde de chlore en preoxydation et en desinfection des eaux // *Eau, ind., nuisances*. - 1994. - N 172. - S. 44-48.
83. Russo P.G., Bayati M. Drinking water contamination: detection and elimination // *Water Cond. and Purif.* - 1994. - Vol. 36, N 8. - P. 124.
84. Zimmer G. Wasser aufbereitung mittels Chlordioxid // *Dtsch. Milchwirt.* - 1994. - Bd 45, N 11. - S. 500-501.
85. Foss G.M. The use of chloroamines - past, present and future // *J.N. Engl. Water Works Assoc.* - 1990. - Vol. 104, N 2. - P. 146-148.
86. Влияние антропогенных изменений среды на здоровье человека: Обработка питьевой воды и здоровье человека // *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*. - 1988. - N 8. - С. 46-64.
87. Сыркина И.Г., Ульянкина Г.С., Абрамова В.И. Дезинфицирующие средства: Обзорн. информ. сер. "Хлор. пром-сть". - М.: НИИГЭХИМ, 1986. - 87 с.
88. Усольцев В.А., Соколов В.Д., Краснова Т.А. Водоподготовка с использованием гипохлорита натрия // *Водоснабжение и сан. техника*. - *Haustechn.* - 1994. - N 11. - С. 6-8.
89. IARS Monogr. Eval. Carcinogen. Risks Hum. Vol. 52. Chlorinat. Drink Water; Chlorinat. by-products; some other Halogenat. Compounds; Cobalt and Cobalt Com-pounds: Views and Expert Opinions IARS Work Group, Zyone 12-19 June, 1990. - Zyone, 1991. - P. 3-515.
90. Корженяк И.Г., Ромашин О.П. Получение диоксида хлора для обеззараживания и очистки питьевых и сточных вод // *Хим. пром-сть*. - 1994. - N 11. - С. 748-753.
91. Stevens A.A., Symons J.M. Alternative Disinfection Processes // *from Organic Carcinogens in Drinking Water. Detection, Treatment and Risk Assessment* ed. Neil M. Ram et al. - N.Y., Chichester, et al.: a Wiley. Interscience Publ., 1988. - P. 265-289.
92. Comparative Subchronic Toxicity Studies of Three Disinfectants / F.B. Daniel, Z.W. Condit, M. Robinson et al. // *J. Amer. Water Works Assoc.* - 1990. - Vol. 82, N 10. - P. 61-69.
93. Усольцев В.А., Соколов В.Д., Краснова Т.А. Сравнительная оценка качества питьевой воды при обеззараживании // *Водоснабжение и сан. техника*. - *Haustechn.* - 1994. - N 4. - С. 23-24.
94. Краснова Т.А., Усольцев В.А. Экологические и экономические аспекты использования технического гипохлорита натрия в практике водоподготовки // *Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология"*. Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 480-488.



95. Electronic chlorination responds to flash changes in water quality // *Water and Waste Treat. (Gr. Brit.)*. - 1992. - Vol. 35, N 7. - P. 37.
96. Заявка 0555598 ЕПВ N 92400356.9, МКИ5 С О2 F 1/76, С О2 F 1/68. Composition pour la desinfection de l'eau par le produit d'electrochloration et utilisation de cette composition / F. Heurtebise, P. Teissedre. - Заявл. 11.2.92; Оpubл. 18.8.93.
97. Заявка 2661668 N 9005842, Франция МКИ5 С О2 F 1/50. Procédé de desinfection de l'eau et compositions pour sa mise en oeuvre / J. Spittler Zab. MCS - PHARMA. - Заявл. 2.05.90; Оpubл. 8.11.91.
98. Медриш Г.Л. Методы и оборудование для обеззараживания воды хлор-содержащими соединениями (хлор-газ, электролитический гипохлорит, прямой электролиз) и бактерицидным излучением с попутной утилизацией образующегося озона // *Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология"*. Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 498-502.
99. Dore M., Pouillot M., Dvenat M. Z'utilisation du bioxyde de chlore dans le traitement des eaux potables // *Eau, ind., nuisances*. - 1991. - N 145. - P. 64-66.
100. Pouillot M., Dvenat M. Z'action du dioxyde de chlore en preoxydation et en desinfection des eaux // *Ibid.* - 1994. - N 172. - P. 4-48.
101. Rippon P.W., Wyness A.J. Aus deutschen Hahnen frisch in das Glas // *Umweltmagazin*. - 1994. - Bd 23, N 7. - S. 57.
102. Пат. N 763185, США 5122282 МКИ5 С О2 F 1/76. Method for treating water and for wastewater / J.A. Mason. - Заявл. 20.09.91; Оpubл. 16.07.92.
103. Wolf R.Z., Ward N.K., Olson B.H. Inorganic chloramines as drinking Water disinfectants: a review // *J. Amer. Water Works Assoc.* - 1984. - Vol. 76, N 5. - P. 74-88.
104. Worley S.D., Williams D.E. Desinfecting Water with a Mixture of free Chlorine and an organic N-Halamine // *Ibid.* - 1988. - Vol. 80, N 1. - P. 69-70.
105. Медриш Г.Л. Оборудование и приборы для обеззараживания воды // *Водоснабжение и сан. техника*. - *Haustechn.* - 1993. - N 2. - С. 7-8.
106. Комплекс малогабаритных установок для производства питьевой воды из природных источников / В.П. Василевский, С.И. Гдалин, Э.Г. Новицкий, Н.И. Рукобальский // *Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология"*. Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 373-375.
107. Обеззараживание природных и сточных вод хлорными реагентами, получаемыми на месте потребления / Б.Ф. Лямаев, В.В. Болдырев, О.С. Савлук, В.В. Гончарук и др. // *Химия и технология воды*. - 1994. - Т. 16, N 6. - С. 653-660.
108. Савлук О.С., Томашевская И.П., Сиренко Л.Г. Интенсификация процесса обеззараживания воды хлором // *Гигиена и санитария*. - 1990. - N 12. - С. 26-29.
109. Fissinger F., Rook J.J., Duquet J.P. Alternative methods for chlorination // *The Science of the Total Environ.* - 1985. - N 47. - P. 299-315.
110. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Госстрой СССР. - М.: Стройиздат, 1985. - 136 с.
111. Тарасевич Ю.И. Природные, модифицированные и полусинтетические сорбенты в процессах очистки воды // *Химия и технология воды*. - 1994. - Т. 16, N 6. - С. 626-640.
112. Singh D.K., Abha M. Removal of organic pollutants by the use of iron (III) hydroxide-loaded marble // *Separ. Sci. and Technol.* - 1993. - Vol. 28, N 10. - P. 1923-1931.
113. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. - Л.: Химия, 1987. - 208 с.
114. Пат. N 542799, США 5076932 МКИ5 В О1 D 61/36. Removal of trau contamination from water / J. Tayler // *Separation Dynamics Inc.* - Заявл. 22.06.90; Оpubл. 31.12.91.
115. Ремез В.П. Сорбенты типа "Фежел" // *Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология"*. Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 649-651.
116. Казанцев А.Е., Ремез В.П. Сорбционные материалы на носителях в технологии обработки воды // *Химия и технология воды*. - 1995. - Т. 17, N 1. - С. 50-60.
117. Гончарук В.В., Ставская С.С. Медико-биологические аспекты качества питьевой воды // *Там же*. - 1994. - Т. 16, N 5. - С. 479-497.
118. Shen J. Способ скоростного перемешивания при хлорировании воды, исследование его эффективности // *Huanjing Kexue = Chin. J. Environ. Sci.* - 1992. - Vol. 13, N 3. - P. 55-59.
119. Кульский Л.А., Савлук О.С., Дейнега Е.Ю. Влияние электрического поля на процессы обеззараживания воды. - Киев, 1980.

120. Минц О.Д. Применение ультрафиолетового облучения для обеззараживания питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника. - 1987. - N 7. - С. 29-30.
121. Waniorek A. UV-desinfection die chemicalicnfree alternative // TAB: Techn. Bau. - 1994. - N 2. - S. 51-52.
122. Потапченко Н.Г., Томашевская Н.П., Иляшенко В.В. Оценка совместного действия УФ-излучения и хлора на выживаемость микроорганизмов в воде // Химия и технология воды. - 1993. - Т. 15, N 9-10. - С. 678-682.
123. Roy L.W. Ultraviolet disinfection of potable water // Environ Sci. Technol. - 1990. - Vol. 24, N 6. - P. 768-773.
124. Новые подходы к разработке технологии очистки и обеззараживания питьевой воды с применением источников УФ-излучения / Ю.И. Скурлатов, Е.В. Штамм, Е.Г. Хайлов и др. // Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 670.
125. Скидальская А.М. Новые данные о механизме обеззараживания питьевой воды хлором и гамма-излучением // Гигиена и санитария. - 1969. - N 11. - С. 11-17.
126. Петров А.И., Шубин В.Н., Куликов А.В. Роль дозы и синергический эффект в инактивации микроорганизмов гамма-излучением и хлорированием // Химия высоких энергий. - 1985. - Т. 19, N 5. - С. 473-474.
127. Обеззараживание воды галогенами / И.П. Томашевская, Н.Г. Потапченко, В.Н. Косинова, О.С. Савлук // Химия и технология воды. - 1994. - Т. 16, N 3. - С. 316-321.
128. Савлук О.С. Пути интенсификации антимикробного действия дезинфектантов // Там же. - 1982. - Т. 4, N 1. - С. 79-82.
129. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Там же. - 1995. - Т. 17, N 1. - С. 3-33.
130. Потапченко Н.Г., Иляшенко В.В., Савлук О.С. Обеззараживание воды при совместном воздействии пероксида водорода и ионов меди // Там же. - С. 78-84.
131. Савлук О.С., Томашевская И.П., Косинова В.Н. Интенсификация обеззараживания воды гипохлоритом натрия в присутствии ионов меди или серебра // Там же. - 1990. - Т. 12, N 1. - С. 50-52.
132. Glaze W.H. Drinking-water treatment with ozone // Environ. Sci. Technol. - 1987.- Vol. 21, N 3. - P. 224-230.
133. Pawelek J. Wybrane zagadnienia ozonowania wody w Szwajcarii // Gaz, woda i techn. sanit. - 1992. - Vol. 66, N 8. - P. 187-195.
134. Шуберт С.А., Демин И.И., Драгинский В.Л. Озонирование как метод улучшения качества воды // Водоснабжение и сан. техника. - 1985.- N 1. - С. 2-3.
135. Разумовский С.Д. Озон в процессах восстановления качества воды // ЖВХО им. Менделеева. - 1990. - Т. 35, N 1. - С. 77-88.
136. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974.
137. Kogelschatz U. Advanced ozone generation // Process Technologies for water treatment / Ed. S. Stucki. - N.Y.: Plenum Press, 1988. - P. 87-118.
138. Thorp K. Bibliography of ozone technology // Illinois: Illinois Technol. Inst. - 1955. - Vol. 2.
139. Stucki S. Ozonation // Handbook of water purification / Ed. W. Lorch. - Chichester: J.Wiley & Sons, 1987. - P. 513-529.
140. Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U. Ozone syntesis from oxygen in dielectric- barrier discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1987. - N 20 - P. 1421-1437.
141. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Скорая Л.А. О температурной зависимости кинетики электросинтеза озона из кислорода // Журн. физ. химии. - 1986. - Т. 60, вып. 5 - С. 1130-1139.
142. De Greef E. Reactions of ozone with organic micropollutants during preparation of drinking water // Aquatic polutants / Ed. O. Hutzinger et al. - Oxford: Pergamon Press, 1978. - P. 495-497.
143. Peyton G.R., Glaze W.H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation // Environ. Sci. Technol. - 1988. - Vol. 2, N 7. - P. 761-767.
144. Aieta E.M. et al Advanced oxidation process for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot=scale Evaluation // J. AWWA Research and Technology. - 1988. - Vol. 60, N 5. - P. 64-72.
145. Adams C.D., Randtke S.J. Ozonation byprodukts of atrazine in syntetic and natural water // Environ. Sci. Technol. - 1992. - Vol. 26, N 11. - P. 2218-2227.

146. Cavanagh J.E. Ozonation byproducts: identification of bromohydrins from the ozonation of natural water with enhanced bromide levels // *Ibid.* -1992. - Vol. 26, N 8. - P. 1658-1662.
147. Гончарук В.В. и др. Взаимодействие производных симм-триамина с хлором и озоном // *Химия и технология воды.* - 1994. - Т. 16, N 3. - С. 250-255.
148. Beltran F.J., Gonzalez M. Study of ozonation of organics in water using unsteady state and turbulent adsorption theories // *J. Environ. Sci. and Health. A.* - 1992. - Vol. 27, N 6. - P. 1433-1452.
149. Ohashi Norio и др. Изучение взаимодействия органических пестицидов с озоном в воде, идентификация продуктов реакции // *Jap. J. Toxicol. and Environ. Health.* - 1993. - Vol. 39, N 6. - P. 522-533.
150. Beltran F.J., Rivas F.J., Acedo B. Direct, radical and competitive reactions in the ozonation of water micropollutants // *J. Environ. Sci. and Health. A.* - 1993. - Vol. 28, N 9. - P. 1947-1976.
151. Гончарук и др. Очистка воды от синтетических пиретроидов - эфиров циклопропанкарбонной кислоты // *Химия и технология воды.* - 1994. - Т. 16, N 3. - С.291-293.
152. Поспелов М.В. и др. Образование симметричных диоксидилалкилперекисей при озонировании  $\alpha$ -олефинов в присутствии воды // *Журн. орг. химии.* - 1978. - Т. 14. - С. 247-251.
153. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакций озона с ароматическими углеводородами // *Изв. АН СССР, сер. хим.* - 1971. - С. 2657.
154. Hoigne J. The chemistry of ozone in water // *Process technologies for water treatment* / Ed. S. Stucki. - N.Y.: Plenum Press, 1988. - P. 121-141.
155. Haag W.R., David Yao C.C. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants // *Environ. Sci. Technol.* - 1992. - N. 26. - P. 1005-1013.
156. Niki E. et al. Ozonation of organic compounds // *J. Org. Chem.* - 1979. - Vol. 44, N 13. - P. 2137-2142.
157. Апельцина Е.И., Алексеева Л.П., Черская Н.О. Проблемы озонирования при подготовке питьевой воды // *Водоснабжение и сан. техника.* - 1992. - N 4. - С. 9-11.
158. Sayato Y. Токсикологическая оценка продуктов, образующихся при озонировании органических веществ, содержащихся в воде // *Jap. J. Toxicol. and Environ. Health.* - 1993. - Vol. 39, N 4. - P. 251-265.
159. Ono Y., Somija I., Kawamura M. The evaluation of genotoxicity using DNA repairing test for chemicals produced in chlorination and ozonation processes // *Water Sci. and Technol.* - 1991. - Vol. 23, N 1-3. - P. 329-338.
160. Chou C.C., Que Hee S.S. Microtox EC50 values for drinking water by products, produced by ozonolysis // *Ecotoxicol. and Environ. Safety.* - 1992. - Vol. 23, N 3. - P. 355-366.
161. Thorell B. et al. Characterization and identification of odorous compounds in ozonated water // *Water Sci. and Technol.* - 1992. - Vol. 25, N 2 - P. 139-146.
162. Grassi M.T., De Figueiredo J.W. Ozonizacao de aguas: aspectos quimicos e toxicologicos // *Rev. DAE.* - 1993. - Vol. 53, N 173. - P. 1-6.
163. Малышева А.Г. Методические основы изучения гигиенической безопасности при эксплуатации бытовых озонаторов // *Гигиена и санитария.* - 1994. - N 6. - С. 42-46.
164. Klein H.-P. Ozone in water treatment processes // *Process Technologies for Water Treatment* / Ed. S. Stucki. - N.Y.: Plenum Press, 1988. - P. 145-156.
165. Stucki S., Bauman H. Application of electrochemical ozone generators in ultrapure water systems // *Ibid.* - P. 191-201.
166. Драгинский В.Л. Озонирование при подготовке питьевой воды // *Водо-снабжение и сан. техника.* - 1993. - N 2. - С. 5-6.
167. Ипатов С.Д. и др. Использование озонатора для обеззараживания систем пресной воды // *Технология судостроения.* - 1992. - N 1. - С. 54-55.
168. Ozone for Mid-Kent // *Water and Waste Treat. (GBR)* - 1992. - Vol. 35, N 11. - P. 44.
169. Wasowski J. Wspolczesne kierunki ozonowania i sorpeji na Weglu aktywnym w uzdatnianiu wodu // *Gas, woda i techn. sanit.* - 1992. - Vol. 66, N 12. - P. 288-290.
170. Пат. 5114549 США, МКИ5 С 02 F 1/78. Method and apparatus for treating water using electrolytic ozone // Shimamune Takayuki et al. / НКИ 204/149.
171. Pryor A., Bukay M. Economics and performance of cooling tower ozonation: six case histories // *Int. Water Conf.: Offic. Proc. 51st Annu. Meet., Pittsburgh, Pa, Oct. 22-24.* - 1990. - P. 188-197.
172. Wasowski J. Nove osiagniecia w technologii ozonowania wody // *Gas, woda i techn. sanit.* - 1992. - Vol. 66, N 10. - P. 243-245.

173. Aldnnadner M. et al. L`ozone ou la troisieme forte essentielle de l`oxygene apres l`air et l`eau // Adour-Garonne. - 1993. - Vol. 58. - P. 3-7.
174. Effective ozonation // Int. Environ. Technol. - 1993. - Vol. 3, N 3. - P. 12.
175. Pure Thames water // Process Eng. (Austral.). - 1992. - Vol. 20, N 1. - P. 98.
176. Заявка 2671548 Франция, МКИ5, С 02 F 1/72 1/78. Procéd et dispositif d`oxydation des micropollutants organiques dans les eaux par le couple O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Н. Pailard.
177. Пат. 2019262 Россия, МКИ5 В 01 Д 24/18. Устройство для очистки воды / М.Г. Журба // БИ. - 1994. - N 17.
178. Stancovic I. Savremeni postupci preciscavanja vode za pice // Hem. ind. - 1994. - Vol. 48, N 9. - P. 216-224.
179. Schleicher C.L. Small scale ozonation systems and applications // Water Cond. and Purif. - 1994. - Vol. 36, N 6. - P. 52-57.
180. Scoville P. Active oxygen. The technology of the future // Ibid. - 1994. - Vol. 35, N 12. - P. 30-33.
181. Coke A.L. Proper ozone dosage. Critical to it application // Ibid. - P. 24-28.
182. Заявка 2692882 Франция, МКИ5, С 02 Г 1/78, 1/50. Procédé de traitement, notamment d`eaux a potabiliser a l`ozone. Installation powe la nuse en oluvre du procede / N. Martin, Ph. Serphy.
183. Пат. 2006485 Россия, МКИ5, С 02 F 1/78 N 5023004/26. Установка для обработки озоном жидкости / Ю.М. Юмагузин, Б.К. Сушко, Г.Г. Максимов // БИ. - 1994. - N 2.
184. Schwarzer H. Purification of raw potable water using advanced oxidation processes // Chim. oggi. - 1995. - Vol. 13, N 6. - P. 17-19.
185. Заявка 2668716 Франция, МКИ5 В 01 F 5/18, 3/04 N 9013770. Instalation pour le ozonation d`eau a purifier / L. Patrier.
186. Заявка 2107501 Япония, МКИ5 С 01 В 13/11, С 02 F 1/78 N 63-261245. Ozomizer / Иноуэ Киеси.
187. Пат. 5015394 США, МКИ5 С 02 F 1/78 N 249529. Apparatus and method for the treatment of water with ozone / Mc Ellhenney.
188. А.с. 1606464 СССР, МКИ5 С 02 F 1/78. Устройство для озонирования воды / Т.Е. Мелиди и др.
189. А.с. 1608108 СССР, МКИ5 С 01 В 13/11 N 4244560/31-26. Трубчатый озонатор / В.И. Пантелеев, А.К. Пантелеева // БИ. - 1990. - N 43.
190. А.с. 1632951 СССР, МКИ5 С 02 F 1/78, 3/20, 3/26 N 44439537/26. Устройство для озонирования питьевой воды / П.А. Витязь и др. // БИ. - 1991. - N 9.
191. Пат. 5069880 США, МКИ5 В 01 J 19/08 В 01 J 19/12 N 643712. Ozone sterilizer / E.L. Karlson.
192. Annusewicz A. Ozon w technologii uzdatniania wody // Gas, woda i techn. sanit. - 1992. - Vol. 66, N 8. - P. 190-2.
193. Яблокова М. Пути совершенствования аппаратурного оформления процессов озонирования воды // Журн. прикл. химии. - 1992. - Т. 66, N 1. - С. 275.
194. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В. Озонаторы с эмалированными электро-дами // Водоснабжение и сан. техника. - 1965. - N 1. - С. 6.
195. Шевелев Т.А., Орлов Г.А. Водоснабжение больших городов зарубежных стран. - М.: Стройиздат, 1987. - 352 с.
196. Handbook of ozone technology and applications. Vol. 2. Ozone fur drinking Water treatment / Ed. R.G. Ricc, A. Netzor. - Boston etc.: Ann. Arbor Science Publ., 1984. - 378 p.
197. Орлов В.А. Озонирование воды. - М.: Стройиздат, 1984. - 89 с.
198. Авцын А.П., Жаворонков А.А. Патология флюороза. - Новосибирск: Наука, 1981. - 332 с.
199. Краткая химическая энциклопедия. - М.: Сов. энцикл., 1967. - Т. 5. - С. 571-579.
200. Фтор и фториды. - Женева: ВОЗ, 1989. - 114 с. (Гигиенические критерии состояния окружающей среды. - Вып. 36).
201. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 1. Рекомендации. - М., 1986. - 120 с.
202. Hileman B. Fluoridation of Water // Chem. and Eng. News. - 1989. - Aug. 1. - P. 26-42.
203. О фторировании питьевой воды / В.Д. Ванханен, В.И. Агарков, А.А. Артемов и др. // Гигиена и санитария. - 1993. - N 1. - С. 76-77.
204. Лукомский И.Г. Фтор в медицине. - М.; Л., 1940. - 91 с.
205. Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М., 1960. - 544 с.

206. Габович Р.Д., Овруцкий Г.Д. Фтор в стоматологии и гигиене. - Казань, 1969. - 512 с.
207. Габович Р.Д., Минх А.А. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. - М.: Медицина, 1979. - 199 с.
208. Keen Annette Fluoride in drinking water // *Water Technol.* - 1990. - Vol. 13, N 4. - P. 22, 24.
209. Кондрик Е.К., Сергеева Н.Л., Кавызина Л.И. Эколого-гигиенические проблемы алюминиевых заводов // *Гигиена и санитария.* - 1993. - N 8. - С. 7-10.
210. Intoxication fluorique aigue liee a un systeme de distribution publique d'eau = Острая интоксикация фтором в условиях общественной сети распределения / B.D. Gessner, M. Beller, Y.P. Middaugh, G.M. Whitford // *Energ. santel Serv. etud. med.* - 1994. - Vol. 5, N 3. - P. 415.
211. Ларионов Б.В., Хасанжин И.И. Современные проблемы фторирования питьевой воды // *Гигиена и санитария.* - 1993. - N 8. - С. 24-27.
212. Carton A.Y. Voices of opposition have been suppressed since carty days of fluoridation // *Chem. and Eng. News.* - 1988. - Aug. 1. - P. 36-37.
213. Фтор в питьевой воде Ворошиловграда и его влияние на заболеваемость детей кариесом / И. Островская, А.С. Колесников, И.М. Перская, А.С. Грушевская // *Гигиена и санитария.* - 1973. - N 11. - С. 101.
214. Степаненко А.Г. Оздоровительная эффективность фторирования питьевой воды и задачи санитарной практики // Тез. докл. Республ. науч. конф. "Гигиена окружающей среды". - Киев: КНИИОКГ, 1979. - С. 124 - 125.
215. Степаненко Г.А., Кучерявая В.М. Современное состояние фторирования воды на хозяйственно-питьевых водопроводах УССР и пути его дальнейшего совершенствования // *Гигиена и санитария.* - 1989. - N 2. - С. 70-72.
216. Беляев Н.Н. По поводу статьи Г.А. Степаненко, В.М. Кучерявой "Современное состояние фторирования воды на хозяйственно-питьевых водопроводах УССР и пути его дальнейшего совершенствования" // Там же. - 1990. - N 4. - С. 90.
217. Нормы физиологических потребностей в пищевых веществах и энергии для различных групп населения СССР: Утв. гл. гос. сан. врачом СССР 28 мая 1991 г. <%10>N 5786-91. - М., 1991.
218. Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за фторированием питьевой воды. - М., 1979. - 10 с.
219. Окушко В.Р., Трофимец Е.К. Фторирование водопроводной воды как экологическая проблема // Тез. докл. на 15 Менд. съезде по общей и прикладной химии (Минск, 24 - 29 мая 1993 г.). - Минск, 1993. - Т. 3. - С. 3-4.
220. Фторирование питьевой воды. Биогеохимический взгляд и экологические последствия / В.В. Ванханен, Ю.Г. Выхованец, В.Д. Ванханен и др. // *Загрязнение окружающей среды: проблемы токсикологии и эпидемиологии: Тез. докл. меж-дунар. конф. Москва - Пермь, 11 - 19 мая 1993 г.* - М., 1993. - С. 21-22.
221. Аспекты фторирования питьевой воды / В.В. Цапко, Б.Э. Головаш, А.Н. Федоров и др. // *Пром. стр-во и инж. сооружения.* - 1992. - N 3/4. - С. 25-26.
222. Francis Chris Healthy debate on fluoride // *Water and Waste Treat.* - 1993. - Vol. 370, N 7. - P. 34-35.
223. Castle P. Fluoridation; for and against // *Ibid.* - 1993. - Vol. 37, N 11. - P. 60.
224. ГОСТ 2161-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. - М.: Изд-во стандартов, 1984 (переизд. с изм. 1994 г.). - 14 с.
225. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. - М.: Изд-во стандартов, 1982. - 8 с.
226. Роговец А.И. Проблема фторирования питьевой воды // *Экол. вестн. России.* - 1991. - N 2. - С. 65-66.
227. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды / Л.А. Кульский, И.Т. Героновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко: В 2 ч. - Киев: Наук. думка, 1990. - Ч. 1. - С. 652 -655.
228. СНиП 2.04.02 - 84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. - М.: Стройиздат, 1980. - 136 с. (Утв. Гос. ком. СССР по делам строительства 01.01.88).
229. Габович Р.Д., Николадзе Г.И., Савельева Н.П. Фторирование и обес-фторирование питьевой воды. - М.: Медицина, 1968. - 232 с.
230. Namlakhe W.G., Paramasivam R. Defluosidation of potable water by Nalgonda technique // *Curr. Sci. (india).* - 1993. - Vol. 65, N 10. - P. 743-748.

231. Schweineberg F., Metuschil L., Hahn T. Drinking water fluoridation and caries prophylaxis: with special consideration of the experience in the former East Germany // Zentr. Bl. Hyg. und Umweltmed. - 1992. - Bd 193, N 4. - S. 295-317.
232. Михеев А.Н. Вода: Экология и технология // Материалы Междунар. конгресса "Вода: Экология и технология". Москва, 6 - 9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 1. - С. 15 - 22.
233. Эльпинер Л.И. Научные подходы к изучению системы "Качество вод суши - питьевая вода - здоровье населения" // Там же. - С. 332-337.
234. Никаноров А.М. Качество поверхностных вод суши России и совершенствование государственной системы мониторинга // Материалы Междунар. конгресса "Вода: Экология и технология". Москва, 6 - 9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 4. - С. 1050-1057.
235. Wayland R. What progress in improving water quality // J. Soil and Water Conserv. - 1993. - Vol. 48, N 4. - P. 262-266.
236. Хордикайнен М.А., Гродзенский В.Д. Перспективы использования подземных вод для питьевого водоснабжения России с учетом природоохранных ограничений и правовых норм // Материалы Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". Москва, 6-9 сент. 1994 г. - М.: Сибино интернэшнл, 1994. - Т. 2. - С. 541-549.
237. Croll B.T. Membrane technology: the way forward? // J. Inst. Waters and Environ. Manag. (Gr. Br.). - 1992. - N 6. - P. 121-124.
238. Мембранная технология в подготовке питьевой воды / А.Г. Первов, Ю.В. Резцов, В.С. Коптев, С.Б. Милованов // Водоснабжение и сан. техника. - 1995. - N 2. - С. 21-24.
239. Mandra V., Baudin J., Anselme C. Z'ultrafiltration: procede de clarification et de desinfection des eaux // Eau. ind., nuisances. - 1993. - N 166. - P. 91-94.
240. Новые нормативные документы по контролю качества питьевой воды / Ю.А. Рахманин, Р.П. Михайлова, А.П. Роговец, А.Б. Ческис // Водоснабжение и сан. техника. - 1995. - N 2. - С. 6-8.
241. Хромченко Я.Л. О проектах новых ГОСТ и СанПиН на питьевую воду // Там же. - 1995. - N 6. - С. 12-14.
242. Fauquez S., Pougheen M. Qualite de l'eau Zes nouveaux services d'information // Eau, Ind., Nuisances. - 1991. - N 144. - P. 47-50.
243. Gray N.F. Drinking Water Quality. Problems and Solutions. - Chichester, New York, etc.: John Willey and Sons, 1996. - 315 p.
244. Holmes G., Rawnarinc Singh B., Theodore J. Handbook of Environmental Management and Technology. - New York, etc.: John Wiley and Sons, 1993. - P. 177-179.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузубова Людмила Ивановна - кандидат химических наук,

в.н.с. ГПНТБ СО РАН

Кобринна Виолетта Николаевна - кандидат химических наук,

НИОХ СО РАН

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 2. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ.....</b>	<b>10</b>
<b>Глава 3. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ ХЛОРИРОВАНИЕМ .....</b>	<b>17</b>
3.1. БАКТЕРИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ДЕЗИНФЕКТАНТОВ .....	19
3.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ПРИМЕСЯМИ ВОДЫ, ТОКСИЧНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ .....	22
3.3. НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ ....	34
3.4. ОБОРУДОВАНИЕ .....	40
3.5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ХЛОРИРОВАНИЕМ .....	41
<b>Глава 4. ОЗОНИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ     ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ .....</b>	<b>44</b>
4.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЗОНА С ПРИМЕСЯМИ ВОДЫ, ТОКСИЧНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ .....	45
4.2. ОЗОНИРОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ .....	49
<b>ГЛАВА 5. ФТОРИРОВАНИЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ .....</b>	<b>52</b>
5.1. ФТОР В ПРИРОДЕ .....	52
5.2. РОЛЬ ФТОРА В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЗМА .....	55
5.3. "ЗА" И "ПРОТИВ" ФТОРИРОВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ .....	58
5.4. КОРРЕКТИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ .....	62
5.4.1. <i>Фторирование (реагенты, установки)</i> .....	63
5.4.2. <i>Обесфторирование</i> .....	67
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>70</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>101</b>
<b>СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....</b>	<b>110</b>

Кузубова Людмила Ивановна  
Кобрина Виолетта Николаевна

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ  
(ХЛОРИРОВАНИЕ, ОЗОНИРОВАНИЕ, ФТОРИРОВАНИЕ)

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura Publisher.  
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калужной.

Подписано в печать 19.12.96.      Формат 60Ф84/16.

Бумага писчая.      Ротапринт.      Усл. печ. л. 7,9.

Уч.-изд. л. 11,0.      Тираж 350 экз.      Заказ N 239.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, ком. 407.

Типография СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.