

**Учреждение Российской академии медицинских наук Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН
(НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н. Сысина РАМН)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор НИИ ЭЧ и ГОС

им. А.Н. Сысина РАМН,

руководитель ИЛЦ,

академик РАМН



Ю.А. Рахманин

« 22 » июля 2010 г.

ОТЧЕТ

**«Оценка эффективности и безопасности средства обеззараживания воды
«GO2» (0,4% раствор диоксида хлора), производство США»
(протокол испытаний № 3/94-10 от 19.07.10 г.)**

Научный руководитель:

д.м.н., профессор

З.И. Жолдакова

Ответственный исполнитель:

с.н.с., к.б.н.

Е.А. Тульская

Москва - 2010 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель темы:
профессор, д.м.н.

З.И.Жолдакова

Ответственный исполнитель:
с.н.с., к.б.н.

Е.А.Тульская

Исполнители:

Исполнители: д.м.н. О.О.Синицына, к.х.н. Н.В.Харчевникова, к.м.н. Н.А.Зайцев, м.н.с. И.А. Хренова, к.м.н. Ю.Б. Баранов, н.с. Е.Е. Одинцов, н.с. Р.А. Мамонов, вед. инженер Л.А. Фомина, лаб.-иссл. Е.А.Сердюкова, к.м.н. А.Е. Недачин, к.м.н. Т.З. Артемова, к.м.н. Т.В. Доскина

1. ВВЕДЕНИЕ.

На исследование представлено дезинфицирующее средство «GO₂» («ДжиО2») – 0,4% раствор диоксида хлора, которое производится на месте его применения путем последовательного растворения в воде двух компонентов («GO₂ Component A» и «GO₂ Component B» (производство «GO₂ International», США. Адрес: 2625 Townsgate Road, Suit 330, Westlake Village, CA 91361 (2625 Таунсгейт Роад, офис 330, г. Вестлейк Виллидж, Калифорния, 91361), предназначенного для обработки и обеззараживания воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения.

В таблице 1 приведено описание компонентов для получения дезинфицирующего средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора).

Таблица 1.

Описание компонентов для получения дезинфицирующего средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора).

Наименование компонента	Описание компонента	Действующее вещество	№ CAS/EINCS
«GO ₂ Component A»	Порошкообразная смесь	Хлорит натрия 52 %	7758-19-2/ 231-836-6
«GO ₂ Component B»	Порошкообразная смесь	Бисульфат натрия моногидрат 97 %	7681-38-1/ 231-665-7

Компоненты расфасованы в специальные упаковки (контейнеры), в количествах, необходимых для приготовления 1, 5 л, 10 л и т.д. средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора).

После добавления в установленный объем воды, компоненты вступают в реакцию с образованием раствора диоксида хлора. Ниже приведена химическая реакция получения средства «GO₂»:



Эта химическая реакция известна как химическая реакция 5 к 4 молям. В таблице 2 указаны непрореагировавшие вещества 0,4% раствора «GO₂».

Таблица 2.

Непрореагировавшие вещества	0,4% раствор «GO ₂ »
Натрий (Na)	1,17 мг/л
Сульфаты (SO ₄)	2,10 мг/л
Хлорид (Cl ⁻)	0,45 мг/л
Хлорит (ClO ₂ ⁻)	0,51 мг/л

Дезинфицирующее средство диоксид хлора готовят строго в соответствии с Инструкцией по приготовлению средства «GO₂»:

1. Укажите день приготовления раствора концентрацией 4000 мг/л на этикетке на стенке ёмкости. Емкость должна быть защищенной от проникновения УФ лучей, плотно закрывающейся, тёмного цвета и не поддающейся окислению.
2. Наполните ёмкость точным количеством питьевой воды в соответствии с указанным на этикетке (1 л, 5 л, 10 л и т.д.) Никогда не используйте воды, меньше чем указано на этикетке, поскольку избыточное давление газа может вызвать разрыв ёмкости.
3. Насыпьте «GO₂ Component A» в ёмкость с водой. Никогда не насыпайте порошок в пустую ёмкость. Всегда насыпайте его в воду.
4. Затем насыпьте в ёмкость «GO₂ Component B».
5. Аккуратно перемешайте жидкость и закройте ёмкость крышкой.
6. Держите ёмкость закрытой в течение интервала времени, указанного ниже:

25 °C > 30 мин

20 °C > 3 часа

15 °C > 6 часов

Теперь раствор «GO₂» с концентрацией 4000 мг/л готов к применению.

Срок хранения раствора «GO₂» – 30 дней.

Срок годности неоткрытых упаковок (контейнеров) компонентов 5 лет.

Раствор диоксида хлора «GO₂» содержит 4г/л диоксида хлора, что не является взрывоопасным веществом на любой стадии изготовления.

Затем, полученный диоксид хлора подается в дозах, зависящих от цели дезинфекции. Способ применения – перекачивание раствора насосами.

Газ диоксида хлора может концентрироваться в открытом пространстве ёмкости после того как оба порошкообразных ингредиента добавлены в воду. В связи с этим, необходимо разбавлять приготовленный раствор в хорошо вентилируемом помещении.

В соответствии с Сертификатом безопасности на материал по физико-химическим свойствам дезинфицирующее средство «GO₂» (CAS 10049-04-04) представляет собой жидкий раствор бледно-желтого цвета с запахом, похожим на хлор; содержание диоксида хлора, не менее – 4 г/л; растворимость в воде – без ограничений.

Дезинфицирующее средство «GO₂» по степени воздействия на организм человека, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, относится ко 2 классу высоко опасных веществ (ЛД₅₀ 140 мг/кг) при введении в желудок. Сильный окислитель. В высоких концентрациях обладает раздражающим действием на кожу, слизистые оболочки и дыхательные пути; повреждает эритроциты, снижает уровень гемоглобина, гематокрита, окисляет гемоглобин до метгемоглобина; угнетает образование гормонов щитовидной железы; обладает эмбриотоксическим действием, оказывает влияние на репродуктивную функцию. Длительное вдыхание приводит к развитию хронического бронхита и отека легких. При попадании на кожу и в глаза может вызвать химические ожоги.

В окружающей среде дезинфицирующее средство «GO₂» может вызвать поражение живых организмов, разрушать растительные ткани. При попадании в водные объекты вызывает изменение органолептических свойств воды, процессов самоочищения воды в водных объектах.

В соответствии с Сертификатом безопасности на материал «GO₂ Component A» по физико-химическим свойствам представляет собой порошок/гранулы белого цвета, почти без запаха; растворимость в воде – 250 г/л воды (20 °С); значение рН 2-10 при растворении в воде около 100 г порошка. Продукт является горючим (контакт с другими горючими веществами может привести к воспламенению); обладает окислительной активностью. Следует избегать контакта с восстановителями, окислителями, кислотами. Следует избегать воздействия тепла и влажности.

Токсикологическая характеристика: LD₅₀ = 200-2000 мг/кг (крысы, оральное введение, OECD 401); LD₅₀ = 50-400 мг/кг (крысы, накожное нанесение, OECD 402); вызывает раздражение кожи (кролики, OECD 404); LC₅₀ (96 ч)=100-2000 мг/л (*Brachydanoio rerio*, OECD 203); токсичность для бактерий EC₅₀=100-800 мг/л (OECD 209).

Индивидуальная защита персонала должна осуществляться с применением специальной одежды и индивидуальных средств защиты: респираторов, перчаток резиновых, очков защитных.

Во время использования и хранения реагента «GO₂ Component A» необходимо предупреждать образование пыли. Хранить продукт только в фирменных ёмкостях в прохладном и сухом месте вдали от кислот и горючих материалов. Использовать содержимое упаковки за один раз, частичное использование не допускается.

Средства пожаротушения – вода и пена, неприменимые средства – углекислый газ, применять устройства для защиты дыхания.

В соответствии с Сертификатом безопасности на материала «GO₂ Component B» по физико-химическим свойствам представляет собой мелкие кристаллы белого или желтоватого цвета без запаха; растворимость в воде – 67 г/100 г воды (20 °С); значение рН=2 при растворении около 30 г порошка. Продукт является горючим (контакт с другими горючими веществами может привести к воспламенению). Следует избегать контакта с основаниями и окислителями. Следует избегать воздействия влаги.

Токсикологическая характеристика: LD₅₀= 193 мг/кг (острая токсичность *per os*); вызывает ожоги при попадании на кожу.

Индивидуальная защита персонала должна осуществляться с применением специальной одежды и индивидуальных средств защиты: респираторов, перчаток резиновых, очков защитных.

Во время использования и хранения реагента «GO₂ Component B» необходимо предупреждать образование пыли. Хранить продукт только в фирменных ёмкостях в прохладном и сухом месте вдали от кислот и горючих материалов. Использовать содержимое упаковки за один раз, частичное использование не допускается.

Средства пожаротушения – углекислый газ, противопожарная пена, порошковый огнетушитель, неприменимые средства – вода, применять устройства для защиты дыхания.

Работа с дезинфицирующим средством «GO₂» и компонентами А и В требует соблюдение мер предосторожности: предохраняться от попадания в глаза, на кожу и одежду; избегать вдыхание паров; тщательно мыть руки с мылом после работы со средством и перед едой, питьём, курением и использованием туалетом.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Теоретические основы использования диоксида хлора в практике водоподготовки

1.1.1. Общая характеристика

В настоящее время хлор остается наиболее доступным, распространенным и адекватным обеззараживающим средством на крупных водопроводных станциях с производительностью более 3000 м³ в сутки. В то же время, известно, что обеззараживание воды хлором и хлорсодержащими препаратами приводит к образованию побочных опасных галогенсодержащих соединений (ГСС), многие из которых обладают мутагенной и канцерогенной активностью. Особенно большое количество ГСС может образовываться на стадиях предварительного хлорирования (перехлорирования, обычно дозами 3-5 мг/л и выше) во всасывающих водоводах станции 1-го подъема воды из поверхностных водоисточников в паводковый период, при эпизодах цветения или при высокой цветности воды, при повышенном содержании в ней органических веществ, фито- и зоопланктона и бактериальном загрязнении. Это определяется высокими окислительными свойствами хлора для деструкции присутствующих органических примесей (гуминовые, фульвовые кислоты, аминокислоты - продукты распада белковых и растительных водных организмов), являющихся предшественниками ГСС. Этим достигается снижение цветности, интенсивности привкусов и запахов, а также бактерицидный и биоцидный эффект в отношении фито- и зоопланктона. В то же время, как показывают научные исследования и практика, наряду с осветлением воды, хлорирование приводит к образованию больших, выше установленных нормативных количеств ГСС, что создает угрозу для здоровья населения [1,2,3].

Постоянная опасность транспортирования и хранения жидкого хлора, а также образование ГСС, заставляют ученых и практиков искать эффективные альтернативные методы обеззараживания питьевой воды.

Из существующих средств обеззараживания воды, применяемых в практике централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, в последние годы повышенное внимание уделяется диоксиду хлора. Это соединение хлора, в отличие от наиболее распространенного на водопроводных станциях жидкого и газообразного хлора, обладает более эффективным бактерицидным, вирулицидным и протозооцидным действием и отличается отсутствием образования опасных ГСС.

Диоксид хлора на стадии предварительной обработки забираемой воды окисляет коллоидные вещества, улучшая процесс коагуляции. Кроме того, реагент может использоваться для удаления железа, марганца, запахов, снижения цветности.

Кроме того, существенным преимуществом диоксида хлора по сравнению с озоном и ультрафиолетовым облучением является эффект последействия (постдезинфекция), что принципиально важно при несоответствии водораспределительных сетей санитарно-техническим требованиям.

На стадии постдезинфекции, диоксид хлора оказывает двойное действие, бактерицидное и вирулицидное в форме ClO_2 , бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорит-аниона ClO_2^- [4]. Как бактерицидный агент он может оставаться активным в течение 48 часов и его эффективность гарантируется в течение более длительных периодов, чем у хлора.

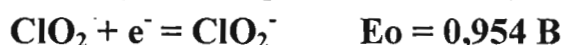
По данным ВОЗ рекомендуемая концентрация диоксида хлора в питьевой воде не устанавливается в связи с его быстрым распадом и переходом в хлорит- и хлорат-ионы. Пороговая концентрация хлорит-иона по привкусу и запаху составляет 0,4 мг/л. ВОЗ рекомендует временную величину (сумма хлорит- и хлорат-иона) в воде - 0,7 мг/л [41], ПДК для хлорат-аниона составляет 20 мг/дм³. Хлорит натрия ранее был отнесен к 3 группе по классификации МАИР. Однако в последние годы МАИР пришел к заключению [41], что хлорит не классифицируется как канцероген для человека.

Агентство по защите окружающей среды США [5] предложило ограничить максимальную концентрацию остаточного диоксида хлора до 0,8 мг/дм³, и хлорит-анионов до 1,0 мг/дм³. Выполнение этого предложения началось в 1998 г.

В нашей стране утвержден гигиенический норматив на содержание диоксида хлора в воде водных объектов на уровне 0,2 мг/л по хлорит-аниону [38].

Диоксид хлора уже много лет широко применяется в странах Европы и Северной Америки. Диоксид хлора представляет собой неустойчивый газ, который получают на месте использования в виде водного раствора из растворов хлорита натрия (NaClO_2) и соляной кислоты (HCl).

Диоксид хлора действует как высокоселективный окислитель благодаря механизму, при котором происходит передача одного электрона и восстановление диоксида хлора до хлорит-иона (ClO_2^-):



В отличие от хлора, диоксид хлора не вступает в реакции замещения (хлорирования) с примесями, содержащимися в воде, и поэтому не образует хлорорганических соединений. Доминирующий продукт реакции в обработанной воде – хлорит-ион, также является окислителем. Диоксид хлора является бактерицидным агентом широкого спектра действия, чья эффективность доказана для различных классов микроорганизмов. Известно, что диоксид хлора не менее эффективен, чем хлор в отношении бактерий и более эффективен для инактивации простейших и вирусов.

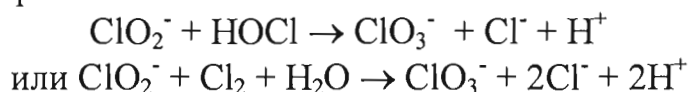
Существенным преимуществом перед традиционным хлорированием является также и то, что обеззараживающее действие диоксида хлора не зависит от величины рН обрабатываемой воды.

Обладея длительным бактерицидным и бактериостатическим действием, диоксид хлора предотвращает вторичное микробное загрязнение воды в распределительных сетях.

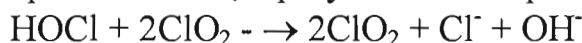
При введении диоксида хлора в обрабатываемую воду может происходить ряд реакций восстановления его в хлорит-анион, хлорат-анион, хлорид-анион. Реакция восстановления представляется следующим образом:



и является основной при использовании диоксида хлора с образованием хлорит-аниона в качестве побочного продукта. При избытке свободного хлора, оставшегося от процесса производства, или если хлор используется в технологической схеме обработки воды, образовавшийся хлорит-анион может быть окислен в хлорат-анион:

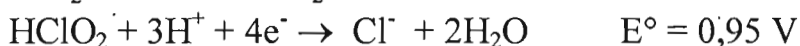
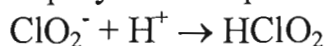


Ближе к нейтральной среде происходит реакция между хлорноватистой кислотой и хлорит-анионом, в результате которой образуется диоксид хлора:



Эта реакция объясняет появление диоксида хлора в системах водоснабжения, содержащих остаток свободного хлора.

В результате приобретения положительного заряда ионом хлорита образуется хлористая кислота, которая является сильным окислителем:

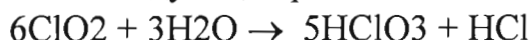


В щелочной среде диоксид хлора способен переходить и в хлорит и в хлорат по реакции диспропорционирования (сопровождающейся одновременным увеличением и уменьшением степени окисления хлора)

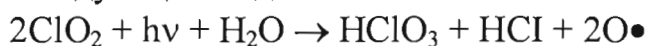


Скорость реакции увеличивается в присутствии активаторов - ионов карбоната и ортофосфата; при высоких концентрациях диоксида хлора (от 5 до 10 мг/л) и в щелочных условиях (рН 12) полураспад диоксида хлора происходит от 20 минут до 3 часов.

В нейтральной и кислой средах диоксид хлора образует хлораты посредством следующей реакции:



На свету диоксид хлора подвергается фотохимическому распаду, образуя хлорат и хлорид; схема реакции сложна, но приближенно вся реакция может быть представлена в следующем виде:

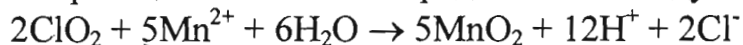


Таким образом, имеется ряд возможных реакций, которые могут завершаться образованием хлорит-аниона и хлорат-аниона в обрабатываемой воде. В большинстве случаев, преобладают реакции, которые приводят к образованию хлорит-аниона.

1.1.2. Реакции с железом и марганцем.

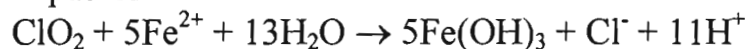
При обработке воды на водопроводных станциях диоксид хлора может использоваться для перевода растворенного железа и марганца в осадок, который удаляется седиментацией с последующей фильтрацией.

Диоксид хлора окисляет марганец (II) до марганца (IV), с выпадением в осадок оксида марганца. Поскольку хлорит-анион также реагирует с Mn (II), то вся реакция может быть представлена следующим образом:



Этой реакции способствует скорее слабощелочная, чем кислая среда.

Диоксид хлора легко окисляет железо (II) в железо (III) с выпадением в осадок гидроксида железа (III). Поскольку хлорит-анион также легко взаимодействует с Fe (II), то вся реакция может быть записана следующим образом:



Этой реакции также способствует нейтральная и слабощелочная среда.

1.1.3. Реакции с другими неорганическими веществами.

Диоксид хлора легко вступает в реакцию с йодидом, восстанавливая йод, и используется в некоторых методах анализа диоксида хлора. Бромид не окисляется диоксидом хлора, так что при использовании диоксида хлора не будет образовываться бромноватистая кислота, ион гипобромита или бромата. В нейтральной или щелочной среде диоксид серы восстанавливает диоксид хлора в хлорит. В кислой среде диоксид хлора восстанавливается в хлорид-анион. Подобные реакции происходят и с другими восстановителями, содержащими серу.

Диоксид хлора не реагирует с аммиаком, но окисляет нитрит в нитрат.

1.1.4. Реакции с органическими веществами.

Реакции диоксида хлора с органическими соединениями обычно чисто окислительные без замещения хлора. Побочными продуктами являются преимущественно соединения, не содержащие хлор - окисленные разновидности органических веществ, такие как альдегиды.

Фенольные соединения легко вступают в реакцию с диоксидом хлора, когда они присутствуют как феноксид-анионы (т.е., как депротонированное соединение). Так как, депротонированное соединение часто реагирует легче, то скорость реакции в значительной степени зависит от увеличения значений pH, т.е., чем выше значение pH, тем выше скорость реакции. Эта реактивность диоксида хлора по отношению к фенолам позволяет улучшать органолептические свойства воды, в отличие от хлорирования, сопровождающегося образованием хлорфенолов, придающим воде специфический запах.

Чистый диоксид хлора не образует тригалогенметаны (ТГМ) в реакциях с гуминовыми соединениями, но они могут образовываться, если в дозируемом растворе диоксида хлора присутствует хлор. Сравнительные данные, характеризующие образование хлорорганических соединений при обработке воды хлором и диоксидом хлора приведены в таблице 2.

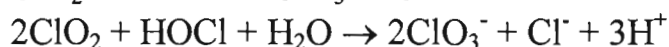
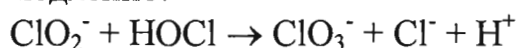
Таблица 2.

Образование хлорорганических соединений под воздействием окислителей:
хлора и диоксида хлора

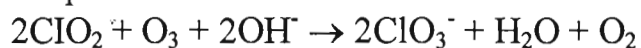
Наименование окислителя	Тригалогенметаны мкг/л	НОГ мкг/л
Хлор	195	1087
Диоксид хлора	< 1	34

1.1.5. Реакции с другими окислителями

Хлор хлорноватистой кислоты окисляет и диоксид хлора, и хлорит-анион, образуя хлорат-анион; эти реакции происходят в обрабатываемой воде медленно:



Озон легко реагирует с диоксидом хлора и хлорит-анионом, с образованием хлорат-аниона



Таким образом, любой остаточный озон должен быть разрушен перед дозированием диоксида хлора, или, наоборот, ион хлорита должен быть разрушен (например, используя ГАУ) перед дозированием озона [4].

При взаимодействии перекиси водорода с диоксидом хлора, особенно, когда она до HO_2^- , образуется хлорат. Протеканию реакции способствуют высокие значения рН, так как реакция зависит от степени разложения перекиси водорода.

Mn (VII) в перманганате калия при взаимодействии с диоксидом хлора сохраняет свою валентность.

1.1.6. Удаление побочных продуктов в результате окисления диоксидом хлора.

Хлорит-анион может быть удален из воды химическим способом с использованием ионов железа. Технология с применением ионов железа является более предпочтительной, чем технология с использованием серосодержащих реагентов, трудности применения которых связаны либо с уменьшением рН, либо с образованием хлората.

Эффективным способом удаления хлорит-анионов является обработка гранулированным активированным углем (ГАУ). Контроль концентраций ионов хлорита может осуществляться дозированием диоксида хлора. Таким образом, использование ГАУ позволяет проводить обработку воды более высокими дозами диоксида хлора с последующим удалением хлорит-аниона до ПДК.

Концентрации хлорит-аниона в распределительных сетях могут снижаться, особенно там, где присутствует свободный остаточный хлор, который будет

окислять хлорит анион до хлорат аниона и, возможно, хлорид аниона, благодаря реакции с железом трубопровода.

1.1.7. Запах и вкус диоксида хлора.

Диоксид хлора обладает запахом, похожим на запах хлора, различимый, однако только опытными одораторами.

Диоксид хлора в питьевой воде в концентрации до 0,2 мг/л не имеет никакого заметного запаха, но примерно при этой концентрации он придает воде привкус.

При исследовании кинетики реакций диоксида хлора с широким спектром веществ установлено, что он:

- а) вступает в реакцию с нитритом, перекисью водорода, озоном, йодидом, железом (II) и, в щелочной, нейтральной или слабокислой среде, с фенолами (и фенольными веществами), третичными аминами и тиолами;
- б) маловероятна реакция с бромидом, аммиаком, веществами с двойной связью углерод-углерод (алкенами), ароматическими углеводородами, первичными и вторичными аминами, альдегидами, кетонами и карбогидратами (органическими кислотами и сложными эфирами);
- в) со слабыми кислотами, типа фенолов и перекиси водорода, реагирует намного быстрее в щелочной среде, где присутствуют сопряженные основания (кислота минус атом водорода кислоты).

Следовательно, в присутствии веществ, внесенных в список под (б), их запах сохранится в том случае, если они им обладают, но маловероятно, что продукты расщепления в реакции с диоксидом хлора, будут образовывать другие вещества, обладающие запахом.

В сравнительном плане проведено изучение воздействия диоксида хлора, хлора, озона, диоксида марганца и перманганата калия на пять веществ, имеющих землисто-затхлый запах: геосмин, метил изоборнеол (МИБ), 2,3,6-трихлоранизол, 2-изобутил-S-метокси пиазин и 2-изопропил-3-метокси пиазин (эти вещества в основном вырабатываются в необработанной воде различными водорослями или бактериальными микроорганизмами, но также они могут быть образованы биопленками в системах водоснабжения). При низких дозах диоксид хлора был наиболее эффективным средством, достигающим удаления от 70 до 80 % пиазинов и трихлоранизола в течение двухчасового испытательного периода.

Удаление геосмина и МИБ было менее эффективным - до 60 и 40 %, соответственно. Для определения эффективности воздействия окислителей, концентрации последних не превышали доз эквивалентных 4 мг/л хлора. Эффективность удаления хлором и озоном повышалась при увеличении их дозы. Диоксид хлора продемонстрировал удаление запахов водорослей и рыбы. В целом, диоксид хлора, был более эффективен в удалении микроорганизмов, чем продуктов окисления.

1.1.8. Воздействие на бактерии.

Много сообщений, описывающих биоцидную эффективность диоксида хлора в сравнении с хлором, появилось в литературе, начиная с 1940-ых годов.

Большинство ранних сообщений содержало информацию об испытаниях, отражающих условия обработки питьевой воды в ситуациях с низкой потребностью в дезинфектанте. Типичные результаты ранних исследований показали, что в инактивации бактерий диоксид хлора был, по крайней мере, столь же эффективен как хлор, и поскольку на его действие изменения рН не влияли, он был определенно эффективнее хлора при щелочном рН. Это происходит из-за того, что свободный хлор при щелочном рН присутствует преимущественно как ион гипохлорита (OCl^-), который является относительно слабым дезинфектантом, по сравнению с хлорноватистой кислотой ($HOCl$), которая преобладает при рН ниже 7,5 и является более эффективной.

В 1970-ых годах, когда возрос интерес к возможному образованию ТГМ как побочных продуктов процессов хлорирования, интерес к диоксиду хлора возобновился.

В работе [6] исследовали кинетику инактивации *Escherichia coli* в дистиллированной воде при 5°C диоксидом хлора и хлором. Показано, что высокое значение рН не оказывало неблагоприятного воздействия на диоксид хлора, а его активность, казалось, в этих условиях усилилась. Однако они полагали, что диоксид хлора был эффективнее хлора, когда оба дезинфектанта использовались при оптимальных условиях. Для инактивации 99 % *E. coli*, требуемое время контакта при использовании 0,04 мг/дм³ диоксида хлора увеличилось с 2 минут при рН 8,5 до 11 минут при рН 6,5. При использовании хлора в тех же самых условиях время контакта было соответственно 7 и 1,4 минут. В докладе обобщаются результаты влияния рН на эффективность обеззараживания. Использовались графики, построенные в координатах времени контакта для 99% инактивации в зависимости от концентрации дезинфектанта при каждом значении рН.

$$C_n t = k$$

где C = концентрация дезинфицирующего средства (мг/л),

t = время контакта (мин.);

n = коэффициент концентрации;

k = постоянная инактивации

Установлен коэффициент n для хлора, равный единице, означающий, что удвоение дозы хлора привело к уменьшению требуемого времени контакта в два раза. Для диоксида хлора n был примерно 2, указывающий, что удвоение применяемой дозы снизит необходимое время контакта в четыре раза. Это - интересное наблюдение не должно экстраполироваться без подтверждения в конкретных экспериментальных условиях.

В любом случае такие зависимости между концентрацией и временем контакта могут существовать только при обстоятельствах, где в системе нет никакой потребности в дезинфектанте, и на практике это встречается редко.

С другой стороны, в исследованиях [6] получены сходные результаты при значениях n от 1,5 до 2,4 в зависимости от температуры (в частности - 2,09 при 5°C). В других работах [7] также наблюдали, что при вычислении простых значений Ct (концентрация, умноженная на время), время, необходимое для снижения определенного числа бактерий непропорционально быстро

уменьшалось, как только увеличивалась концентрация диоксида хлора, что подтвердило Бретта и Райгвея (1981) [8].

В случаях, где в уравнении коэффициент n больше чем 1, при определении эффективности дезинфекции концентрация дезинфектанта является более важной, чем время контакта. Противоположность была бы достоверной, если бы коэффициент n был значительно меньше единицы. В работе [9] и других указаны более низкие значения St для инактивации 99 % *E.coli* при 5°C. Значения были даны только для опытов при рН от 6 до 7, а они соответствуют тому, что свободный хлор более эффективен диоксида хлора в этих условиях.

Бретт и Райгвей [6] также изучали влияние аммиака и цветности, обусловливаемой гуминовыми кислотами, на эффективность обеззараживания диоксидом хлора и хлором. Как и ожидалось, на диоксид хлора аммиак не повлиял, но на оба дезинфектанта подействовало присутствие гуминовых кислот. Особенно существенное влияние было там, где диоксид хлора применялся в низкой дозе (0,02 мг/л), и его преимущество над хлором при высоком рН было утрачено. Однако увеличение дозы до 0,1 мг/л частично возместило это равновесие. Результаты этого исследования приводятся в таблице 3.

Таблица 3.

Время контакта (в минутах) для 99%-ной инактивации *Escherichia coli* при температуре +5°C по [6].

Доза дезинфектанта (мг/л)	Хлор				Диоксид хлора			
	0,02		0,1		0,02		0,1	
рН ед рН	6,5	8,5	6,5	8,5	6,5	8,5	6,5	8,5
Контрольная доза	1,0	14	0,2	3,0	49	26	1,7	1,0
Контр. доза + 0,03 мг/дм ³ NH ₃	1,0	45	0,2	9,0	43	23	1,5	0,7
Контр. доза + 0,3 мг/ дм ³ NH ₃	3,0	100	0,6	20	43	23	1,5	0,7
Контр. доза + 5°Н цветность	3,0	48	0,5	9,5	350	48	12,0	1,6
Контр. доза + 25°Н цветность	7,0	80	1,3	16	2300	750	78	25

Примечание: - 1 °Н = градус Хазена = мг/ дм³ Pt-Co

Что касается других бактерий, Медема [10] и другие обнаружили, что диоксид хлора был столь же эффективен, как и хлор в инактивации штаммов *Aeromonas*, организма, который известен как образующий обширные колонии в системах водоснабжения. В Нидерландах добавление диоксида хлора в питьевую воду временно ограничивалось дозой 0,2 мг/л из-за интереса к токсикологическим аспектам хлорита. Авторы считают, что этот уровень диоксида хлора мог бы обеспечивать защиту против быстрого увеличения аэромонад только в воде с низким содержанием растворенного органического углерода, где остаток дезинфектанта мог бы поддерживаться через

распределительную сеть. Было рассчитано, что для большинства типов воды требуется доза от 0,5 до 1,0 мг/дм³.

Фуджиока и др. [11] провели эксперименты по сравнительной инактивации различных микроорганизмов диоксидом хлора. Они обнаружили, что среди тест-бактерий их устойчивость снижалась в порядке: *Clostridium perfringens* → *Enterococcus* (*Streptococcus*) *faecalis* → *E.coli*. В сточных водах фекальные кишечные палочки и фекальные стрептококки были высоко устойчивы к диоксиду хлора.

Джанли и др. [12] провели эксперименты по инактивации широкого спектра чистых культур бактерий, включая *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, и *Shigella dysenteriae*. В экспериментальных условиях они обнаружили, что во всех случаях результат инактивации диоксидом хлора был подобен воздействию хлора или превосходил его, и что диоксид хлора был эффективен в более широком диапазоне значений pH.

1.1.9. Воздействие на простейшие.

В работах Спроула и др. [13], Чена [14] и др. сообщается, что диоксид хлора был эффективнее хлора в инактивации цист амёб, хотя необходимые концентрации дезинфектанта и время контакта были выше обычно используемых при обработке воды. Корич с соавторами [15] пришли к подобным заключениям после испытаний очищенных суспензий *Cryptosporidium parvum*. Они изучали воздействие хлора, монохлорамина, диоксида хлора и озона, и использовали выделение из цист, с проверкой на мышах, чтобы оценить их жизнеспособность. Воздействие 1,3 мг/дм³ диоксида хлора приводило к 90%-ной инактивации в течение 1 часа. Для сравнения: через 5 минут при использовании 1 мг/дм³ озона была достигнута более чем 90%-ная инактивация, хотя хлору и монохлорамину потребовалось 90-минутное время контакта в дозе 8,0 мг/дм³.

Озон и диоксид хлора сравнивались по инактивации очищенных цист *S. parvum* в опресненной воде [16]. Тесты на мышах показали, что оба дезинфектанта были эффективны в дозах, типичных при использовании для постдезинфекции питьевой воды; озон был эффективнее диоксида хлора в исследуемых условиях. В этих экспериментах дозировались окислители, чтобы получить остаточные концентрации равные тем, которые используются на практике. Таким образом, диоксид хлора, дозируемый по 0,43 мг/дм³ в воду, содержащую 104 цист на мл, значительно снизил их инвазивную способность воды (снижение 94,3%) после 30-минутного контакта; остаточная концентрация диоксида хлора была равна 0,22 мг/дм³.

Рэнсом [17] и др. исследовали эффективность ряда дезинфектантов (включая комбинации) против цист *S. parvum* и пришли к заключению, что из проверяемых дезинфектантов, только озон показал реальное воздействие. В ряд дезинфектантов, которые активны, был включен диоксид хлора, но исследователи пришли к заключению, что его дозы, необходимые для эффективной дезинфекции, были слишком высоки, что сделало воду безвкусной и неподходящей для некоторых целей, и превышали установленные законом стандарты или нормативы для реагентов в питьевой воде.

Приводятся сравнительные значения Ct для 99%-ой инактивации *Giardia* и *Cryptosporidium* хлором, диоксидом хлора, хлораминами и озоном при 10°C [18]. Только озон и диоксид хлора были эффективны против цист *Cryptosporidium*. Итоговые значения содержатся в таблице 4.

Таблица 4.

Сравнительные значения Ct (в мг/дм³*мин) для 99% инактивации цист *Giardia* и ооцист *Cryptosporidium* при 10°C по [18].

Дезинфектант	Значение Ct (мг/ дм ³ *мин.)	
	<i>Giardia</i>	<i>Cryptosporidium</i>
Хлорамин	1230	14430
Хлор	80	14430
Диоксид хлора	15	160
Озон	0.95	5 - 10

1.1.10. Воздействие на вирусы.

В ряде исследований сообщалось об эффективности диоксида хлора против вирусов, одним из самых ранних является исследование Райденура и Инголса [19]. Они обнаружили, что хлор, диоксид хлора или их смесь были эффективны против *poliovirus* при условии присутствия свободного хлора или диоксида хлора, и эта инактивация, казалось, зависела от окислительно-восстановительного потенциала. Вообще, в ситуациях с низкой потребностью в дезинфектанте, было обнаружено, что диоксид хлора был, по крайней мере, столь же эффективен, как и свободный хлор [20].

Инактивация бактериофага f2 *Escherichia coli*, используемого в качестве вирусного образца, диоксидом хлора была исследована Носсом и Оливьери (1985) [21]. Сравнений с другими дезинфектантами сделано не было. Однако были проведены тесты с использованием диоксида хлора, хлорита и хлората, и было четко показано, что дезинфицирующее воздействие из них проявил только диоксид хлора. Инактивация бактериофага f2 проводилась в кислой, нейтральной и щелочной области pH. При высоких значениях pH наблюдалось увеличение скорости инактивации.

Ликинс (1990) [22] и др. также сообщили о данных, которые указывали на то, что диоксид хлора и свободный хлор при pH от 6 до 7 были приблизительно равны в инактивации *poliovirus* типа 1, но свободный хлор был эффективнее против *rotavirus*. Результаты не приводятся, но возможно, что эта ситуация при более высоких значениях pH будет обратной.

В работе (Фуджиока и др. 1986) [11] было обнаружено, что *poliovirus* типа 1 менее устойчив к диоксиду хлора, чем *Clostridium perfringens*, но более устойчив, чем фекальные кишечные палочки или фекальные стрептококки. Они полагали, что снижение концентраций *C. perfringens* может быть использована в качестве индикаторного показателя достаточности обработки диоксидом хлора для достижения требуемой инактивации вируса.

Берман и Хофф (1984) [23] изучали кинетику инактивации *simian rotavirus SA11* хлором, диоксидом хлора и монохлорамином при 5°C, используя

очищенный препарат из чистой культуры вируса, а также препарат из клеточных вирусов. Отдельные вирионы были сокращены путем 4 логических циклов (снижение 99,99%) в 15 раз дозой 0,5 мг/дм³ хлора при рН 6, и диоксидом хлора той же концентрации при рН 10. Хлор был менее эффективен при рН 10, а диоксид хлора менее эффективен при рН 6. Клеточная суспензия была более устойчива, и к хлору и к диоксиду хлора, с 99%-ным снижением, занимающим примерно 4 минуты, при условии, что каждый из дезинфектантов дозировался по 0,5 мг/дм³ в оптимальных условиях. Чтобы достичь того же уровня инактивации, монохлорамина с концентрацией 10 мг/ дм³ и при рН 8 потребовалось более 6 часов.

1.1.11. Воздействие на водоросли

Использование диоксида хлора для контроля роста водорослей часто упоминается в литературе (например, Дорэ и др. (1991) [24], Лефебр (1996) [25]), но существует всего лишь несколько докладов об исследованиях по контролю.

В лабораторном исследовании сравнивались хлор (1,9 – 3,9 мг/дм³) и диоксид хлора (0,3 – 1,4 мг/дм³) при 30-минутном контакте для удаления культур *Scenedesmus quadricauda*, *Monoraphidium minutum*, *Chlorella minutissima*, *Chlamydomonas* sp., *Euglena gracilis* и *Cosmarium leave Distendum* (Стейнберг и др. 1996) [26]. Окислительная эффективность выражалась в сроках выживания морских водорослей через 24 часа после того, как прекратилось окисление, при условии, что морские водоросли были подвержены оптимальным условиям освещения и температуры. Диоксид хлора был в 2 - 10 раз более эффективнее хлора, в зависимости от разновидности водорослей, которые проявляли различную восприимчивость к альгицидному воздействию.

Дернат и Пойллот (1994) [27] изучали относительную эффективность озона и диоксида хлора, как предварительных окислителей, для контроля роста водорослей при полномасштабной обработке речной воды при условии, позволяющем осуществлять параллельную оценку двух окислителей. Обработка включала предварительное подкисление (СО₂), предварительное окисление озоном или диоксидом хлора, коагуляцию сульфатом алюминия, отстаивание, промежуточное озонирование, фильтрацию на скорых песчаных фильтрах и заключительную дезинфекцию. На основании наблюдаемого снижения концентраций хлорофилла А, В и С в образцах фильтруемой воды перед промежуточным озонированием, было обнаружено, что диоксид хлора был эффективнее озона (таблица 5).

Таблица 5.

Результаты полномасштабной оценки альгицидной способности диоксида хлора по [27].

Образец	Средняя концентрация хлорофилла (мг/ дм ³)		
	А	В	С
Необработанная вода	234,7	18,4	30,8

Образец	Средняя концентрация хлорофилла (мг/ дм ³)		
Отстоявшаяся вода после предварительного окисления O ₃ (0,6 мг/ дм ³)	12,8	2,0	2,2
Отстоявшаяся вода после предварительного окисления ClO ₂ (2 мг/ дм ³)	3,6	0,8	0,3

По результатам исследований были сделаны следующие выводы:

1. Вода, обработанная диоксидом хлора, имела концентрацию хлорофилла <5 мг/л, что сопровождалось небольшим осветлением, снижением окрашивания песчаного фильтра в зеленый цвет и увеличения фильтроцикла.
2. Увеличение предварительной дозы озона не снизило содержания хлорофилла.
3. Регулирование дозы диоксида хлора показало, что снижение содержания водорослей на 99 % может быть достигнуто при дозе 1,1 мг/ дм³.

1.2. Применение диоксида хлора.

Ричардсон (1997) [28] сообщил, что несколько тысяч станций по обработке питьевой воды по всему миру используют диоксид хлора, к ним относятся несколько больших станций в Европе (Массхелейн, 1991) [29]. Айета и Берг (1986) [20] подсчитали, что на 300 - 400 станциях обработки в США установлено хлордиоксидное оборудование. Исследование (ААВС, 1992) [30] показало, что на многих водоочистных сооружениях стали применять диоксид хлора, чтобы соответствовать нормам, установленным в США для дезинфекции и побочных продуктов дезинфекции. Теперь, согласно самым последним имеющимся данным, в США существует примерно 500 хлордиоксидных станций (Ричардсон 1997) [28].

В обзоре Дернат и др. (1995) [31] по применению диоксида хлора в Европе, показано, что диоксид хлора, в основном, нашел свое применение в Бельгии, Франции, Германии, Италии, Швеции и Швейцарии и в некоторых случаях в других странах:

- Во Франции использование диоксида хлора для "предварительного окисления" имело тенденцию к снижению, особенно на тех станциях, где не применялся ГАУ для удаления хлорита. С другой стороны, возросло применение его как средства постдезинфекции ввиду устойчивости диоксида хлора в распределительных сетях.

- В Германии установлены строгие нормы по использованию окислителей и дезинфицирующих средств в питьевой воде; для диоксида хлора (разрешенного только для дезинфекции) максимальная доза – 0,4 мг/л, и остаточная концентрация в обрабатываемой воде должна быть, по крайней мере, 0,05 мг/л, но не более 0,2 мг/л. Диоксид хлора используется в Германии как средство пост-дезинфекции для обработки более 70 % всей питьевой воды.

• В Италии диоксид хлор нашел наиболее широкое применение в обработке питьевой воды. При обработке поверхностных вод, диоксид хлора используется, и для "предварительного окисления" и для постдезинфекции. Большинство станций использует диоксид хлора, в сочетании с флокуляцией и седиментацией. Если присутствует аммиак, используется хлорирование на выходе из фильтров-осветлителей. После песчаных фильтров, используется ГАУ, чтобы снизить концентрации хлорита, после чего дозируется диоксид хлора для постдезинфекции.

Из 51 хлордиоксидных установок, эксплуатируемых одной французской водопроводной компанией, 16 % использовали процесс "кислота-хлорит" и 84% процесс "хлорит-хлор" (Лефебр 1996) [25]. Если практиковалось предварительное окисление (45 % станций), то оно проводилось, прежде всего, для окисления железа и марганца, но также и для борьбы с ростом морских водорослей и (в одном случае) мидий. Дорэ и др. (1991) [24] приводят отдельные примеры применения диоксида хлора во Франции для снижения вкуса и запаха, устранения железа и марганца и снижения ТГМ, а Бержен и др. (1992) [32] провели исследование по применению диоксида хлора для постдезинфекции.

Недавнее исследование (М.Дернат, Эльф Атокем, 1997) [31] показывает, что во Франции питьевая вода для населения общей численностью 10.5 млн. человек обрабатывается с применением диоксида хлора (таблица 6).

Таблица 6.

Особенности применения диоксида хлора во Франции.

Применение	Эквивалент населения (миллионы)	Средняя доза ClO_2 (мг/л)	Число генераторов ClO_2
Только предварительное окисление	1.3	1.15	28
Предварительная и постдезинфекция	1.9	1.56	334 ¹
Только постдезинфекция	7.3	0.41	40

¹ - где производительность 200 генераторов - < 120 г/ч.

В Италии с использованием диоксида хлора обрабатывается более 10^9 м³/год воды (Меуччи и Конио 1997) [34]. В результате практического исследования в Ломбардии (Италия) была получена подробная информация о химикатах, используемых для получения диоксида хлора, типах генераторов, характеристиках воды, точках применения и дозирования диоксида хлора (Алава и Ронкорони 1997) [33]. Часть этой информации приводится в таблице 6.

Резюмируя вышесказанное, следует отметить отсутствие указаний исследователей на какие-либо серьезные недостатки биоцидной эффективности диоксида хлора. Так, скорость инактивации бактерий и вирусов сходна при действии хлора и диоксида хлора, хотя воздействие рН различно: хлор является более эффективным при более низких значениях рН (рН < 7.5), а диоксид хлора более эффективен при высоких значениях рН (рН > 7.5). Для цист простейших

паразитов, диоксид хлора был явно эффективнее хлора, но не достаточно хорош, чтобы его можно было рассматривать как единственный способ инактивации этих организмов при обработке питьевой воды. В заключение следует отметить, что в каждой конкретной ситуации при выборе, что лучше использовать: диоксид хлора или хлор, следует помнить, что кроме биоцидной эффективности, могут быть другие факторы, более важные для принятия решения.

В нашей стране в последние годы также уделяется большое внимание возможности внедрения использования диоксида хлора для обеззараживания в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения. Так, в г. Екатеринбурге на протяжении ряда лет проводятся исследования по гигиенической оценке и выбору условий использования диоксида хлора на головных сооружениях водопровода. Эти исследования проводились в соответствии с программой по гигиенической и санитарно-токсикологической оценке диоксида хлора в практике централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Результаты первого этапа испытаний в 2001 г. [35] показали, что при использовании диоксида хлора в дозе 0,2-0,3 мг/л (рабочая доза) и времени контакта 30-60 минут, достигается гарантированный бактерицидный и биоцидный эффекты. При этом, однако, остаточные концентрации хлорит-иона превышали ПДК в воде до 3,5 раз. Кроме того, в обработанной воде остаются высокие значения окисляемости перманганатной – 8,96 мгО₂/л.

Сходные результаты исследований были получены и в 2002 г. [36]. Так, бактерицидный эффект диоксида хлора в отношении кишечной палочки достигался при дозе 0,2-0,3 мг/л и времени контакта 60 минут. Вирулицидный эффект достигался в концентрации диоксида хлора 0,1-0,4 мг/л и времени контакта 30 и 60 минут. Остаточное содержание хлорит-иона после обеззараживания этими дозами диоксида хлора колебалось от 0,054 до 0,35 мг/л. Для обработки очищенной питьевой воды в случае чрезвычайных ситуаций принята доза диоксида хлора 1,0-1,2 мг/л, что соответствует содержанию хлорит-иона 0,6 мг/л или 3 ПДК.

В 2004 г. в г. Нижний Тагил на воде Верхне-Выйского водохранилища проводились модельные эксперименты и опытно-промышленные испытания предложенной ЗАО «НПП «ТЭКО» технологии совместной обработки воды хлором и диоксидом хлора, а также санитарно-токсикологические исследования обработанной воды [37].

Так, в модельных экспериментах показано, что при изолированном применении диоксида хлора без предварительного бактериального загрязнения воды водохранилища бактерицидный эффект достигался в дозе 0,5 мг/л, что соответствовало содержанию хлорит-иона 0,4 мг/л или 2 ПДК. Комбинированное использование хлора на стадии первичного хлорирования в дозе 0,2 мг/л при остаточном уровне свободного хлора и диоксида хлора 0,2 мг/л обеспечивает 100%-й бактерицидный и вирулицидный эффект. Гарантированный антипаразитарный эффект в модельных экспериментах не достигался как при изолированном действии диоксида хлора в концентрациях до 5-7 ПДК по хлорит-иону, так и при совместной обработке воды, где

остаточное содержание свободного хлора составляло 1,5 мг/л, а хлорит-иона – 6 ПДК.

В опытно-промышленных испытаниях установлено, что устойчивый обеззараживающий эффект достигается при содержании в воде при ее подаче в разводящую сеть остаточного свободного хлора 0,1-0,2 мг/л и диоксида хлора 0,2 мг/л (не выше ПДК по хлорит-иону): ОКБ, ТКБ, ОМЧ, коли-фаги, СРК, патогенные микроорганизмы, вирус, цисты лямблий не обнаруживаются. Считают, что такой режим обеззараживания обеспечивает пролонгированный биоцидный эффект, позволяющий исключить дополнительное введение хлора.

Установлено также, что комбинированное применение дезинфектантов снижает содержание хлороформа до величин ниже ПДК за счет уменьшения дозы хлора до 0,1-0,2 мг/л и диоксида хлора 0,1-0,2 мг/л.

Показано, что вода, обработанная диоксидом хлора в дозах до 5 ПДК по хлорит-иону совместно с хлором в дозе 1,5 мг/л по остаточному свободному хлору, не обладала острой токсичностью для светящихся бактерий и сперматозоидам бычков, не проявляла суммарной мутагенной активности в тесте Эймса.

В хроническом токсикологическом эксперименте при затравке животных водой, обработанной изолированно хлором в дозе 3 ПДК и диоксидом хлора в дозе 5 ПДК по хлорит-иону, а также при их совместной обработке в этих же дозах, не выявлено каких-либо изменений функционального состояния – системы красной крови, функции печени, гонад, отсутствие аллергенного и мутагенного действия.

Цель настоящих исследований заключалась в оценке эффективности и безопасности дезинфицирующего средства «GO₂» («ДжиО₂») и компонентов А и Б, предназначенных для получения диоксида хлора (производство «GO₂ INTERNATIONAL», США). Программа исследований включала:

1. Оценка соответствия средства дезинфекции воды «GO₂» и компонентов «GO₂ Component А» и «GO₂ Component В», предназначенных для получения диоксида хлора, показателям качества продукции, заявленным в нормативно-технической документации.

2. Гигиеническая оценка опасности неорганических примесей, содержащихся в составе «GO₂ Component А» и «GO₂ Component В», предназначенных для получения 0,4% раствора диоксида хлора.

3. Изучение динамики убыли диоксида хлора и образования хлоритов в зависимости от степени органического загрязнения.

4. Арбитражные исследования эффективности обеззараживающего действия диоксида хлора «GO₂», полученного из компонентов «GO₂ Component А» и «GO₂ Component В».

5. Изучение трансформации бутилового спирта под влиянием диоксида хлора в лабораторных условиях. Сравнительный анализ продуктов трансформации бутилового спирта при действии диоксида хлора, гипохлорита натрия и хлорной воды.

3. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Исследования безопасности и эффективности, а также гигиеническая оценка дезинфицирующего средства 0,4% раствора диоксида хлора «GO₂» («ДжиО₂») и компонентов А и В, предназначенных для получения диоксида хлора (производство «GO₂ INTERNATIONAL», США), проведены в соответствии с нормативными и методическими требованиями водно-санитарного законодательства Российской Федерации: СанПиН 2.1.4.1074-01 [40]; ГН 2.1.5.1315-03, ГН 2.1.5.2280-07, ГН 2.1.5.2307-07 [38]; МУ 2.1.4.783-99 [42]; МУ 2.1.5.720-98 [43]; МУК 4.2.1018-01 [47]; МУК 4.2.1884-04 [48].

3.1. Оценка соответствия средства дезинфекции воды 0,4% раствора диоксида хлора «GO₂» и компонентов А и В, предназначенных для получения диоксида хлора, показателям качества продукции, заявленным в нормативно-технической документации.

В соответствии с Паспортом безопасности, качество средств дезинфекции воды 0,4% раствора диоксида хлора «GO₂» контролируется по следующим показателям: внешний вид, цвет и запах, содержание диоксида хлора (% или мг/л), показатель активности водородных ионов (рН); качество компонентов А и В, предназначенных для получения диоксида хлора, контролируется по следующим показателям: внешний вид, цвет и запах, показатель активности водородных ионов (рН). Методы определения контролируемых показателей: внешний вид оценивают визуально, запах – органолептически; показатель активности водородных ионов потенциметрически по ГОСТ 50550-93 «Товары бытовой химии. Метод определения показателя активности водородных ионов (рН)»; содержание диоксида хлора - методом йодометрического титрования.

3.1.1. Приготовление 0,4% раствора дезинфицирующего средства диоксида хлора «GO₂» из компонентов А и В.

Раствор диоксида хлора из «GO₂ Component А» и «GO₂ Component В» с концентрацией 4 г/л готовили в соответствии с «Инструкцией по приготовлению и применению реагента GO₂», представленной Заявителем.

Полученный раствор диоксида хлора хранили в темной стеклянной емкости с пришлифованной пробкой в холодильнике. Точную концентрацию раствора диоксида хлора проверяли методом йодометрического титрования. Для этого из основного раствора диоксида хлора приготовили рабочий раствор с концентрацией ~ 400 мг/л.

Принцип йодометрического титрования: в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 2 г калия йодистого. Приливают 10 мл фосфатного буферного раствора и затем 50 мл рабочего раствора диоксида хлора. Выделившийся йод титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия до слабо желтого окрашивания, после чего прибавляют 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски индикатора.

Концентрацию основного раствора диоксида хлора вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot N \cdot K \cdot 67,5 \cdot 1000}{V},$$

где а - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

N - нормальность раствора тиосульфата;

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точной нормальности;

V - объем анализируемой пробы, мл;

67,5 - количество диоксида хлора, эквивалентное 1 мл 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия, мг.

Результаты определения концентрации диоксида хлора в рабочем растворе методом йодометрического титрования: $C = 418,5 \pm 20$ мг/л.

Таким образом, полученная концентрация практически совпала с предполагаемой. Концентрация основного раствора диоксида хлора составила $418,5 \times 10 = 4185 \pm 200$ мг/л, что соответствует заявленному в нормативно-технической документации. Разница между заявленной и фактической концентрацией диоксида хлора, полученного из компонентов А и В, укладывается в пределы ошибки метода измерения.

3.1.2. Определение стабильности раствора диоксида хлора.

Концентрация диоксида хлора в рабочем растворе, полученного из компонентов А и В, через 30 дней составила 4000 ± 120 мг/л, что соответствует заявленному в нормативно-технической документации.

Результаты определения соответствия 0,4% раствор диоксида хлора, «GO₂ Component А» и «GO₂ Component В» представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Характеристики средства дезинфекции воды 0,4% раствора диоксида хлора «GO₂» и компонентов А и Б, предназначенных для получения диоксида хлора, по показателям качества.

Наименование показателя	Требования в соответствии с MSDS	Фактически
«GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора)		
Внешний вид, цвет и запах	Жидкость желтого цвета с запахом похожим на хлор	Соответствует
Содержание диоксида хлора, % (мг/л)	0,4% (4000 мг/л)	0,41% (4185 ± 200 мг/л)
Стабильность, дни	30	Соответствует
Содержание диоксида хлора, % (мг/л)	0,4% (4000 мг/л)	0,4% (4000 ± 120) мг/л
«GO₂ Component А»		
Внешний вид, цвет и запах	Порошок/гранулы белого цвета почти без запаха	Порошок белого цвета почти без запаха

Наименование показателя	Требования в соответствии с MSDS	Фактически
Показатель активности водородных ионов (pH) водного раствора (100 г/л)	2-10	3
«GO₂ Component B»		
Внешний вид, цвет и запах	Мелкие кристаллы белого/желтого цвета без запаха	Мелкие кристаллы белого цвета без запаха
Показатель активности водородных ионов (pH) водного раствора (30 г/л)	2	2

Как видно из приведенных в таблице 3.1 данных, результаты испытаний свидетельствуют о том, что показатели качества соответствуют заявленным в нормативно-технических документах.

3.2. Гигиеническая оценка опасности неорганических примесей, содержащихся в составе «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», предназначенных для получения 0,4% раствора диоксида хлора.

Учитывая возможное загрязнение исходного сырья и конечного продукта посторонними примесями, целью данных исследований явилось определение содержания неорганических примесей в представленных образцах «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B».

Содержание примесей элементов в реагентах определяли с помощью масс-спектрального метода с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Elan-6100 (“Perkin Elmer”, США) и атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (ICP-AMS) на спектрометре Optima-4300 (“Perkin Elmer, США).

Гигиеническая оценка опасности неорганических примесей, содержащихся в составе «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», проведена в соответствии с требованиями МУ 2.1.4.783-99 [42].

Для оценки опасности примесей, входящих в состав компонентов, предназначенных для получения 0,4% раствора диоксида хлора «GO₂», произведен расчет возможных их концентраций в воде после обработки ее изучаемым средством, поскольку примеси могут растворяться и оставаться в воде в количествах, создающих опасность при водопотреблении. Содержание примесей было рассчитано исходя из того, что максимальная рабочая доза диоксида хлора, вносимая в воду для обеззараживания воды, составляет 1 мг/л. В соответствии с МУ 2.1.4.783-99 [42] содержание примесей рассчитывали в 5-кратной максимальной рабочей дозе — 5 мг/л диоксида хлора. Для получения 0,4% раствора диоксида хлора, т.е. 4 г/л, необходимо смешать 30 г «GO₂ Component A» и 30 г «GO₂ Component B» в 1 л воды, следовательно, для создания раствора с концентрацией дезинфицирующего средства диоксида хлора 5 мг/л потребуется по 37,5 мг компонентов.

Результаты химического анализа и гигиенические нормативы обнаруженных элементов представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2.

Содержание неорганических примесей в составе «GO₂ Component A» и их гигиенические нормативы.

	Элемент	Содержание элемента в пробе, мг/кг	Концентрация элемента в воде (мг/л) после растворения средства в количестве 37,5 мг/л	ПДК, мг/л
1	Литий	0,76	0,000029	0,03
2	Бериллий	<0,004	<0,00000015	0,0002
3	Скандий	<0,7	<0,000026	-
4	Ванадий	<0,1	<0,0000038	0,1
5	Хром	<1	<0,000038	0,05
6	Кобальт	0,011	0,00000038	0,1
7	Никель	0,5	0,000019	0,02
8	Медь	0,24	0,000009	1,0
9	Цинк	4,2	0,00016	1,0
10	Галлий	0,018	0,00000068	-
11	Мышьяк	<0,05	<0,0000019	0,01
12	Селен	<0,1	<0,0000038	0,01
13	Рубидий	0,17	0,0000068	0,1
14	Стронций	2,7	0,0001	7,0
15	Иттрий	<0,003	<0,00000011	-
16	Цирконий	<0,005	<0,00000019	-
17	Ниобий	<0,005	<0,00000019	-
18	Молибден	<0,05	<0,0000019	0,25
19	Родий	<0,001	<0,000000038	-
20	Серебро	<0,006	<0,00000023	0,05
21	Кадмий	<0,004	<0,00000015	0,001
22	Олово	0,53	0,00002	-
23	Сурьма	0,043	0,0000016	0,005
24	Теллур	<0,007	<0,00000026	0,01
25	Цезий	<0,002	<0,000000075	-
26	Барий	0,98	0,000037	0,1
27	Лантан	0,04	0,0000015	-
28	Церий	<0,002	<0,000000075	-
29	Празеодим	<0,001	<0,000000038	-
30	Неодим	<0,001	<0,000000038	-
31	Самарий	<0,001	<0,000000038	-
32	Европий	<0,002	<0,000000075	-
33	Гадолиний	<0,003	<0,00000011	-
34	Тербий	<0,003	<0,00000011	-
35	Диспрозий	<0,003	<0,00000011	-
36	Гольмий	<0,002	<0,000000075	-
37	Эрбий	<0,002	<0,000000075	-
38	Тулий	<0,002	<0,000000075	-
39	Иттербий	<0,002	<0,000000075	-
40	Лютеций	<0,002	<0,000000075	-
41	Гафний	<0,002	<0,000000075	-

	Элемент	Содержание элемента в пробе, мг/кг	Концентрация элемента в воде (мг/л) после растворения средства в количестве 37,5 мг/л	ПДК, мг/л
42	Тантал	<0,007	<0,00000026	-
43	Вольфрам	<0,02	<0,00000075	0,05
44	Рений	<0,001	<0,000000038	-
45	Иридий	<0,004	<0,00000015	-
46	Золото	<0,02	<0,00000075	-
47	Ртуть	<0,03	<0,0000011	0,0005
48	Таллий	<0,002	<0,000000075	0,0001
49	Свинец	0,21	0,0000075	0,01
50	Висмут	<0,01	<0,00000038	0,1
51	Торий	0,009	0,00000034	-
52	Уран	<0,003	<0,00000011	0,1
53	Натрий	267000	10	200
54	Магний	150	<0,000038	50,0
55	Алюминий	1	0,000038	0,2
56	Калий	530	0,02	-
57	Кальций	93	0,0035	60,0*
58	Титан	0,4	0,000015	0,1
59	Марганец	0,3	0,000011	0,1
60	Железо	4	<0,00015	0,3

В средстве определяли 60 элементов, из них 22 обнаружены в концентрациях, превышающих нижний предел измерения. Для 31 элемента научно обоснованы гигиенические нормативы.

Анализ полученных результатов показал, что в случае применения диоксида хлора «GO₂» в концентрации 5 мг/л, концентрации изученных веществ окажутся в воде на 1-7 порядков ниже соответствующих ПДК [38].

Таблица 3.3.

Содержание неорганических примесей в составе «GO₂ Component B» и их гигиенические нормативы.

	Элемент	Содержание элемента в пробе, мг/кг	Концентрация элемента в воде (мг/л) после растворения средства в количестве 37,5 мг/л	ПДК, мг/л
1	Литий	0,38	0,000014	0,03
2	Бериллий	<0,004	<0,00000015	0,0002
3	Скандий	<0,7	<0,000026	-
4	Ванадий	<0,1	<0,0000038	0,1
5	Хром	<1	<0,000038	0,05
6	Кобальт	0,015	0,00000056	0,1
7	Никель	0,7	0,000026	0,02
8	Медь	2,1	0,000079	1,0
9	Цинк	3,4	0,00013	1,0
10	Галлий	0,078	0,0000029	-
11	Мышьяк	<0,05	<0,0000019	0,01

	Элемент	Содержание элемента в пробе, мг/кг	Концентрация элемента в воде (мг/л) после растворения средства в количестве 37,5 мг/л	ПДК, мг/л
12	Селен	<0,1	<0,0000038	0,01
13	Рубидий	0,044	0,0000017	0,1
14	Стронций	7,0	0,00026	7,0
15	Иттрий	<0,003	<0,00000011	-
16	Цирконий	0,055	0,0000021	-
17	Ниобий	<0,005	<0,00000019	-
18	Молибден	<0,05	<0,0000019	0,25
19	Родий	<0,001	<0,000000038	-
20	Серебро	<0,006	<0,00000023	0,05
21	Кадмий	<0,004	<0,00000015	0,001
22	Олово	0,19	0,0000071	-
23	Сурьма	0,042	0,0000016	0,005
24	Теллур	0,053	0,000002	0,01
25	Цезий	<0,002	<0,000000075	-
26	Барий	<0,6	<0,000023	0,1
27	Лантан	0,15	0,0000056	-
28	Церий	<0,002	<0,000000075	-
29	Празеодим	<0,001	<0,000000038	-
30	Неодим	<0,001	<0,000000038	-
31	Самарий	<0,001	<0,000000038	-
32	Европий	<0,002	<0,000000075	-
33	Гадолиний	<0,003	<0,00000011	-
34	Тербий	<0,003	<0,00000011	-
35	Диспрозий	<0,003	<0,00000011	-
36	Гольмий	<0,002	<0,000000075	-
37	Эрбий	<0,002	<0,000000075	-
38	Тулий	<0,002	<0,000000075	-
39	Иттербий	<0,002	<0,000000075	-
40	Лютеций	<0,002	<0,000000075	-
41	Гафний	<0,002	<0,000000075	-
42	Тантал	<0,007	<0,000000026	-
43	Вольфрам	<0,02	<0,00000075	0,05
44	Рений	<0,001	<0,000000038	-
45	Иридий	<0,004	<0,00000015	-
46	Золото	<0,02	<0,00000075	-
47	Ртуть	<0,03	<0,0000011	0,0005
48	Таллий	<0,002	<0,000000075	0,0001
49	Свинец	0,29	0,000011	0,01
50	Висмут	<0,01	<0,00000038	0,1
51	Торий	0,014	0,00000053	-
52	Уран	0,19	0,0000071	0,1
53	Натрий	186000	6,98	200
54	Магний	10	0,00038	50,0
55	Алюминий	50	0,0019	0,2
56	Калий	130	0,0049	-
57	Кальций	240	0,009	60,0*
58	Титан	0,4	0,000015	0,1

	Элемент	Содержание элемента в пробе, мг/кг	Концентрация элемента в воде (мг/л) после растворения средства в количестве 37,5 мг/л	ПДК, мг/л
59	Марганец	0,36	0,000014	0,1
60	Железо	9	0,00034	0,3

В средстве определяли 60 элементов, из них 24 обнаружены в концентрациях, превышающих нижний предел измерения. Для 31 элемента научно обоснованы гигиенические нормативы.

Анализ полученных результатов показал, что в случае применения диоксида хлора «GO₂» в концентрации 5 мг/л, концентрации изученных веществ окажутся в воде на 2-7 порядков ниже соответствующих ПДК [38].

3.3. Изучение динамики убыли диоксида хлора и образования хлоритов в зависимости от степени органического загрязнения.

С целью изучения динамики убыли диоксида хлора и образования хлоритов в воде с различной степенью органического загрязнения был проведен эксперимент на воде из Новодевичьего пруда. Содержание легко окисляемых органических веществ определяли по величине перманганатной окисляемости (ПО), а общее содержание органических веществ – по величине химического потребления кислорода (ХПК). Перед исследованием прудовую воду фильтровали через слой ваты. Для получения воды с различной степенью загрязнения органическими веществами, исходную прудовую воду разбавляли дистиллированной водой в различных соотношениях. Изучены две концентрации диоксида хлора: 0,5 мг/л и 2,0 мг/л. Схема эксперимента представлена в таблице 3.4.

В таблице 3.5 представлены обобщенные физико-химические и санитарно-химические показатели качества воды, на которой ставился эксперимент.

Результаты проведенных исследований по изучению убыли диоксида хлора и образования хлоритов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.4.

Схема изучения убыли диоксида хлора и образования хлорит-иона в прудовой воде в зависимости от степени органического загрязнения.

Концентрация диоксида хлора, вносимая в воду (мг/л)	0,5	2,0
Степень разведения прудовой воды дистиллированной водой	Исходная прудовая вода	Исходная прудовая вода
	1:2	1:2
	1:4	1:4

Таблица 3.5.

Обобщенные физико-химические и санитарно-химические показатели качества воды.

Показатели	Степень разведения прудовой воды дистиллированной водой		
	Исходная прудовая вода	1:2	1:4
Водородный показатель, единицы рН	8,75	7,9	6,75
ПО, мг/л	15,0	10,0	5,0
ХПК, мг/л	92,0	61,0	31,0

Таблица 3.6.

Динамика убыли диоксида хлора и образования хлоритов.

Виды вод	Исследуемые концентрации диоксида хлора			
	Вносимая концентрация 0,5 мг/л		Вносимая концентрация 2,0 мг/л	
	Остаточное содержание диоксида хлора, мг/л	Содержание хлоритов, мг/л	Остаточное содержание диоксида хлора, мг/л	Содержание хлоритов, мг/л
Исходная вода	0	0,19	0,84	0,68
1:2	0,12	0,16	1,56	0,5
1:4	0,36	0,025	1,68	0,38

Результаты исследований показали, что с уменьшением уровня органического загрязнения воды увеличивается остаточное содержание диоксида хлора, а образование хлорит-иона уменьшается. Также, содержание хлоритов уменьшается с уменьшением водородного показателя воды. Результаты наших исследований по образованию хлоритов при обработке природной воды позволяют сделать вывод, что степень образования хлоритов зависит от следующих факторов:

- концентрации растворенных в воде органических веществ;
- рН воды;
- введенной дозы диоксида хлора.

Таким образом, необходимо эмпирически подбирать оптимальную дозу диоксида хлора при обработке воды для обеспечения качества воды, соответствующего требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по микробиологическим показателям и ГН 2.1.5.1315-03 по содержанию хлоритов (не более 0,2 мг/л).

Полученные результаты полностью согласуются с данными, приведенными в научной литературе [44, 45].

3.4. Арбитражные исследования эффективности обеззараживающего действия диоксида хлора, полученного из «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B».

Цель микробиологического раздела работы – экспериментальное изучение действия диоксида хлора на индикаторные, условно-патогенные и патогенные микроорганизмы.

В I-ой серии экспериментов исследования проводили на природной артезианской воде Старо-Мытищинского источника, стерилизованной автоклавированием.

В 5 модельных водоемах объемом воды по 2,5 л создавали микробное заражение путем внесения фильтрованных разведенных бытовых сточных вод с таким расчетом, чтобы уровень индикаторных микроорганизмов соответствовал реальной ситуации загрязнения хозяйственными сточными водами поверхностного водоема как источника водоснабжения – II класса по ГОСТ 2461-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила отбора».

Микробиологические показатели выбраны, исходя из отечественных и зарубежных требований к оценке качества питьевой воды. В соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 [40] и СанПиН 2.1.2.1188-03 [46] определяли общее микробное число при температуре инкубации 37⁰С (ОМЧ 37⁰С), глюкозоположительные колиформные бактерии (ГКБ), общие колиформные бактерии (ОКБ), *E. coli*, энтерококки, *Ent faecalis*.

В опытные водоемы вносили диоксид хлора в концентрациях 0,5 и 1,0 мг/л. Пробы воды из модельных водоемов отбирали до внесения дезинфектантов, через 30 мин, 60 мин и 24 часа контакта.

Отбор проб воды из модельных водоемов с реагентами осуществляли в сосуды с дезактиватором (нейтрализатором) – тиосульфатом натрия, который вносили в соотношении 500 мг на 0,5 л пробы.

В контрольном водоеме без внесения реагентов оценивали степень естественного роста и отмирания микроорганизмов в те же временные интервалы экспозиции, как и в опытных водоемах.

Во II серии экспериментов изучено действие диоксида хлора в концентрациях 0,5 и 1,0 мг/л в отношении условно-патогенного микроорганизма синегнойной палочки и патогенных бактерий – сальмонелл.

Модельные водоемы (10 водоемов) объемом 1л создавали с использованием автоклавированной водопроводной воды, путем внесения суточных культур тест-микроорганизмов: *Pseudomonas aeruginosa* (штамм 10145), *Salmonella enteritidis* 5765 ATCC, *Salmonella enteritidis* spp, *Salmonella infantis* spp.

Концентрацию бактерий подбирали по стандарту мутности с таким расчетом, чтобы в воде модельного водоема исходный уровень составлял $n \cdot 10^3$ КОЕ/100 мл.

Для определения концентрации микроорганизмов в модельных водоемах использовали метод мембранной фильтрации, метод прямого посева на дифференциальные питательные среды и накопления в жидких питательных средах в соответствии с видовой принадлежностью. Исследования проведены

методами МУК 4.2.1018-01- «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды» [47], МУК 4.2.1884-04 «Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов» [48].

Результаты, полученные при изучении действия диоксида хлора на индикаторные микроорганизмы, представлены в таблице 3.7.

Анализ полученных данных показал, что диоксид хлора в концентрации 0,5 мг/л оказался недостаточно эффективным в отношении изученных групп колиформных бактерий и энтерококков. Через 30 минут контакта уровни ГКБ и ОКБ в воде опытных водоемов снизились с 6-8 сотен до десятка КОЕ/100 мл, эффективность обеззараживания составила 98,13% и 98,29% соответственно. При этом действие диоксида хлора на *E. coli* было более выражено и составляло 99,33%. Увеличение времени контакта до 60 мин. существенно не усилило эффект обеззараживания.

Энтерококки в течение 1 часа воздействия диоксида хлора оказались более устойчивыми, чем колиформные бактерии и снижались только на 1 порядок, эффективность обеззараживания составила 80-90%. При дальнейшем увеличении экспозиции бактерицидное действие диоксида хлора продолжалось и через 24 часа в воде опытных водоемов остались лишь единичные клетки индикаторных бактерий. Что касается общей численности микроорганизмов, то после отмирания на 1 порядок за время контакта с препаратом в течение 30-60 мин, при дальнейшем наблюдении через 24 часа отмечено их размножение до исходного уровня, также как в контрольном водоеме (реактивация).

Доза диоксида хлора 1,0 мг/л оказалась эффективной как в отношении колиформных бактерий, так и энтерококков. Через 30 и 60 мин контакта были выделены только единичные клетки ГКБ, ОКБ, ОМЧ при 37⁰С. Остальные бактерии вообще не были обнаружены. Через 24 часа наблюдения установлена полная инаktivация всех изученных групп индикаторных бактерий. В объеме 100 мл ГКБ, ОКБ, *E. coli*, *Ent faecalis*, энтерококки обнаружены не были. Реактивация не отмечена. Результаты II серии экспериментов по изучению действия диоксида хлора в концентрации 0,5 и 1,0 мг/л на условно-патогенные и патогенные музейные культуры бактерий и колифаги представлены в таблице 3.8. В условиях данного эксперимента установили, что выбранные дозы реагента оказались эффективными в отношении *Ps. aeruginosa* и взятых в эксперимент штаммов *S. enteritidis* и *S. infantis*.

Через 30, 60 мин и 24 часа контакта синегнойные палочки не были обнаружены. Число данных бактерий снизилось с 3-7 тысяч до полного отсутствия в 100 мл.

Показатели вирусного загрязнения – колифаги оказались устойчивыми к действию диоксида хлора в небольших концентрациях реагента: через 30 и 60 мин экспозиции число колифагов снизилось несущественно, в пределах убыли в контрольном водоеме. Эффективность составила 23,29-30,44%. При концентрации диоксида хлора 1,0 мг/л в этот же временной интервал взаимодействия (30-60 мин) число колифагов снизилось примерно вдвое, эффективность колебалась в пределах 52,0-57,33%.

При дальнейшем контакте с реагентом до 24 часов остались единичные колифаги — эффективность составила 99,33%.

Таблица 3.7. Выживаемость индикаторных микроорганизмов (естественный биоценоз водоема, зараженного сточными водами) при действии диоксида хлора в концентрации 0,5 и 1,0 мг/л.

Условия опыта	Экспозиция, час	Показатели											
		ОМЧ при 37 ⁰ С		ГКБ		ОКБ		E. coli		Ent. faecalis		Энтерококки	
		КОЕ/1мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %
Контроль	0	200	-	1800	-	1400	-	680	-	100	-	200	-
	0,5	50	25,0*	220	12,2*	180	12,86*	90	13,24*	100	100,0*	300	100,0*
	1	74	37,0*	62	3,44*	60	4,28*	60	8,82*	60	60,0*	200	100,0*
	24	230	113,1*	2	0,11*	2	0,14*	0	0*	10	10,0*	50	25,0*
Диоксид хлора в концентрации 0,5 мг/л	0	100	-	800	-	700	-	600	-	100	-	400	-
	0,5	10	90,0	15	98,13	12	98,29	4	99,33	6	94,0	80	80,0
	1	6	94,0	10	98,75	8	98,86	5	99,17	6	94,0	40	90,0
	24	100	0	5	99,38	5	99,29	0	100,0	3	97,0	4	99,0
Диоксид хлора в концентрации 1,0 мг/л	0	102	-	600	-	600	-	500	-	110	-	300	-
	0,5	7	93,14	5	99,17	1	99,83	0	100,0	0	100,0	0	100,0
	1	4	96,08	1	99,83	1	99,83	0	100,0	0	100,0	0	100,0
	24	1	99,02	0	100,0	0	100,0	0	100,0	0	100,0	0	100,0

Примечание: * - процент отмирания микрофлоры без действия дезинфектанта

Таблица 3.8. Выживаемость условно-патогенных и патогенных микроорганизмов при действии диоксида хлора в концентрации 0,5 и 1,0 мг/л.

Условия опыта	Экспозиция, час	Показатели					
		Ps. aeruginosa		Сальмонелла		Коли-фаги	
		КОЕ/100мл	Эффективность, %	КОЕ/100мл	Эффективность, %	БОЕ/мл	Эффективность, %
Контроль	0	5500	-	6000	-	140	-
	0,5	6000	(+) 109,1*	5600	(-) 6,7*	126	90,00*
	1	9600	(+) 174,54*	5100	(-) 15,0*	115	82,14*
	24	39400	(+) 716,36*	92000	(+) 1533,3*	30	21,43*
Диоксид хлора в концентрации 0,5 мг/л	0	6000	-	7000	-	146	-
	0,5	0	100,0	0	100,0	112	23,29
	1	0	100,0	0	100,0	102	30,14
	24	0	100,0	0	100,0	2	98,63
Диоксид хлора в концентрации 1,0 мг/л	0	4000	-	3000	-	150	-
	0,5	0	100,0	0	100,0	72	52,00
	1	0	100,0	0	100,0	64	57,33
	24	0	100,0	0	100,0	1	99,33

Примечание: * - процент отмирания микрофлоры без действия дезинфектанта

Таким образом, в экспериментальных исследованиях изучено действие диоксида хлора в концентрациях 0,5 и 1,0 мг/л на широкий спектр индикаторных микроорганизмов (ОМЧ при 37⁰С, ГКБ, ОКБ, E. coli, энтерококки, E. coli, Ent faecalis), условно-патогенных (синегнойная палочка) и патогенных (сальмонеллы) бактерий, а также индикаторов вирусного загрязнения (колифаги).

Установлено, что интегральные бактериальные показатели – колиформные бактерии (ГКБ И ОБК), а также энтерококки более устойчивы при действии диоксида хлора, чем условно-патогенные и патогенные бактерии, что подтверждает их санитарно-показательное значение.

Анализ полученных данных показал, что диоксид хлора в концентрации 0,5 мг/л оказался недостаточно эффективным в отношении изученных групп колиформных бактерий и энтерококков, но проявил 100%-ную эффективность по отношению к условно-патогенным (синегнойная палочка) и патогенным (сальмонеллы) бактериям. Доза диоксида хлора 1,0 мг/л оказалась эффективной как в отношении индикаторных, так и условно-патогенных и патогенных бактерий.

3.5. Изучение трансформации бутилового спирта под влиянием диоксида хлора в лабораторных условиях.

Цель данного раздела работы – экспериментальное сравнительное изучение возможного образования при обработке воды диоксидом хлора и гипохлоритом натрия продуктов трансформации в присутствии модельного химического вещества – н-бутилового спирта.

Основной раствор диоксида хлора готовили в соответствии с Методикой, предложенной Заказчиком, затем приготовили рабочий раствор. Точная концентрация диоксида хлора в полученном рабочем растворе, установленная методом йодометрического титрования, составила 173,0 мг/л. Далее полученный раствор использовали в модельных экспериментах для изучения возможных процессов трансформации н-бутилового спирта (БС). Ранее, в наших исследованиях применялась методика водного хлорирования БС гипохлоритом натрия и хлорной водой, разработанная в соответствии с процессом, практикуемым на Рублевской станции водоподготовки [1]. Реакцию диоксида хлора с модельным веществом проводили следующим методом: в коническую колбу емкостью 0,5 л помещали $1 \cdot 10^{-4}$ моль субстрата (БС), добавляли 50 мл 0,2 М фосфатного буфера рН 6,8-7,0 и 78 мл раствора диоксида хлора. Этот объем был рассчитан по результатам титрования таким образом, чтобы молярное отношение диоксида хлора к субстрату в реакционной смеси составило 2:1. Объем реакционной смеси довели до 250 мл дистиллированной водой. При этом, концентрация диоксида хлора составила 54,0 мг/л, а БС – 29,6 мг/л.

Кроме опытных вариантов ставили контроль на чистоту раствора диоксида хлора - реакционная смесь без субстрата. Во избежание фотохимических реакций содержимое колбы изолировали от света. Реакцию

проводили в течение суток при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

По истечении указанного срока реакционную смесь оттитровывали методом йодометрического титрования и непрореагировавший диоксид хлора удаляли добавлением сульфита натрия. Эмпирическим путем было установлено, что для того, чтобы убрать весь диоксид хлора из раствора, необходимо добавить 85 весовых частей сульфита натрия на 1 весовую часть диоксида хлора.

В таком виде полученный раствор использовали для хроматомасс-спектрометрического (ХМС) анализа летучих продуктов реакции. Для проведения ХМС анализа полунлетучих продуктов водный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой до рН 2 и экстрагировали свежеперегнанным хлористым метиленом (3 раза по 25 мл). Объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия, затем упаривали в колбе Кляйзена до объема 1 мл.

Содержащиеся в реакционной смеси *летучие* вещества выделяли из водного раствора методом выдувания-улавливания ("purge and trap") в автоматическом пробоотборнике и анализировали на хроматомасс-спектрометре фирмы Hewlett Packard "MSD 5973". Метод ионизации – электронный удар, энергия электронов 70 эВ. Объем анализируемой пробы 5 мл. В качестве внутренних стандартов использовали 4-бромфторбензол, фторбензол и пентафторбензол. Во все анализируемые образцы добавляли по 240 нг каждого стандарта.

Анализ *полунлетучих* веществ проводили на хроматомасс-спектрометре фирмы Hewlett Packard "HP Engine GC-MS". Метод ионизации – электронный удар, энергия электронов 70 эВ. Объем вводимой пробы - 1 мкл. Внутренние стандарты – пердейтерированные 1,4-дихлорбензол, нафталин, аценафтен, фенантрен, хризен, перилен. В каждый образец вводили от 8 до 24 мкг каждого стандарта в зависимости от соотношения аналитических сигналов.

Качественный анализ веществ, содержащихся в реакционных смесях, проводили по полученным масс-спектрам, путем сравнения их с библиотечными масс-спектрами эталонных соединений (библиотеки NBS и Willey), а также вручную с учетом известных направлений фрагментации различных классов органических соединений.

Количественное определение веществ осуществляли по площадям хроматографических пиков в полном ионном токе и по отдельным характеристическим ионам на масс-хроматограммах, используя метод внутреннего стандарта.

Как показали результаты анализа реакционных смесей после хлорирования, взаимодействие БС с гипохлоритом натрия и хлорной водой в концентрации 56 мг/л по активному хлору привело к появлению большого числа хлорорганических соединений (17 производных БС). Результаты исследования представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9.

Продукты трансформации БС, образовавшиеся в результате хлорирования,
мкг/л.

Продукты трансформации	Бутиловый спирт	
	Гипохлорит натрия	Хлорная вода
Хлороформ	408	41,2
1,2-Дихлорэтан	-	-
Бромдихлорметан	3,2	1,7
1-Хлорпропан	32,0	7,3
1,2-Дихлорпропан	10,0	0,68
1,1-Дихлорпропанон-2	2,0	2,2
1,3-Дихлорпропан	4,0	-
1,1,1-Трихлорпропанон-2	6,3	9,6
Тетрагидрофуран	26,8	1,9
4-Хлорбутанол-1	-	44,0
Бутилхлорацетат	8,4	-
Бутаналь	168	-
Бутилацетат	-	0,68
Бутилформиат	4,0	0,80
Винилбутират	5,2	-
Пропилбутират	-	0,52
Бутилбутират	2,6	-
Бутилизобутират	4,9	-

При взаимодействии модельного вещества с диоксидом хлора в концентрации 54 мг/л полунлетучие продукты трансформации не образовались. Однако в реакционной смеси, содержащей БС, идентифицировано 6 летучих продуктов трансформации этого соединения. Результаты анализа представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10.

Летучие продукты трансформации БС, образовавшиеся в результате взаимодействия с диоксидом хлора.

Вещество	Содержание, мкг/л
Бутаналь	13,8
Бутилформиат	0,99
Бутилбутениловый эфир	9,9
Изобутилбутениловый эфир	2,7
Бутиловый эфир бутановой кислоты	1,8
Изобутиловый эфир бутановой кислоты	0,68

Из таблицы 3.10 видно, что все соединения, образовавшиеся при концентрации диоксида хлора в реакционной смеси 54 мг/л, являются продуктами окисления БС и не содержат хлора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что диоксид хлора оказывает на химические вещества менее активное трансформирующее действие, чем гипохлорит натрия и хлорная вода в той же концентрации. Кроме того, под воздействием диоксида хлора химические вещества не образуют токсичных хлорорганических соединений.

Следовательно, по критерию образования продуктов трансформации диоксид хлора является более предпочтительным обеззараживающим агентом, чем гипохлорит натрия и хлорная вода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты санитарно-эпидемиологической оценки безопасности и эффективности дезинфицирующего средства «GO₂», получаемого из двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», проведенной с целью его государственной регистрации, позволяют сделать следующие выводы.

1. Дезинфицирующее средство «GO₂» получают на месте его применения путем последовательного растворения в воде двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B». В соответствии с Сертификатом безопасности материала, по физико-химическим свойствам дезинфицирующее средство «GO₂» (CAS 10049-04-04) представляет собой жидкий раствор бледно-желтого цвета с запахом, похожим на хлор; содержание диоксида хлора, не менее – 4 г/л; растворимость в воде – без ограничений.

2. Компоненты расфасованы в специальные упаковки, в количествах, необходимых для приготовления 1, 5 л, 10 л и т.д. средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора). После добавления в установленный объем воды, компоненты вступают в реакцию с образованием раствора диоксида хлора по следующей химической реакции:



3. Дезинфицирующее средство диоксид хлора готовят строго в соответствии с Инструкцией по приготовлению и применению средства «GO₂». Раствор диоксида хлора «GO₂» содержит 4г/л диоксида хлора, что не является взрывоопасным веществом на любой стадии изготовления.

Газ диоксида хлора может концентрироваться в открытом пространстве ёмкости после того как оба порошкообразных ингредиента добавлены в воду. В связи с этим, необходимо разбавлять приготовленный раствор в хорошо вентилируемом помещении.

4. Дезинфицирующее средство «GO₂», полученное путем последовательного растворения в воде двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», жидкость желтого цвета с запахом похожим на хлор, концентрация (содержание) диоксида хлора 0,41% (4185 ± 200 мг/л), раствор стабилен в течении 30 дней, что соответствует заявленным показателям качества в нормативно-технических документах.

Мас

5. Дезинфицирующее средство «GO₂» по степени воздействия на организм человека, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, относится ко 2 классу высоко опасных веществ (ЛД₅₀ 140 мг/кг) при введении в желудок. В неразбавленном виде сильный окислитель. В высоких концентрациях обладает раздражающим действием на кожу, слизистые оболочки и дыхательные пути, вызывает химические ожоги; при попадании внутрь повреждает эритроциты, снижает уровень гемоглобина, гематокрита, окисляет гемоглобин до метгемоглобина; угнетает образование гормонов щитовидной железы; обладает эмбриотоксическим действием, оказывает влияние на репродуктивную функцию. Длительное вдыхание приводит к развитию хронического бронхита и отека легких.

6. В окружающей среде дезинфицирующее средство «GO₂» в высоких концентрациях может вызывать поражение живых организмов, разрушать растительные ткани. При попадании в водные объекты вызывает изменение органолептических свойств воды, процессов самоочищения воды водных объектов.

7. Для дезинфицирующего средства «GO₂» и продуктов его трансформации установлены следующие гигиенические нормативы:

ПДК_{р.з.} диоксида хлора – 0,1 мг/м³, 1 класс опасности;

ОБУВ_{а.в.} диоксида хлора – 0,01 мг/м³;

ПДК_{в.в.} диоксида хлора – не установлена из-за его полной трансформации в воде до хлоритов и хлоратов;

ПДК_{в.в.} хлоритов – 0,2 мг/дм³, 3 класс опасности;

ПДК_{в.в.} хлоратов – 20 мг/дм³, 3 класс опасности.

8. Дезинфицирующее средство «GO₂», применяется в виде водного раствора. Способ применения – перекачивание раствора насосами. Дозирование диоксида хлора в воду осуществляется посредством системы разбавления, обеспечивающей эффективный контакт дезинфицирующего средства с водой и автоматизированный контроль над процессом дозирования.

9. При подготовке питьевой воды рабочая доза дезинфицирующего средства «GO₂» и время контакта его с водой должны обеспечивать соответствие качества воды СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.1.5.1315-03:

- по содержанию хлоритов – 0,2 мг/л;
- по микробиологическим показателям – ТКБ – отсутствие в 100 мл, ОКБ – отсутствие в 100 мл, ОМЧ – не более 50 КОЕ в 1 мл, колифаги – отсутствие в 100 мл, споры сульфитредуцирующих клостридий – отсутствие в 20 мл, цисты лямблий – отсутствие в 50 л.

10. В лабораторных условиях установлено, что средство «GO₂» обладает бактерицидным и вирулицидным действием в отношении санитарно-показательных, условно-патогенных и патогенных микроорганизмов (ОМЧ, ОКБ, ГКБ, E.coli, Ent. Faecalis, энтерококки, сальмонеллы, синегнойная палочка, колифаги). Минимальная эффективная концентрация диоксида хлора по результатам лабораторных исследований при исходном уровне микробного загрязнения 10³ КОЕ/100 мл и времени контакта 24 часа в отношении бактериологических и вирусологических показателей составляет 1,0 мг/л. При

Знае

соблюдении этих условий вода соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01.

11. Максимальная расчётная доза дезинфицирующего средства «GO₂», вводимая в процессе подготовки воды, должна определяться на основании результатов микробиологических исследований, а также с учетом реальных условий образования хлоритов и наличия методов обработки воды, обеспечивающих уровень хлоритов в очищенной воде – 0,2 мг/л (ГН 2.1.5.1315-03).

12. Образование хлоритов при внесении в воду диоксида хлора зависит от следующих факторов: концентрации растворенных в воде органических веществ, рН воды, введенной дозы диоксида хлора. С уменьшением уровня органического загрязнения, рН воды и дозы диоксида хлора уменьшается концентрация образующихся хлоритов.

13. Изолированное применение диоксида хлора для обеззараживания питьевой воды не приводит к образованию новых опасных ГСС, а также вызывает окисление органических веществ, в том числе ГСС, что приводит к снижению их концентрации в воде.

14. Контроль дозирования средства «GO₂» в обрабатываемую воду и его остаточного содержания в воде, подаваемой потребителю, должен осуществляться постоянно.

15. В соответствии с Сертификатом безопасности на материал «GO₂ Component A» по физико-химическим свойствам представляет собой порошок/гранулы белого цвета, почти без запаха; растворимость в воде – 250 г/л воды (20 °С); значение рН 2-10 при растворении в воде около 100 г порошка. Продукт является горючим (контакт с другими горючими веществами может привести к воспламенению); обладает окислительной активностью. Состав «GO₂ Component A»: хлорит натрия – 52%; другие ингредиенты – 48%.

Компонент расфасован в специальные упаковки (контейнеры), в количествах, необходимых для приготовления 1, 5 л, 10 л и т.д. средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора).

Срок годности неоткрытых упаковок (контейнеров) компонента 5 лет.

Токсикологическая характеристика: LD₅₀ = 200-2000 мг/кг (крысы, оральное введение, OECD 401); LD₅₀ = 50-400 мг/кг (крысы, накожное нанесение, OECD 402); вызывает раздражение кожи (кролики, OECD 404); LC₅₀ (96 ч)=100-2000 мг/л (*Brachydanioio regio*, OECD 203); токсичность для бактерий EC₅₀=100-800 мг/л (OECD 209).

16. Образец реагента «GO₂ Component A» – порошок белого цвета почти без запаха; рН водного раствора (30 г/л) – 3, что соответствует заявленным показателям качества в нормативно-технических документах.

17. В соответствии с Сертификатом безопасности на материала «GO₂ Component B» по физико-химическим свойствам представляет собой мелкие кристаллы белого или желтоватого цвета без запаха; растворимость в воде – 67 г/100 г воды (20 °С); значение рН=2 при растворении около 30 г порошка. Продукт является горючим (контакт с другими горючими

Злае

веществами может привести к воспламенению). Состав «GO₂ Component B»: бисульфат натрия моногидрат – 97%; другие ингредиенты – 3%.

Компонент расфасован в специальные упаковки (контейнеры), в количествах, необходимых для приготовления 1, 5 л, 10 л и т.д. средства «GO₂» (0,4% раствор диоксида хлора).

Срок годности неоткрытых упаковок (контейнеров) компонента 5 лет.

Токсикологическая характеристика: LD₅₀ = 193 мг/кг (острая токсичность per os); вызывает ожоги при попадании на кожу.

18. Образец реагента «GO₂ Component B» – мелкие кристаллы белого цвета без запаха; pH водного раствора (30 г/л) – 2, что соответствует заявленным показателям качества в нормативно-технических документах.

19. По составу и количеству неорганических примесей компоненты «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B» не представляют опасности для условий водопользования. В случае применения диоксида хлора «GO₂» в концентрации 5 мг/л, обнаруженные неорганические примеси будут содержаться в воде в концентрациях на 1-7 порядков ниже соответствующих ПДК.

Таким образом, компоненты «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B» (производства «GO₂ International», США) соответствуют требованиям санитарно-эпидемиологической безопасности, а дезинфицирующее средство диоксид хлора, получаемый из 2-х компонентов («GO₂ Component A» и «GO₂ Component B»), является эффективным и более безопасным по сравнению с препаратами хлора средством для обеззараживания питьевой воды.

Дезинфицирующее средство «GO₂», получаемое из двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», может быть рекомендовано к государственной регистрации в качестве средства для обработки и обеззараживания воды питьевого назначения, при обязательном выполнении следующих условий:

1. Получение дезинфицирующего средства «GO₂» из двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B» проводят строго в соответствии с Инструкцией по приготовлению средства.

2. Применение дезинфицирующего средства «GO₂», получаемое из двух компонентов «GO₂ Component A» и «GO₂ Component B», должно осуществляться в соответствии с Инструкцией № 94/10 по применению дезинфицирующего средства «GO₂» в системах водоподготовки для обработки и обеззараживания воды питьевого назначения.

3. Для расчета оптимальной дозы дезинфицирующего средства диоксида хлора для подготовки воды, необходимо проводить эмпирические исследования для обеспечения качества воды, соответствующего требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по микробиологическим показателям и ГН 2.1.5.1315-03 по содержанию хлоритов (не более 0,2 мг/л).

4. Контроль за качеством обеззараженной воды должен проводиться в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.1.5.1315-03.

Список литературы.

1. Окружающая среда и здоровье. Опыт сотрудничества стран-членов СЭВ в области гигиены воды. М., 1985, с. 33-69.
2. Г.П.Зарубин, Ю.В.Новиков. Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. М., "Медицина", 1976, 190 с.
3. Г.Н.Красовский и др. Методические рекомендации по гигиенической оценке галогенсодержащих органических соединений, в частности алифатических и тригалометанов (ТГМ), в питьевой воде. В кн. Гигиеническая оценка вредных веществ в воде. М., 1987. - С.81-115.
4. Abdel-Rahman, M.S., Couri, D. and Bull, R.J. (1982) Metabolism and pharmacokinetics of drinking water disinfectants. *Environmental Health Perspectives* 46, 19-23.
5. Gallagher, D.L., Hoehn, R.C. and Dietrich, A.M. (1994) Sources, occurrence and control of chlorine dioxide by-product residuals in drinking water. American Water Works Association Research Foundation Report, Denver, CO, USA.
6. Benarde, M.A., Snow, W.B. and Olivieri, V.P. (1967) Chlorine dioxide disinfection temperature effects. *Journal of Applied Bacteriology* 30(1), 159-167.
7. Botzenhart, K., Tarcon, G.M. and Ostruschka, M (1993) Inactivation of bacteria and coliphages by chlorine dioxide in a continuous flow reactor. *Water Science and Technology* 27(3/4), 363-370.
8. Brett, R.W., and Ridgway, J.W. (1981) Experiences with chlorine dioxide in Southern Water Authority and Water Research Centre. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists* 35, 135-142.
9. Lykins, B.W., Jr. and Koffskey, W. (1986) Products identified at an alternative disinfection pilot plant. *Environmental Health Perspectives* 69, 119-128.
10. Medema, G.J., Wondergem, E., van DiJk-Looyard, A.M. and Havelaar, A.M. (1991) Effectivity of chlorine dioxide to control *Aeromonas* in water distribution systems. *Water Science and Technology* 24(2). 325-326.
11. Fujioka, R.S., Dow, M.A. and Yoneyama, B.S. (1986) Comparative disinfection of indicator bacteria and poliovirus by chlorine dioxide. *Water Science and Technology* 18(10), 125-132.
12. Junli, H., Li, W, Nenqi, R., Li, L.X., Fun, S.R. and Guanle, Y. (1997a) Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in water. *Water Research* 31(3), 455-460.
13. Sproul, O.J., Chen, Y.S.R., Engel, J.P. and Rubin, A.J. (1983) Comparison of chlorine and chlorine dioxide for the inactivation of an amoebic cyst. *Environmental Technology Letters*, 4, 335-342.
14. Chen, Y.S.R., Sproul, O.J. and Rubin, A.J. (1985) Inactivation of *Naegleria gruberi* cysts by chlorine dioxide. *Water Research* 19, 783-789.
15. Korich, D.G., Mead, J.R., Madore, M.S., Sinclair, N.A. and Sterling, C.R. (1990) Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine and monochloramine on

- Cryptosporidium parvum oocyst viability. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 1423-1428.
16. Peeters, J.E., Mazas, E.A., Masschelein, W.J., De Maturana, I.V.M. and Debacker E. (1989) Effect of disinfection of drinking water with ozone or chlorine dioxide on survival of *Cryptosporidium parvum* oocysts *Applied and Environmental Microbiology* 55(6), 1519-1522.
 17. Ransome, M.E., Whitmore, T.N. and Camngton, E.G. (1993) Effect of disinfectants on the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Water Supply* 11, 103-117.
 18. Daniel, P., Gerba, C.P. and Leonard, S. (1994) *Cryptosporidium* inactivation: an assessment of methods. *Proceedings of the Water Quality Technology Conference, November 7-11, 1993, Miami, Florida, Part 1*, pp. 233-242. Denver, Colorado: American Waterworks Association.
 19. Ridenour, G.M. and Ingols, R.S. (1946) Inactivation of poliomyelitis virus by 'free' chlorine, *American Journal of Public Health* 36, 639.
 20. Aieta, E.M. and Berg, J.D. (1986) A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association* 78(6), 62-72.
 21. Noss, C.I. and Olivieri, V.P. (1985) Disinfecting capabilities of oxychlorine compounds *Applied and Environmental Microbiology* 50 (5), 1162-1164.
 22. Lykins, B.W.. Jr., Goodrich, J.A. and Hoff, J.C. (1990) Concerns with using chlorine-dioxide disinfection in the USA. *Aqua* 39(6), 376-386.
 23. Berman, D. and Hoff, J.C. (1984) Inactivation of simian rotavirus SA11 by chlorine, chlorine dioxide and monochloramine. *Applied and Environmental Microbiology* 48(2), 317-323.
 24. Dore, M., Pouillot, M. and Dermat, M. (1991) L'utilisation du bioxide du chlor dans !a traite-ment des eaux potables. *L'eau, L'industrie, Les Nuisances* N° 145, 60-64.
 25. Lefebvre, E. (1996) Le bioxide de chlor: Unites d'utilisation. *Techniques, Sciences Munid-pafes L'eau9"(7/Q)*, 504-510.
 26. Steynberg, M.C., Gugliemi, M.M., Geldenhuys, J.C. and Pieterse, A.J.H. (1996) Chlorine and chlorine dioxide: pre-oxidants used as algocide in potable water plants. *Aqua* 45(4), 162-170.
 27. Dermat, M. and Pouillot, M. (1994) L'action di dioxide de chlore en preoxydation et en desin-fection des eaux. *L'eau, L'industrie, les Nuisances* 172, 44-48.
 28. Richardson, S.D. (1997) Disinfection by-products: Identification and future regulations. In: *Chlorine Dioxide and Disinfection, Proceedings of the first European symposium on chlorine dioxide and disinfection 1996, 51-60, Rome, Pub. C.I.P.A. ISSN 1121-8215.*
 29. Masschelein, W.J. (1991) Chlorine dioxide. In: Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R. and Roth, J.A. (eds) *Chemical oxidation. Technologies for the nineties*, Technomic, ISBN 87762-895-5.
 30. AWWA (1992) Survey of water utility disinfection practices. *Journal of the American Water Works Association* 84(9), 121-128.

31. Dernat, M., Lebourge de Oliviera, A., Gautier, J-P. and Pouillot, M. (1995) Chlorine dioxide: A European perspective. Third International Symposium on Chlorine Dioxide, New Orleans, November 1995.
32. Bergeon, T., Cleret, D., Zagoury, J., Dernat, M., and Pouillot, M. (1992) Post-desinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore. Qualite de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation. L'eau, L'industrie, Les Nuisances N° 158, 85-89.
33. Alava, F. and Roncoroni, P. Impiego del biossido di c/oro in Italia: Risuitati del censimento CISPEL Lombardia. Turin, May 1997.
34. Meucci, L. and Conio, O. (1997) Drinking water in Italy. In: Chlorine Dioxide and Disinfection, Proceedings of the first European symposium on chlorine dioxide and disinfection 1996, 89-98, Rome, Pub. C.I.P.A. ISSN 1121-8215.
35. Аннотированный отчет ФГУ ЦГСЭН в Свердловской области по выполнению договора № 729 от 06.11.01 г. «Гигиеническая и санитарно-токсикологическая оценка диоксида хлора, рекомендуемого в практике централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения с целью обеззараживания питьевой воды и технологии его применения».
36. Отчет ФГУ ЦГСЭН в Свердловской области по договору № 154 от 16.08.01 г.
37. Отчет «Гигиеническая оценка технологии совместной обработки питьевой воды диоксидом хлора и хлором на стадии опытно-промышленных испытаний МУП «Водоканал» г. Нижнего Тагила», 2004 г.
38. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03 и ГН 2.1.5.2280-07. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ГН 2.1.5.2307-07.
39. СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод».
40. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
41. Guidelines for drinking-water quality. Third edition. Vol.1. Recommendations – WHO: Geneva. – 2003. – P.326-328.
42. Гигиеническая оценка материалов, реагентов, оборудования, технологий, используемых в системах водоснабжения. Методические указания 2.1.4.783-99, МЗ РФ, М., 1999.
43. Обоснование гигиенических нормативов химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. МУ 2.1.5.720-98, МЗ РФ, М., 1998.

- 44.Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Хлориты в питьевой воде (Обзор литературы и результатов собственных исследований)// Питьевая вода. — № 6. — 2004. — С. 17-22.
- 45.Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки/ Монография. — Одесса: Изд-во «Optimum», 2005. — С. 62-63.
- 46.СанПиН 2.1.2.1188-03 «Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества».
- 47.Методические указания МУК 4.2.1018-01- «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды».
- 48.Методические указания МУК 4.2.1884-04 «Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов».