

УДК628.162:613.34.:502.65+546.132

АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ОКИСЛЕННЯ ВОДИ, РОЛЬ ВОДИ У ЦИХ ПРОЦЕСАХ

Петренко Н. Ф.

Український НДІ медицини транспорту, м. Одеса

Розглянені дані літератури про механізми процесів інактивації мікроорганізмів і деяких хімічних реакцій, що протікають при знезараженні води хімічними окислювачами. Запропоновано гіпотезу про роль води, як хімічної сполуки, в процесах окислення і знезараження води. Враховуючи побічні кисневмісні сполуки, високі швидкості процесів знезараження і окислення, низькі концентрації окисників і відновників у воді, автор вважає, що ці процеси переважно протікають по радикальним механізмам за участю гідроксид-радикалів, які утворюються при взаємодії води з окислювачем.

Ключові слова: вода, знезараження, окислення, гідроксид-радикал, озон, хлор, діоксид хлору

Актуальність проблеми

Застосування хімічних окислювачів для знезараження питної води, незважаючи на тривалий термін їх застосування, пов'язано з невирішеністю таких питань, як механізми інактивації мікроорганізмів та реакцій, що приводять до утворення побічних продуктів знезараження.

У роботі [1] приведено детальний огляд попередніх досліджень щодо механізмів інактивації мікроорганізмів. За минулі кілька десятиліть численні дослідження були проведені, щоб моделювати інактивацію різних водних мікроорганізмів (*Escherichia coli*, *Cryptosporidium parvum* oocyst, *Giardia lamblia* тощо) та їх сурогатів (спори *B. subtilis*) різними дезінфектантами, включаючи озон, ДОХ, вільний і комбінований хлор і короткохвильове УФ-опромінення. Більшість досліджень надавали інформацію про дози та контактний час, які необхідні для розробки стратегії дезінфекції. Однак, механізми мікробної інактивації достеменно не встановлені у порівнянні з великою базою даних з кінетики, частково тому, що сфе-

ри дії, які викликають загибель клітини або сповільнюють подальший її ріст, включають складні та різноманітні шляхи, навіть коли розглядають єдиний мікроорганізм. Хімічні дезінфекційні засоби та УФ-опромінення є причиною смертельних або несмертельних змін у всіх видів мікроорганізмів, як доведено значною кількістю відповідних даних літератури (наприклад, білок [2]; ліпіди [3]; мембрана [4]; ДНК [5] тощо). Крім того, механізми також сильно залежать від типу мікроорганізмів та дезінфекційних засобів.

Незалежно від складності, механізм інактивації під час спроектованого процесу дезінфекції може бути взагалі категоризовано у два феноменологічних шляхи. По-перше, зважаючи, що периферійна структура клітини (наприклад, бактеріальна стінка та оболонка спори) забезпечує первинний захисний бар'єр проти екологічної напруги до мікроорганізмів, ушкодження структури поверхні клітини були б первинні, і можливо головним предметом спеціалізації, кроком для мікробної інактивації. Фізико-хімічна зміна поверхні

клітини передувало б подальшому ушкодженню у внутрішньоклітинних компонентах та їх функціях. У попередніх дослідженнях приведено кілька доказів щодо поверхневої зміни клітини, особливо у проникності мембрани клітини або стінної структури під час хімічної дезінфекції. Наприклад, у роботі [6] повідомляється, що інактивація *E. coli* озоном була викликана зміною у проникності мембрани клітини. У роботі [4] також спостерігали ушкодження внутрішньої мембрани клітини та зміни у проникності стінки спори *B. subtilis* при інактивації діоксидом хлору та вільним хлором.

Альтернативно, смерть клітини може бути викликана без ушкодження поверхневої структури. У такому випадку пряме ушкодження у внутрішньоклітинних функціях було б первинною причиною смерті клітини та гальмування росту. Крайній випадок згідно з цим сценарієм був би УФ-радіацією, за якої УФ-опромінення з короткою довжиною хвилі (яке зазвичай використовується у дезінфекції води) безпосередньо впливає на ДНК, викликаючи її дезактивацію, насамперед через димеризацію піримідина, а отже гальмування росту клітини [5]. Деякі дані літератури також припускають, що хімічні дезінфекційні засоби могли б також безпосередньо впливати на внутрішньоклітинні структури, не включаючи поверхневе руйнування. Наприклад, Venarde та ін. [7] запропонували руйнування синтезу білка як первинний механізм інактивації *E. coli* при обробці діоксидом хлору. Naas і Engelbrecht [8] спостерігали ушкодження окислювально-відновних процесів клітини та ДНК, коли мікроорганізми були інактивовані вільним хлором. Jасangelo та ін. [9] також вважали, що комбінований хлор реагує з чотирма амінокислотами *E. coli*.

Аналіз досить обмежених даних досліджень механізму дії діоксиду хлора на бактеріальну клітину [10-12] дозволяє припустити, що пусковим механізмом є мембранопшкоджуюча дія з порушенням систем проникності клітинної мемб-

рани, подальшим проникненням діоксиду хлору у клітину і руйнуванням діяльності її структур [4,13]. Це може розглядатися як гіпотеза до появи даних щодо молекулярних механізмів дії діоксиду хлору.

Хоча немало хімічних та біохімічних взаємодій між відібраними дезінфекційними засобами та мікроорганізмами було раніше досліджено, є все ще нестача об'єднання розуміння первинного шляху дезінфекційної взаємодії з мікроорганізмами.

Мета дослідження полягала у тому, щоб пояснити домінуючі механізми інактивації, тобто поверхневе пошкодження проти внутрішньоклітинного пошкодження, під час застосування загальних дезінфекційних засобів води, таких як озон, діоксид хлору, вільний хлор та УФ-опромінення. *E. coli* використовувалася як тестовий мікроорганізм. Під час інактивації клітини порівнювали випуск білка, перокислення ліпідів, зміни проникності клітини, пошкодження внутрішньоклітинного ферменту та морфологічні зміни. Для того ж самого рівня інактивації клітини хімічними дезінфекційними засобами ушкодження поверхні клітини було більш явним при застосуванні сильного окислювача озону, в той час, як пошкодження у внутрішніх структурах клітини було більш явним при застосуванні більш слабого окислювача, такого як вільний хлор. Діоксид хлору показав середню ступінь інактивації між цими двома дезінфекційними засобами. Результати дозволяють припустити, що механізм інактивації клітини, насамперед, пов'язаний з реакційною здатністю хімічного дезінфектанту.

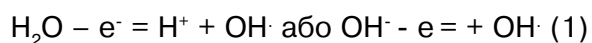
На відміну від хімічних засобів дезінфекції, інактивація клітини УФ-опроміненням відбувалася без будь-яких змін. Розуміння відмінності у механізмах інактивації, представлених тут, важливо, щоб ініціювати кроки, які обмежують норму та включаються до процесу інактивації, а також розробити більш ефективні стратегії дезінфекції.

Якщо розглянути процес знезараження води хімічними окислювачами з позицій хімічної науки, то формально це окислювально-відновні реакції, які протікають у водному розчині між окислювачем, що вводиться до води, та відновниками (неорганічними, органічними речовинами, бактеріальними клітинами, вірусами тощо).

Результати досліджень

Слід зазначити, що впродовж тривалих досліджень механізмів інактивації різних мікроорганізмів та утворення побічних продуктів знезараження (ППЗ) не достатньо розглянуті значення та вплив води на ці процеси. Незважаючи на те, що роль води, на нашу думку, тут значно важливіша, ніж просто середовища (розчинника), в якому протікають ті чи інші процеси.

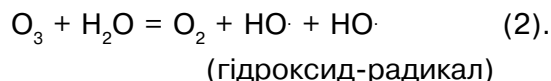
Окислювачі, незалежно від їх природи, мають високу спорідненість до електрону, донором електронів у природній воді можуть бути органічні речовини, іони перехідних металів або бактеріальні клітини, але переважаючою речовиною є вода, а донором електронів є гідроксидний іон, який має низьку енергію відриву електрона [14]:



Гідроксид-аніон віддає 1 електрон, окислюючись до гідроксид-радикалу, який запускає ланцюгові радикальні окислювально-відновні процеси.

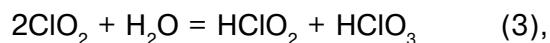
Отже, окислювачі, що вводяться до води з метою знезараження, не можуть не реагувати з водою, як з речовиною, що переважає, «концентрація» якої найбільша та яка є донором електронів.

Доведено, що при озонуванні води утворюються активні форми кисню (АФК), які є вільними радикалами, та гідроксид-радикали [14]. Отже, при озонуванні води процеси окислення, інактивації бактеріальної клітини чи вірусу протікають за радикальним механізмом. За участю води при озонуванні утворюються гідроксид-радикали:



При озонуванні природної води виявлені різноманітні класи органічних сполук - спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, які є продуктами окислення вихідних речовин [15]. Термодинамічно ці реакції можуть протікати до повного окислення, тобто до утворення води, оксидів вуглецю та вищих оксидів других елементів, але перешкодою цьому є дуже малі швидкості кінцевих стадій окислення [14].

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



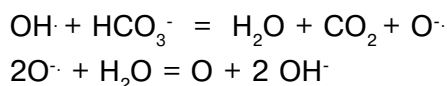
практично не протікає у характерному для питної води інтервалі рН 6-8, рівновага реакції зміщена вліво, а константа рівноваги при 20 °С дорівнює $1,2 \cdot 10^{-7}$ [16].

Але, на нашу думку, діоксид хлору може реагувати з водою за радикальним механізмом з утворенням хлорноватої кислоти та гідроксид-радикалу:



Внаслідок утворення гідроксид-радикалів, у системі запускаються ланцюгові радикальні процеси окислення органічних та неорганічних речовин, інактивації мікроорганізмів.

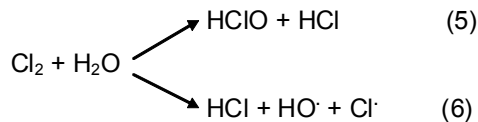
Гідроксид-радикали можуть також реагувати з багатьма хімічними компонентами води. Так за даними [17], «уловлювачами» гідроксид-радикалів при обробці природних вод під дією O_3 /УФО є гідрокарбонат-іони (HCO_3^-), які суттєво впливають на ефективність знезараження. Середні значення констант швидкості взаємодії OH^\cdot -радикалів з природними органічними речовинами складають $2,3\text{-}3,6 \cdot 10^8$, а з гідрокарбонат-іонами $0,85\text{-}1,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$.



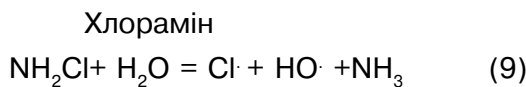
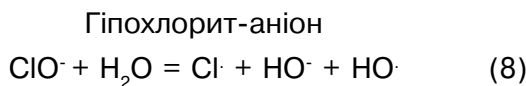
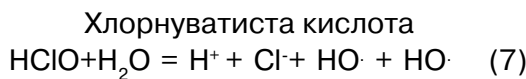
Аналогічно озонуванню [18], у при-

родній воді, яка оброблена діоксидом хлору, виявлені різноманітні класи органічних сполук – спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, але у значно нижчих концентраціях.

Ці ж кисеньвмісні сполуки утворюються при хлоруванні води [19], так як молекулярний хлор теж може реагувати з водою за радикальним механізмом (6), хоча, переважаючим є процес диспропорціонування (5):



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



Таким чином, механізм утворення хлорорганічних сполук, зокрема хлороформу, можна пояснити утворенням низькомолекулярних карбонільних сполук внаслідок окислювальної деструкції гумінових речовин гідроксид-радикалами з одночасним їх хлоруванням за схемою 10.

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

Bellar T.A. та ін. ще в 1974 році [20] запропонували механізм формування хлороформу із етилового спирту через стадії утворення ацетальдегіду, хлоралю, хлоральгідрату.

Таким чином, у системі запускають-

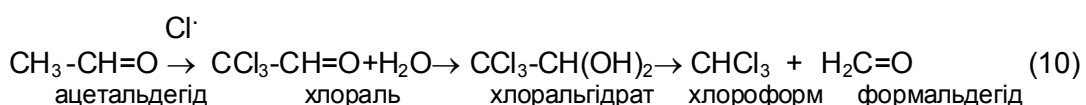
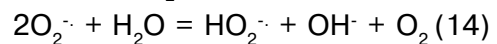
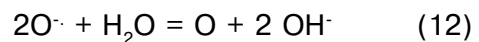
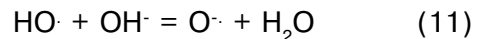


Схема 10. Хлораль реагує з водою з утворенням хлоральгідрату, який розпадається, утворюючи хлороформ та формальдегід. Хлоральгідрат та формальдегід також є побічними продуктами знезараження води хлором, що підтверджує протікання схеми

ся ланцюгові радикальні процеси, які мають низьку енергію активації, у тому числі процеси знезараження, найбільш активними гідроксильними радикалами $\text{OH}\cdot$ та іншими активними формами кисню.

Відомо, що у водних лужних розчинах відбувається утворення аніон-радикалу атомарного кисню $\text{O}\cdot^-$, супероксидного аніон-радикалу $\text{O}_2\cdot^-$ та молекулярного кисню [21]:



Роль води полягає у запуску (ініціюванні) процесів інактивації мікроорганізмів та окислення хімічних сполук, що протікають за радикальним механізмом.

Ці процеси протікають з великою швидкістю, паралельно їм протікають реакції рекомбінації радикалів та реакції за участю окислювачів за іншими механізмами: електрофільного чи нуклеофільного приєднання, заміщення тощо. Ці реакції протікають з меншими швидкостями.

Факторами, які підтверджують такий механізм знезараження – інактивація гідроксидними радикалами, є високі швидкості знезараження та незначні дози знезаражуючих засобів.

Високі швидкості реакцій можливі при високих концентраціях реагуючих речовин; при радикальному механізмі реакцій. Природна вода – це низькоконцентровані розчини, особливо по відношенню до розчинених там відновників.

Так, швидкість процесів знезараження виражається рівнянням для реакцій першого порядку:

$$V = dN/dt \text{ або } V = K C_A^n,$$

тобто це кількість мікроорганізмів, що загинули в одиницю часу; швидкість реакції не залежить від введеної дози знезаражуючого засобу.

Кінетика видалення бактеріальних забруднень діоксидом хлору показує, що максимальне зниження бактеріального числа відбувається в першу хвилину контакту (рис.) [22].

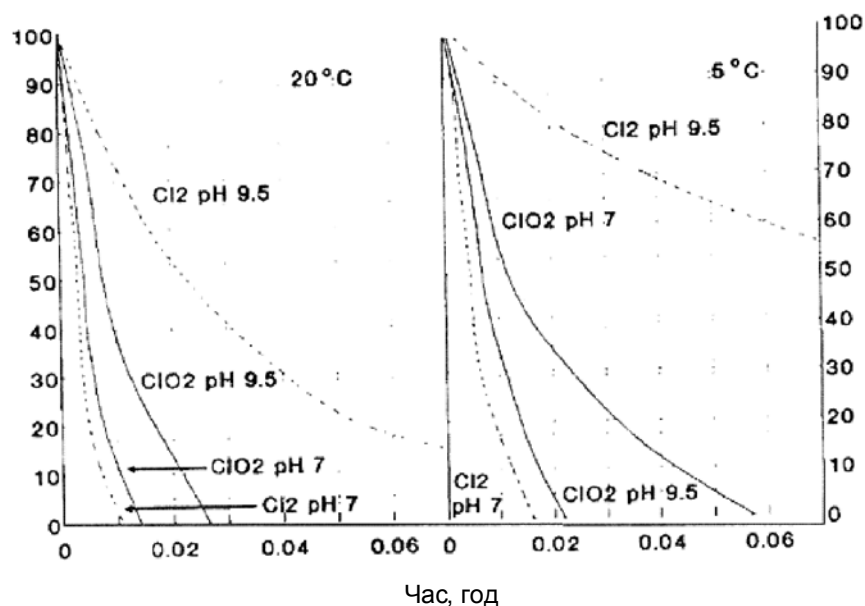


Рис. Порівняння бактеріцидної ефективності хлору та діоксиду хлору при різних температурах і рН при 5-ти хв. контакті.

Виходячи з нашого припущення, первинним механізмом інактивації бактеріальної клітини при знезараженні води є пошкодження поверхні клітини гідроксидним радикалом, порушення її проникності; пошкодження внутрішньоклітинних структур та морфологічні зміни є вторинними, що відбуваються, як під дією гідроксидних радикалів, так і під дією окислювача.

Враховуючи побічні кисеньвмісні сполуки, високі швидкості процесів окислення та знезараження, низькі концентрації окислювачів та відновників у воді, ми припустили наступну гіпотезу: переважаючим механізмом, за яким протікають процеси окислення та знезараження води, є вільнорадикальний за участю гідроксид-радикалів, які утворюється при взаємодії води з окислювачами.

Література

1. Mechanisms of *Escherichia coli* inactivation by several disinfectants / Cho M., Kim J., Kim J.Y. [et al.] // *Water Research*. – 2010. – V. 44. – P. 3410 – 3418.
2. Sproul O.J. The mechanism of ozone inactivation of waterborne viruses / O.J. Sproul, R.M. Pyster, C.K. Kim // *Water Science and Technology*. – 1982. – V 14, N 4-5. – P. 303 – 314.
3. Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism / Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M. [et al.] // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1999. – V 65, N9. – P. 4094 – 4098.
4. Young S.B. Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by hypochlorite and chlorine dioxide / S.B. Young, P. Setlow // *Journal of Applied Microbiology*. – 2003. – V 95, N1. – P. 54 – 67.
5. Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair / Oguma K., Katayama H., Mitani H. [et al.] // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2001. – V. 67, N 10. – P. 4630 – 4637.
6. Chlorination and ozonation of wastewater: comparative analysis of efficacy through the effect on *Escherichia coli* membranes / Arana I., Santorum P., Muela A. [et al.] // *Journal of Applied Microbiology*. – 1999. – V 86, N 5. – P.

- 883 – 888.
7. Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide / Benarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P. [et al.] // *Applied Microbiology*. – 1967. – V.15, N 2. – P. 257 – 265.
 8. Haas C.N. Physiological alterations of vegetative microorganisms resulting from chlorination / C.N. Haas, R.S. Engelbrecht // *Journal Water Pollution Control Federation*. – 1980. – V. 52, N 7. – P. 1976 – 1989.
 9. Jacangelo, J. Mechanisms of Inactivation of Microorganisms by Combined Chlorine / Jacangelo J., Olivieri, V.P., Kawata, K. [et al.] // *Reports. Am. Wat. Wks. American Water Works Research, Denver, CO*. – 1987.
 10. Berg J.D. Effect of Chlorine Dioxide on Selected Membrane Functions in *E. coli* / J. D. Berg // *Jour. Appl. Bacteriol.* – 1986. – V.47, N 3. – P. 234 – 245.
 11. Ghandbaki E.H. Reactions of Chlorine and Chlorine Dioxide with Free Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Triglycerides / E.H. Ghandbaki // *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. – 1983. – V.4. – P. 256 – 263.
 12. Scarpino P.V. Effect of Particulates on Disinfection of Enteroviruses and Coliform Bacteria in Water by Chlorine Dioxide / P.V. Scarpino // *Proc. AWWA Water Qual. Technol. Conf. V*. – 1977. – P. 125 – 134.
 13. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water / Junli H., Li W., Nenqi R. [et al.] // *Water Research*. – 1997. – V. 31, N 3. – P. 607 – 613.
 14. Разумовский С.Д. Озон в процессах восстановления качества воды / С.Д. Разумовский // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1990. – Т.35, № 1. – С.77 – 88.
 15. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // *М.: Наука*, 1974. – 322 с.
 16. Chlorine dioxide. Monograph. – *Industrie Chimiche Caffaro*. – 1997. – 92 p.
 17. Гончарук В.В. Наука о воде / В.В. Гончарук // *Київ: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України*. – 2010. – 511 с.
 18. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone / Zwiethlik J., Dabrowska A., Raczuk-StanisBawiak U. [et al.] // *Wat. Res.* – 2004. – N 3. – P.547 – 554.
 19. Guidelines for drinking water quality. – The 3rd ed. – Vol. 1. Recommendations. – *World Health Organisation*. – Geneva. – 2004. – 495 p.
 20. Bellar T.A. The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters / T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, R.C. Kroner // *J.AWWA*. – 1974. – V 66, N 12 – P. 703 – 706.
 21. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды / А.В. Авчинников // *Гигиена и санитария*. – 2001. – № 2. – С. 11 – 20.
 22. Aieta E.M. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment / E.M. Aieta, J.G. Berg // *J. AWWA*. – 1986. – V.78, N 6. – P. 62 – 74.

Резюме

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ. РОЛЬ ВОДЫ В ЭТИХ ПРОЦЕССАХ

Петренко Н.Ф.

Рассмотрены данные литературы о механизмах процессов инактивации микроорганизмов и некоторых химических реакций, протекающих при обеззараживании воды химическими окислителями. Предложена гипотеза о роли воды, как химического соединения, в процессах окисления и обеззараживания воды. Учитывая побочные кислородсодержащие соединения, высокие скорости процес-

сов обеззараживания и окисления, низкие концентрации окислителей и восстановителей в воде, автор считает, что эти процессы преимущественно протекают по радикальным механизмам с участием гидроксид-радикалов, которые образуются при взаимодействии воды с окислителем.

Ключевые слова: вода, обеззараживание, окисление, гидроксид-радикал, озон, хлор, диоксид хлора

Summary

ANALYTICAL RESEARCHES OF MECHANISMS OF PROCESSES OF DISINFECTING AND OXIDATION. A WATER ROLE IN THESE PROCESSES

Petrenko N.F.

The given literatures on mechanisms of processes of inactivation microorganisms and mechanisms of some chemical

reactions proceeding at disinfecting of water by chemical oxidizers is shown. The hypothesis about a water role, as chemical compound, in processes of oxidation and water disinfecting is offered. Considering collateral oxygen – containing substance, high speeds of processes of disinfecting and oxidation, low concentration of oxidizers and reducers in water, the author considers, that these processes mainly proceed on radical mechanisms with participation of gidroksid-radicals which are formed at interaction of water with an oxidizer.

Keywords: water, disinfecting, oxidation, gidroksid - radical, ozone, chlorine, chlorine dioxide

Впервые поступила в редакцию 29.11.2011 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования

УДК 519.711.3

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У ПРОБЛЕМІ КОМБІНОВАНОЇ ДІЇ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Шафран Л.М., Огуленко О.П., Третьякова О.В., Леонова Д.І.

Український НДІ медицини транспорту, Одеса

Проведено комплекс токсиколого-гігієнічних досліджень типових комплексів полімерних матеріалів транспортного призначення. Виділено провідні компоненти суміші та проведено оцінку токсичності в індивідуальному і комбінованому варіантах. На основі отриманих даних розроблена динамічна математична модель, що дозволяє оцінювати характер комбінованої дії за сукупністю хімічних і біологічних маркерів. Показана валідність моделі та можливість прогнозувати токсичний ефект при гігієнічній регламентації полімерів транспортного призначення.

Ключові слова: полімери, токсичність, математичне моделювання, гігієнічна регламентація

Актуальність теми

До числа основних рис науково-технічного прогресу, поряд з глобальною хімізацією всіх сфер життєдіяльності сучасної людини, слід безумовно віднести прогресивне зростання обсягів синтезу, виробництва і застосування полімерних та синтетичних матеріалів. Не випадково, рівень виробництва полімерів і пластмас став одним з провідних показників розви-

неності країни [1]. Проте, поряд з численними технологічними, експлуатаційними, економічними та іншими перевагами перед традиційними матеріалами (металами і деревиною), полімери характеризуються й небезпечними для здоров'я людини властивостями. Серед них найбільш важливими є горючість, надходження у контактуючі середовища значної кількості хімічних речовин, продуктів мікробної та мікодест-