

А.В. Мокієнко

ДІОКСИД ХЛОРУ

Том 1

Хімія

Острог, 2025

А.В. Мокієнко

ДІОКСИД ХЛОРУ

Том 1

Хімія

Монографія

Острог, 2025

УДК 546.134:628.16

Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету «Острозька академія», протокол №10 від 27 лютого 2025 року.

Рецензенти:

Мітченко Т.Є., професор кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології хіміко - технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доктор технічних наук, професор, керівник Центру сучасних водних технологій Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Знак З.О., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка».

Мокієнко А.В. Діоксид хлору. Том 1. Хімія. Монографія. 2025. 611 с.

Книга присвячена актуальній проблемі застосування діоксиду хлору як ефективного окиснювача і дезінфектанта у технологіях водопідготовки. Перший том є докладною характеристикою фундаментальних основ хімічних реакцій діоксиду хлору у водному середовищі. Представлено узагальнюючі роботи щодо розуміння ролі діоксиду хлору як попереднього окиснювача та дезінфектанта; характеристики реакцій діоксиду хлору з неорганічними та органічними сполуками; докладної інформації щодо утворення побічних продуктів хлоритів та хлоратів; ролі первинних та вторинних оксидантів в процесах інактивації бактерій при дезінфекції води діоксидом хлору; хімічних та технологічних аспектів утворення, моделювання та мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів після очищення води діоксидом хлору; переліку аналітичних методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит- і хлорат-аніонів.

Книга розрахована на хіміків, технологів та інженерів в галузі очищення води, а також гігієністів, санітарних лікарів, викладачів і здобувачів вищої освіти ВНЗ.

© Мокієнко А.В., 2025 р.

Не бійся досконалості -
ти ніколи її не досягнеш
Марія Склодовська Кюрі

ЗМІСТ

	ПЕРЕДМОВА	16
РОЗДІЛ 1	ЗАГАЛЬНА ВІДОМОСТІ	18
1.1	Історична довідка	18
1.2	Короткі відомості про діоксид хлору	20
1.3	Фізико – хімічні властивості діоксиду хлору	24
РОЗДІЛ 2	РОЗУМІННЯ РОЛІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ ЯК ПОПЕРЕДНЬОГО ОКИСНЮВАЧА ТА ДЕЗІНФЕКТАНТА	34
РОЗДІЛ 3	ПЕРШІ УЗАГАЛЬНЕННЯ	39
3.1	Історія діоксиду хлору	39
3.2	Фізико-хімічні властивості діоксиду хлору	40
3.2.1	Фізичні властивості.	40
3.3	Отримання діоксиду хлору	41
3.3.1	Водно-хлорно-натрієво-хлоритна система	42
3.3.2	Система газ-хлор-натрій-хлорит.	44
3.4	Реакції діоксиду хлору з неорганічними сполуками у воді	44
3.4.1	Перетворення у воді	45
3.4.2	Реакції між сполуками оксохлору	46
3.4.3	Реакції хлору з діоксидом хлору	46
3.4.4	Реакції між хлором і хлоритом	47
3.4.5	Реакції між хлорнуватистою кислотою та гіпохлорит-іоном	49
3.4.6	Реакції діоксиду хлору та хлориту з відновленими неорганічними сполуками	50
3.5	Реакції діоксиду хлору з органікою в питній воді	52

3.5.1	Реакції діоксиду хлору з фенолами	53
3.5.2	Реакції діоксиду хлору з гуміновими речовинами	54
3.5.3	Реакції діоксиду хлору із сполуками зі смаком і запахом, крім фенольних	57
3.6	Біоцидні властивості діоксиду хлору	57
3.6.1	Ефективність як мікробіоциду	57
3.6.2	Біоплівки	59
3.6.3	Найпростіші та водорості	60
3.6.4	Віруси	61
3.7	Спосіб дії	61
3.8	Відносна ефективність діоксиду хлору	62
РОЗДІЛ 4	ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ В ОЧИЩЕННІ ВОДИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ	78
4.1	Проблеми похідних окиснення на основі ClO_2	80
4.2	Процеси окислення на основі ClO_2 і повторне використання хлориту.	82
4.2.1	Поєднання ClO_2 і Cl_2	82
4.2.2	Поєднання УФ і ClO_2	84
4.2.3	Поєднання ClO_2 і Fe^{2+}	87
4.2.4	Комбінування активованого вугілля та ClO_2	88
4.2.5	Поєднання ClO_2 і O_3	90
4.2.6	Поєднання видимого світла та ClO_2	91
4.2.7	Комбінування PS і ClO_2	92
4.3	Застосування, ефективність, механізм і кінетика	93
4.3.1	Процеси окислення на основі ClO_2 для знезараження води	94
РОЗДІЛ 5	РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З НЕОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ	111
5.1	I^- , CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , HS^-	113

5.2	Fe(II), Mn(II), As(III)	117
РОЗДІЛ 6	РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ	125
6.1	Реакції з ненасиченими олефінами	126
6.2	Аліфатичні спирти, альдегіди, кетони та органічні кислоти	127
6.3	Фенольні сполуки	128
6.4	Реакції з сірковмісними фрагментами	129
6.5	Реакції з азотовмісними фрагментами	130
6.6	Окислення ClO_2 небезпечних контамінантів	132
РОЗДІЛ 7	РЕКОМЕНДАЦІЇ ВООЗ	141
7.1	Органолептичні властивості	143
7.2	Основне використання	143
7.3	Екологічна складова	145
7.4	Значимість для навколишнього середовища та вплив на людину	145
7.4.1	Повітря	145
7.4.2	Вода	146
7.4.3	Харчові продукти	146
7.5	Розрахунковий загальний вплив і відносний внесок питної води.	147
7.6	Токсикологічне резюме	149
7.6.1	Діоксид хлору	149
7.6.1.1	Кінетика і метаболізм у лабораторних тварин і людини	149
7.6.1.2	Вплив на лабораторних тварин і тест- системи <i>in vitro</i>	149
7.6.1.3	Репродуктивна токсичність і токсичність для розвитку	151
7.6.2	Хлорит і хлорат	151
7.6.2.1	Кінетика і метаболізм у лабораторних тварин і людини	151

7.6.2.2	Вплив на лабораторних тварин і тест-системи <i>in vitro</i>	152
7.6.2.3	Репродуктивна токсичність і токсичність для розвитку	155
7.6.3	Інші дослідження	156
7.6.4	Вплив на людину	156
7.6.5	Механізм дії на щитовидну залозу	157
7.7	Практичні аспекти	157
7.8	Методи обробки та контролю	157
7.9	Попередні рекомендаційні значення	159
7.9.1	Діоксид хлору	160
7.9.2	Хлорит	160
7.9.3	Хлорат	161
РОЗДІЛ 8	ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ДІОКСИДУ ХЛОРУ	171
8.1	Формування побічних продуктів дезінфекції у воді, обробленій діоксидом хлору	171
8.1.1	Ефективність дезінфекції ClO_2	171
8.1.1.1	Вплив концентрації ClO_2	171
8.1.1.2	Вплив значення рН	171
8.1.1.3	Вплив органічних речовин	173
8.1.2	Побічні продукти дезінфекції	173
8.1.2.1	Вплив значення рН	175
8.1.2.2	Вплив дози ClO_2	175
8.1.2.3	Вплив концентрації органічних прекурсорів	176
8.1.2.4	Вплив бромід-іона	177
8.2	Механізми утворення побічних продуктів при застосуванні діоксиду хлору	178
8.2.1	Утворення вторинних окислювачів	184
8.2.2	Визначення власного FAC	185

8.2.3	Механізми реакцій ClO_2 з реакційноздатними фрагментами органічних сполук	186
8.2.3.1	Активовані ароматичні кільця	186
8.2.3.2	Аміни	188
8.2.3.3	Подвійні зв'язки	190
8.2.4	Неорганічні побічні продукти	192
8.2.5	Контроль утворення побічних продуктів	197
РОЗДІЛ 9	УТВОРЕННЯ ХЛОРИТУ ПРИ ОКИСЛЕННІ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ МОДЕЛЬНИХ СПОЛУК З РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН	212
9.1	ClO_2 -окиснення модельних сполук	215
9.2	ClO_2 окиснення гумінових речовин і природних вод	220
9.2.1	Хлоритоутворення при окисленні гумінових речовин ClO_2	220
9.2.2	Антиоксидантні властивості та перенесення електронів під час окислення ClO_2	224
9.2.3	Інтеграція утворення хлориту з впливом ClO_2	226
РОЗДІЛ 10	КІНЕТИЧНЕ ТА МЕХАНІСТИЧНЕ РОЗУМІННЯ ОКИСЛЕННЯ ХЛОРИТУ ПІД ЧАС ХЛОРУВАННЯ: ОПТИМІЗАЦІЯ ПОПЕРЕДНЬОГО ОКИСЛЕННЯ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ДЕЗІНФЕКЦІЇ	235
10.1	Реакція FAS- ClO_2^- в надчистій воді	239
10.1.1	Порівняння експериментальних даних і прогнозів з існуючими моделями	239

10.1.2	Розробка кінетичної моделі	241
10.1.3	Реакція DOM-FAC в синтетичній воді	244
10.1.3.1	Реакція DOM-FAC	244
10.1.3.2	Вплив DOM на кінетику реакції FAC-ClO ₂ ⁻	245
10.1.3.3	Вплив pH, DOM (тип і концентрація) і дози FAC на реакцію FAC-ClO ₂ ⁻	247
10.2	Очищення природних вод шляхом попереднього окислення ClO ₂ з наступним хлоруванням	249
10.2.1	ClO ₂ ⁻ , утворення та зменшення	249
10.2.2	Моделювання ClO ₂ ⁻ , зниження при хлоруванні	251
10.2.3	Вплив збільшення дози ClO ₂ при попередньому окисненні на зменшення DBP	254
10.3	Практичне значення	255
10.4	Роль регенерації ClO ₂ in situ в зменшенні DBP	258
РОЗДІЛ 11	ПОРІВНЯННЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ПИТНОЇ ВОДИ ХЛОРОМ І ДІОКСИДОМ ХЛОРУ: ОЦІНКА УТВОРЕННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ЗА ОДНАКОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕЗІНФЕКЦІЇ	265
11.1	Інактивація синьогнійної палички Cl ₂ і ClO ₂	268
11.2	Розробка моделей мікробної інактивації	270
11.3	Розробка моделей попиту на Cl ₂ та ClO ₂	272
11.4	Утворення TOX і DBP при однаковій ефективності дезінфекції Cl ₂ і ClO ₂	274
11.4.1	Утворення TOX	274
11.4.2	Утворення аліфатичних DBP	277

11.4.3	Утворення ароматичних DBP	280
РОЗДІЛ 12	УТВОРЕННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ПРИ ПОПЕРЕДНЬОМУ ОКИСЛЕННІ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ПОДАЛЬШИМ ХЛОРУВАННЯМ АБО ХЛОРАМІНУВАННЯМ	287
12.1	Зміна властивостей органічної речовини при попередній обробці ClO_2	289
12.1.1	Розмір і гідрофобність	289
12.1.2	Флуоресцентна ЕЕМ	291
12.1.3	Спектри FTIR	291
12.1.4	Формування DBP	292
12.1.4.1	ClO_2 окремо	292
12.1.4.2	Попередня обробка ClO_2 з подальшим хлоруванням або хлорамінуванням	294
12.1.4.3	Дія броміду	296
12.1.4.4	Вплив доз ClO_2	300
12.1.4.5	Вплив властивостей NOM	302
РОЗДІЛ 13	УФ-ІНДУКОВАНА ДИНАМІКА УТВОРЕННЯ АКТИВНИХ ФОРМ І ПРОДУКТІВ ІЗ ХЛОРИТУ	309
13.1	Шляхи фотоперетворення хлориту	312
13.2	Основні шляхи фототрансформації та відповідні реакції	314
13.2.1	Утворення та подальше фотоперетворення форм хлору	314
13.2.2	Утворення кінцевих продуктів	316
13.2.3	Фотоперетворення хлориту	316
13.2.4	Продукти перетворення фотоперетворення хлориту	320
13.2.5	Вплив рН на продукти перетворення хлориту	322

13.2.6	Вплив радикалів гідроксилу ($\cdot\text{OH}$) і хлору ($\text{Cl}\cdot$) на утворення хлору та діоксиду хлору	323
13.2.7	Утворення гідроксильного радикалу ($\cdot\text{OH}$)	325
РОЗДІЛ 14	ОБГРУНТУВАННЯ ВИВЧЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ДІОКСИДУ ХЛОРУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ	338
РОЗДІЛ 15	РОЛЬ ПЕРВИННИХ ТА ВТОРИННИХ ОКСИДАНТІВ В ПРОЦЕСАХ ІНАКТИВАЦІЇ БАКТЕРІЙ ПРИ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ВОДИ	347
15.1	Кінетичні міркування та конкуруючі реакції	348
15.2	Вторинні окислювачі	352
15.3	Реактивність структур-мішеней і вплив на життєздатність	353
15.4	Ліпідний шар і вплив на життєздатність	355
15.5	Реакційна здатність білків і амінокислот і вплив на життєздатність	356
15.6	Реактивність генетичного матеріалу та життєздатність	360
15.7	Вільний активний хлор	361
15.7.1	Реакція з водною матрицею	361
15.7.2	Реакція зі складовими клітини	363
15.7.3	Реакція з генетичним матеріалом	366
15.8	Діоксид хлору	368
15.8.1	Реакція з компонентами матриці	368
15.8.2	Реакція зі складовими клітини	369
15.8.3	Реакція з генетичним матеріалом	371
15.9	Озон	372
15.9.1	Реакція з компонентами водної матриці	373
15.9.2	Реакція зі складовими клітини	374

15.9.3	Реакція з генетичним матеріалом	376
15.10	Стратегії бактеріального захисту	378
15.11	Додаткові ефекти in vivo	380
РОЗДІЛ 16	НОВІ ІДЕЇ В МЕХАНІЗМИ ДЕЗИНФЕКЦІЇ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ - ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ З АМІНОКИСЛОТАМИ	406
16.1	Кінетика реакції	406
16.2	Баланс хлору	412
16.3	Механізм реакції NAL-тироzinу	416
16.4	Механізм реакції NAL-триптофану	419
РОЗДІЛ 17	МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З ФЕНОЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ	425
17.1	Вплив замісників у різних місцях	427
17.2	Вплив різних функціональних замісників	439
17.3	Галогеновані феноли	441
17.4	Гідроксифеноли	443
17.5	Амінофеноли	450
17.6	Практичне значення	451
РОЗДІЛ 18	УЧАСТЬ ВІЛЬНОГО АКТИВНОГО ХЛОРУ ЯК ВТОРИННОГО ОКИСЛЮВАЧА ПІД ЧАС ДЕЗИНФЕКЦІЇ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ	458
18.1	Кінетика інактивації	459
18.2	Участь FAS в інактивації на основі ClO ₂	462
18.3	pH залежна інактивація	466

РОЗДІЛ 19	ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТВОРЕННЯ, МОДЕЛЮВАННЯ ТА МІНІМІЗАЦІЇ ВМІСТУ ХЛОРИТІВ ТА ХЛОРАТІВ ПІСЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ	471
19.1	Особливості утворення та видалення хлоритів і хлоратів	471
19.2	Технологічні особливості утворення хлоритів та хлоратів при очищенні води діоксидом хлору	482
19.2.1	Попереднє хімічне окиснення	483
19.2.2	Попереднє хімічне окиснення + коагуляція/флокуляція + фільтрація	485
19.2.3	Адсорбція активованим вугіллям (РАС)	490
19.2.4	Порівняння між експериментальними тестами	491
19.2.5	Система питного водопостачання м. Кремони (Італія)	499
19.2.6	Моделювання системи питного водопостачання	500
19.2.6.1	Розробка моделі	500
19.2.6.2	Розробка гідравлічної моделі	501
19.2.6.3	Моделювання зони змішування води	504
19.2.6.4	Хімічна перевірка	507
19.2.6.5	Порівняння між визначеними та змодельованими даними	510
19.2.6.6	Визначення зони змішування	513
19.2.6.7	Розповсюдження залишкового хлору, хлориту та хлорату в змодельованій системі розподілу	513
19.3	Окремі аспекти моделювання утворення хлоритів і хлоратів при застосуванні діоксиду хлору	522

19.3.1	Планування експерименту	523
19.3.2	Формулювання моделі	528
19.3.2.1	Рівняння моделі	531
19.3.2.2	Внутрішня перевірка моделі	534
19.3.2.3	Зовнішня перевірка моделі	536
19.3.2.4	Аналізи чутливості	539
19.3.3	Хлорито- та хлоратоутворення в умовах споживання діоксиду хлору	540
19.3.4	Обмеження прогнозних моделей	542
19.4	Розробка статистичних модельних рівнянь щодо утворення хлориту та хлорату під час первинної окиснювальної/дезінфекційної обробки	542
19.4.1	Формулювання моделі	545
19.4.2	Рівняння моделі	548
19.4.3	Перевірка моделі	553
РОЗДІЛ 20	АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ У ПИТНІЙ ВОДІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ, ХЛОРИТ-І ХЛОРАТ-АНІОНІВ	569
	УЗАГАЛЬНЕННЯ	589

ПЕРЕДМОВА

Чому саме діоксид хлору? 20 років тому, у 2004 році, автор, тоді кандидат медичних наук, старший науковий співробітник лабораторії гігієни питних вод ГП УкрНДІ медицини транспорту, був дотичний до цієї цікавої теми. Захоплення переросло у впевненість узагальнення існуючих знань. Тим більше, що лабораторія була першою на пострадянському просторі, яка почала займатися гігієнічною оцінкою впровадження діоксиду хлору у технології водопідготовки. Це було теж не випадково, оскільки у місті-супутнику Одеси Чорноморську (тоді Іллічівську) у 1996 році була впроваджена перша у колишньому СРСР установка для вторинного знезараження водопровідної питної води діоксидом хлору. Тому наша лабораторія була залучена до вивчення та гігієнічної експертизи цієї технології.

Ще тоді, тобто у 2004 році, у автора виникла думка щодо видання бібліографічного покажчика щодо діоксиду хлору, який є по суті збірником рефератів з певної теми. Однак, завідувачка лабораторії Петренко Наталія Федорівна цілком резонно запропонувала більш амбітний проект, який було реалізовано у 2005 році [1]. З тих пір автор ретельно накопичує всі відомі знання про діоксид хлору, зокрема із журналів *J Water Health*, *Water Research*, *Water Quality Research Journal*, *Water Science & Technology*, *Water Supply*, *Aqua*, *Applied and Environmental Microbiology*, *Environmental Health Perspectives*, *Science of The Total Environment* тощо.

За останні 20 років автор прийняв активну участь у написанні та виданні трьох книг з діоксиду хлору [1-3]. Тому вважає своїм професійним обов'язком продовжити цю справу.

Література

1. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. Одеса. «Optimum». 2005. 486 с. (рос. мовою).
2. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. Знезараження води. Гігієнічні і медико-екологічні аспекти. Т. 2. Діоксид хлору. Одес. ТЕС, 2012. 604 с. (рос. мовою).
3. Мокієнко А. В. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. 2-е вид. перероб. і доп. Одеса : Фенікс, 2021. 336 с. (рос. мовою).

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

1.1 Історична довідка

Діоксид хлору вперше був отриманий у 1811 році Humphrey Davy, який назвав цей зелено-жовтий газ *euchlorine*. Вихідними продуктами були хлорат калію та сірчана кислота. Перше посилання в літературі щодо діоксиду хлору зустрічається у 1843 році, коли Millon отримав зелено-жовтий газ, відновлюючи хлорат калію соляною кислотою. У 1881 році Garzarolli-Thurnlackh ідентифіковано цей газ як діоксид хлору [1].

У 1940 році Taylor зі співавт. повідомили про високу ефективність хлориту натрію як відбілюючого засобу. Автори також обговорювали питання виробництва газу діоксиду хлору внаслідок реакції окислення натрію хлориту хлором [1].

Застосування діоксиду хлору для обробки питної води набуло розвитку лише з появою комерційної готовності промислового виробництва хлориту натрію, який є до сьогодні розповсюдженим вихідним реагентом при виробництві діоксиду хлору. Перше повідомлення про промислове застосування діоксиду хлору для обробки питної води на водоочисній станції Ніагарського водоспаду датується 1944 [1].

У 1977 році 103 водоочисні станції у Сполучених Штатах та 10 у Канаді використовували діоксид хлору для підготовки води; у Європі кілька тисяч підприємств водопідготовки застосовували діоксид хлору, головним чином як фінальний дезінфектант у системах водорозподілу. Станом на 1986 рік обладнання для обробки води діоксидом хлору становило близько 400 одиниць з тенденцією до зростання [2]. Слід зазначити, що у СРСР перше

дисертаційне дослідження з гігієнічної оцінки діоксиду хлору як засобу для знезараження питної води було виконано 1943 року Н.Н. Трахтман на кафедрі комунальної гігієни І Московського державного ордену Леніна медичного інституту [3, 4]. Згодом вивчення діоксиду хлору було продовжено колективом авторів у складі Т.С. Бедулевич, М.М. Світлакової, Н.Н. Трахтман [5].

Апробацію промислового використання діоксиду хлору в СРСР вперше було проведено на Томському водопроводі в 1954 році [6].

Наприкінці 90-х років у містах-супутниках Одеси Іллічівську (Чорноморську) та Південному вперше (йдеться про країни пострадянського простору) було впроваджено обладнання з генерування та дозування діоксиду хлору, яке успішно експлуатується дотепер. Потім аналогічна технологія впроваджена у м. Жовті Води, Дніпропетровська область. В останні роки діоксид хлору використовується для обробки води у м. Горішні плавні (Полтавська область) [7] та м. Київ на Дніпровській водопровідній станції [8].

З 2002 по 2012 рік в Україні захищено кандидатську та дві докторські дисертації, присвячені різним гігієнічним аспектам застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки [9-11].

Великий внесок у вивчення діоксиду хлору, як окиснювача та дезінфектанта, зробили такі відомі вчені, як Кульський Л.А., Шевченко М.А., Трахтман Н.М. (СРСР); Ridenour G.M., Aieta E.M., Lykins B.W., Berg J.D., Roberts P.V., Cooper R.C., Benarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P., Bercz J.P., Brigano F.A.O., Scarpino P.V., Lubbers J.R., Bull R.J., Chen Y.S.R., Daniel F.B., Geissek D.F., Gordon G., Griese M.H., Harrington R.M., Hoff J.C., Geldreich E.E., White G.C., Werdehoff K.S., Abdel-Rahman M.S., Singer P.C., Taylor G.R., Taylor R.H. (США); Drouot N., Duchesne D., Lafrance P., Dvenat M., Pouiltot M., Gautier J.P. (Франція); Huang J., Wang

L., Ren N. Gan W., Ge Y., Zhongt Y., Yangt X., F. Lu, T. Lin, H. Chen, X. Yang, W. Guo, W. Lee, Y. Hu, Q. Yang, Y. Guo, J. Xu, W. Zhou, J. Li (КНР); Katz A., Narkis N, Rav-Acha Ch., Limoni B. (Ізраїль); Roeske W., Schalekamp M., Schrott J., Schulze E., Jutte M., Abdighahroudi M. S., Grosse J. V., Schuth C., Lutze H.V. (ФРН); Van Dijklooyaard A.M. (Голландія), Sansebasttano G., Monarca S., Nardi G., Feretti D., Dore F., Francesconi A., Sorlini S. (Італія), Masschelein W. J. (Бельгія), Świetlik J., Dabrowska A., Raczzyk -Stanisławiak U., Nawrocki J. (Польща).

1.2 Короткі відомості про діоксид хлору [12]

Розведений водний розчин ClO_2 широко використовується в різних галузях, включаючи відбілювання целюлози, дезінфекцію питної води, боротьбу з мікроорганізмами та біоплівками, обробку зворотної води тощо.

Діоксид хлору є газоподібним за температури навколишнього середовища, але у більшості випадків він утворюється та використовується в місці застосування у вигляді розведеного водного розчину. Помітні винятки з використання розведених розчинів включають використання газу для дезінфекції продуктів, для профілактики зараження сибірською виразкою та для парофазної дезінфекції.

Успіх використання ClO_2 пояснюється його унікальними характеристиками.

Нетоксичний у концентраціях для питної води (~ 1 мг/л).

ClO_2 використовується з низьким залишковим вмістом для дезінфекції питної води в багатьох муніципалітетах.

Кінетика швидкої дезінфекції.

Встановлено, що ClO_2 займає друге місце після озону в «чистих» системах і не має собі рівних у забруднених системах. Тобто, ті речовини, що повільно реагують з ClO_2 , не впливають на кінетику дезінфекції, яка відбувається швидше, ніж реакція ClO_2 з багатьма сполуками.

Ефективний у сильно забруднених системах.

ClO_2 не має собі рівних як дезінфікуючий засіб у системах, забруднених вуглеводнями, оскільки він дуже повільно реагує з багатьма органічними речовинами.

Чудово підходить для розчинення біоплівки.

Виявлено, що ClO_2 дуже ефективний у видаленні, запобіганні та контролі біоплівки, особливо анаеробної. Полярність ClO_2 знаходиться між полярністю гексану та води. Отже, ClO_2 швидко розподіляється в органічну фазу на відміну від іонних або заряджених частинок (таких як іон гіпохлориту) або полярних молекул (таких як вода).

Ефективний при дуже низьких залишках.

Було встановлено, що ClO_2 ефективний в інактивації бактерій при низьких залишкових концентраціях.

Повільна реактивація бактерій. Багато неокислюючих біоцидів, що використовуються для боротьби з бактеріями, можуть лише пошкодити бактерії із наступним їх відновленням. ClO_2 забезпечує повну інактивацію. Не знайдено бактерій, здатних розвивати резистентність до ClO_2 .

Дезінфекція ефективна в широкому діапазоні рН.

Показано, що ClO_2 є ефективним у діапазоні рН від приблизно 4 до приблизно 10.

Безпечний для довкілля.

ClO_2 , на відміну від хлору, не реагує з органічними речовинами з утворенням канцерогенних тригалометанів (ТГМ). У поєднанні з тим фактом, що в кінцевому підсумку

ClO_2 розпадається на хлорид-іон, робить його єдиним справжнім «зеленим» біоцидом, який використовується сьогодні.

Молекула ClO_2 має деякі досить незвичайні властивості. Однією з них є те, що ClO_2 існує по суті як мономерний вільний радикал - атом, молекула або іон з неспареним електроном.

У хімії існує «правило октету» для електронів. Тобто стабільна структура зазвичай включає атом, який має 8 електронів у своїй зовнішній оболонці (хоча є винятки). Як приклад, на рис. 1.1 показано структуру Льюїса для атома кисню. Тому, природний стан для кисню полягає в тому, що його атом має 6 електронів у своїй зовнішній оболонці. Шляхом зв'язку з іншим атомом кисню є організація електронної структури молекули таким чином, щоб кожен атом кисню мав 8 електронів у своїй зовнішній оболонці, що буде найнижчим енергетичним станом. Щоб дотримуватися правила октету, така структура потребує подвійного зв'язку між атомами.

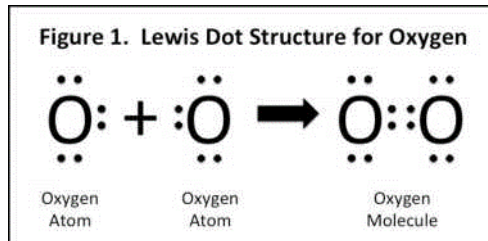


Рис. 1.1 Структура атома кисню.

Оскільки електрони, як правило, існують парами, спроби створити структуру Льюїса для ClO_2 призводять до структури, яка містить один неспарений електрон серед решти спарених електронів (рис. 1.2).

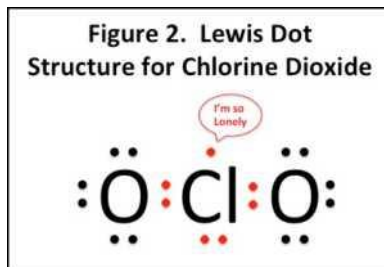


Рис. 1.2 Структура діоксиду хлору.

Вільний радикал може бути зарядженим або нейтральним. Вільні радикали зазвичай шукають інший електрон, щоб заповнити зовнішню оболонку атома. Це призводить до надзвичайно реакційноздатної молекули з дуже коротким періодом напіврозпаду.

Спадають на думку два помітних винятки. 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозил (DPPH) — це тверда органічна сполука, що складається зі стабільних вільнорадикальних молекул. DPPH зазвичай використовується як стандарт для позначення положення та інтенсивності сигналів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

ClO_2 є іншим помітним винятком. ClO_2 має деякі дуже незвичайні характеристики реакції, нетипові для більшості вільних радикалів. Він має високу реакційну здатність з деякими молекулами, але відносно повільно реагує з іншими, і це обумовлює деякі дуже цікаві і корисні застосування.

1.3 Фізико – хімічні властивості діоксиду хлору [13, 14]

Діоксид хлору (оксид хлору (IV), двоокис хлору) має молекулярну формулу ClO_2 , складається з одного атома

хлору та двох атомів кисню, має симетричну структуру та кут зв'язку O-Cl-O $117-118^\circ$, довжина зв'язку Cl-O $1,49\text{Å}$. Молекула діоксиду хлору має непарне число електронів – 19.

Будь-яка з електронних структур, яку можна приписати діоксиду хлору, має один неспарений електрон і можна припустити, що цей неспарений електрон резонує між трьома атомами, а електронна структура є резонансним гібридом.

Незважаючи на неспарений електрон, діоксид хлору не виявляє помітної схильності до димеризації, можливо, тому, що електрон менш локалізований у центрального атома, ніж в інших непарних молекулах.

У 1916 р. Льюїс зазначав, що непарні молекули зустрічаються дуже рідко, зазвичай бувають забарвленими і завжди мають парамагнітні властивості.

Діоксид хлору при кімнатній температурі газ жовто-зеленого кольору, більш щільний, ніж повітря, з різким запахом, має подразнюючу дію на верхні та нижні відділи дихальних шляхів, ГДК у повітрі робочої зони становить $0,1 \text{ г/дм}^3$ (1-й клас небезпеки). Фізичні властивості діоксиду хлору, які є результатом міжмолекулярної взаємодії, представлені у табл. 1.1.

У газоподібному стані діоксид хлору нестійка сполука, нижня концентраційна межа вибуховості (КМВ) у повітрі вище 10 %, розкладається з вибухом при температурі вище $60-70^\circ\text{C}$:



У технологіях водопідготовки підтримується максимальний парціальний тиск ClO_2 4 кПа у газоподібному стані або 1,2 % (за обсягом) для безпечного зберігання дозованих розчинів.

Таблиця 1.1

Фізичні властивості діоксиду хлору

Фізичні характеристики	Значення
Молярна маса, г/моль	67, 457
Температура плавлення, °С	-59,5
Температура кипіння, °С	+11(9,5)
Критична температура, °С	153
Розчинність у воді, г/дм ³	81,6 (25 °С)
Щільність газу щодо повітря	2,326
Щільність рідини при 0 °С, кг/дм ³	1,64
Теплота розчинення у воді при 0 °С, ккал/моль	6,6
Теплота випаровування, ккал/моль	6,52

Діоксид хлору чутливий до світла; молекула, поглинаючи світло з довжиною хвилі 365 нм, піддається наступним перетворенням:



Триоксид хлору димеризується:



або розкладається на хлор та кисень:



У присутності вологи газоподібний діоксид хлору поступово перетворюється на суміш кислот HClO , HClO_2 , HClO_3 і HClO_4 .

У характерному для питної води інтервалі рН 6-9 діоксид хлору (на відміну від хлору) залишається у водному розчині як молекулярно розчинений газ, оскільки рівновага

реакції



зміщена вліво, а константа рівноваги при 20 °С становить $1,2 \times 10^{-7}$.

Стабільність водних розчинів діоксиду хлору залежить від їхньої концентрації, рН, температури, дії світла. Розчини з концентраціями ≥ 30 г/дм³ нестабільні, тому при синтезі ClO₂ концентрації його в реакторі повинні бути менше 10 мг/дм³ при нормальному тиску та температурі 20 °С, а якщо розчини зберігаються перед дозуванням у воду, концентрація ClO₂ повинна бути меншою за 1 г/дм³. Після закінчення процесу поглинання водою залишковий діоксид хлору зберігається тривалий період часу (навіть у віддалених розгалуженнях водопровідної мережі, аж до кінцевої лінії), тим самим ефективно попереджаючи повторне забруднення води. При застосуванні діоксиду хлору не потрібен високий залишковий вміст дезінфектанту.

У концентраціях 5-10 мг/дм³ і при рН 12 діоксид хлору залишається в розчині як молекулярно розчинений газ протягом від 20 хв. до 3 год.

Солянокислі 2 % розчини діоксиду хлору нестійкі; при зберіганні при +4 °С концентрація діоксиду хлору через 24 години становить 30% початкової; продуктами розпаду є хлориди, хлорати та хлорновата кислота.

При пропущенні газу ClO₂ через лужний розчин утворюються хлорити та хлорати відповідно до реакції:



Діоксид хлору застосовується в технології підготовки питної води як на стадії передокиснення природної води (обробка «сирої» води), так і на стадії постзнезараження (обробка очищеної води). Реагуючи з багатьма органічними та неорганічними сполуками у воді, ClO₂ відновлюється залежно від умов та природи

відновника до хлорит – (ClO_2^-), гіпохлорит – (ClO^-) та хлорид – (Cl^-) іонів. Слід зазначити, що протонізація хлорит-іона призводить до утворення хлорнуватої кислоти HClO_2 , яка є сильним окиснювачем. У водних розчинах можуть протікати наступні напівреакції відновлення ClO_2 відповідними E_0 (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Стандартні ОВП (E_0) реакцій, що протікають при знезараженні води окиснювачами

Реакції відновлення	E_0 , В	№ реакції
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	1
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M}) + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,65	2
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57	3
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,51	4
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,49	5
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,36	6
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,33	7
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24	8
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,07	9
$\text{HOI} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,99	10
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{ClO}_2^-$	0,95	11
$\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90	12
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,78	13
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	0,75	14
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,54	15
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77	16
$\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	0,37	17

Реакції 4 і 13 залежать від рН, а реакція 11 – головна

при очищенні питної води.

Слід зазначити, що протонізація хлорит-іону приводить до утворення хлорнуватої кислоти HClO_2 , яка є сильним окиснювачем – реакція 3.

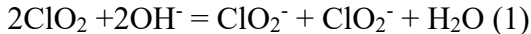
Використання окиснювачів у технологічних схемах водопідготовки, особливо на стадії передокиснення, призводить до окиснювальної деструкції токсичних органічних сполук, видалення неорганічних речовин, зокрема, заліза (II), марганцю (II), окиснення нітритів, сульфідів, ціанідів тощо; прискорення процесу коагуляції.

Наслідком реакцій окиснювача із розчиненими у воді хімічними речовинами є покращення органолептичних властивостей (запах, смак, кольоровість), нейтралізація токсичних органічних речовин, зниження концентрації загального органічного вуглецю (ТОВ).

У табл. 1.3 наведено порівняльні дії окиснювачів на речовини, розчинені у воді, під час обробки природної води.

W. Gan із співавт. (2020) [15] у великому огляді літератури, присвяченому аналізу кінетики та механізмів реакцій діоксиду хлору із неорганічними та органічними сполуками, зазначають наступне.

ClO_2 добре розчиняється у воді (приблизно 3 г/л при 25 °C) і залишається у вигляді розчиненого газу в розчинах. Таким чином, гідроліз ClO_2 незначний у широкому діапазоні рН 2,0-10,0. Однак ClO_2 може диспропорціонувати в лужному розчині з утворенням хлориту та хлорату (рівняння 1).



Через нестабільність газу ClO_2 при стисненні ClO_2 зазвичай утворюється на місці. ClO_2 утворюється шляхом змішування хлориту або хлоратних солей із сильними кислотами (наприклад, H_2SO_4 , HCl) або окиснювачами (наприклад, Cl_2 , HOCl , H_2O_2). Утворений розчин ClO_2 містить непрореаговані вихідні реагенти (наприклад,

хлорит або хлорат) або деякі продукти побічної реакції (наприклад, Cl_2) як домішки.

Таблиця 1.3

Порівняльні дії окиснювачів на речовини, розчинені у воді

Забруднювачі	Дія	Окиснювачі		
		Cl_2	ClO_2	O_3
Залізо (II), манган (II)	Окиснення до заліза (III), мангану (IV)	+	++	+++
Аміак, аміни	Утворення хлорамінів	+++	0	0
Органічні сполуки	Поліпшення смаку, дезодорування	+	++	+++
	Зниження кольоровості	+	++	+++
	Утворення ТГМ	+	-	-
	Окиснення з утворенням кисневмісних органічних сполук	+	+	+++

Примітки. «0» – відсутність дії; «+» – мінімальна дія; «++» – середня дія; «+++» – максимальна дія

Довжина зв'язку Cl-O становить $1,47 \text{ \AA}$, а кут O-Cl-O становить $117,6^\circ$. ClO_2 має пік поглинання при 359 нм , з молярним коефіцієнтом поглинання $1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Цей коефіцієнт екстинкції не залежить від температури, рН та іонної сили і часто використовується для визначення концентрації ClO_2 .

Молекулярна структура ClO_2 показана на рис. 1.3.

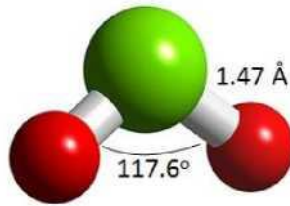
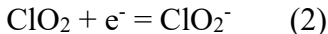
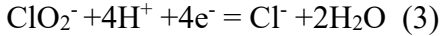


Рис. 1.3 Молекулярна структура ClO_2

ClO_2 має непарну кількість валентних електронів і є стабільним радикалом. ClO_2 зазвичай реагує з органічними сполуками шляхом перенесення електронів. Органічні сполуки служать акцепторами електронів, а ClO_2 сам по собі відновлюється до аніону хлориту (рівняння 2). Для порівняння, хлорування органічних сполук зазвичай починається з електрофільної атаки HOCl на нуклеофільні центри, що призводить до утворення хлорованих побічних продуктів. Озонування зазвичай відбувається з реакціями приєднання озону до ненасичених зв'язків або інших електронодонорних фрагментів, що призводить до утворення кисню, заміщення або розщеплення кільця. Отже, окислення ClO_2 механічно відрізняється від процесів хлорування або озонування.



Окисно-відновний потенціал для пари $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ залежить від рН через фотолітичну рівновагу між хлоритом і хлористою кислотою ($\text{pK}_a = 1,72$). При обробці питної води ($\text{pH} > 4,0$) $E_{\text{red}}^0(\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-)$ становить 0,95 В. Хлорит, що утворюється з ClO_2 , може бути додатково відновлений до іону хлориду ($E_{\text{red}}^0(\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-) = 1,58\text{V}$) (рівняння 3). Таким чином, загальна реакція буде такою, що 1 молекула ClO_2 приймає 5 електронів і відновлюється до іонів хлориду.



Ця коротка характеристика фізико-хімічних властивостей діоксиду хлору є не більш ніж преамбулою наступних розділів, які представляють докладну характеристику хімії діоксиду хлору, розуміння якої має вирішальне значення в усвідомленні його ефективності як окиснювача і дезінфектанта.

Література

1. Aieta E., Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *J. AWWA*. 1986. V. 78(6). P.62-72.
2. Lykins B.W., Goodrich J.A., Hoff J.C. Concerns with using chlorine dioxide disinfection in the USA. *Aqua*. 1990. V. 39(6) P. 376-386.
3. Трахтман Н.Н. Двоокис хлору в дезінфекції води. *Гігієна і санітарія*. 1946. № 10. С.10-13. (рос. мовою).
4. Трахтман Н.Н. Окиснювально-відновлювальні потенціали і бактерицидна дія хлору і хлорвмісних сполук. *Гігієна і санітарія*. 1949. № 2. С.13-19. (рос. мовою).
5. Бедулевич Т.С., Светлакова М.Н., Трахтман Н.Н. Нові дані щодо застосування двоокису хлору для знезараження води. *Гігієна і санітарія*. 1953. № 10. С. 14-17. (рос. мовою).
6. Сегельман О.Л. Використання двоокису хлору на Томському водопроводі з метою вилучення хлорфенольного запаху. *Гігієна і санітарія*. 1954. № 10. С.46-47. (рос. мовою).
7. Спасьонова Л., Бондарчук О., Мокієнко А. Ретроспективний аналіз ефективності впровадження технології комбінованого знезараження питної води

- діоксидом хлору та гіпохлоритом натрію. *Вчені Записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. 2023. Том 34 (73), № 4. С 207-212.
8. Використання діоксиду хлору у технології підготовки питної води на Дніпровському водопроводі м. Києва. В.О. Прокопов та ін. *Довкілля та здоров'я*. 2018. № 4. С. 15-19.
 9. Петренко Н.Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки. Дис. ... к. б. н. 14.02.01. ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України». Київ. 2002. 164 с.
 10. Мокієнко А. В. Еколого-гігієнічні основи безпечності води, що знезаражена діоксидом хлору. Дис. ... д. мед. н.: 14.02.01 ДУ «Інститут гігієни і медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України». К., 2009. 348 с.
 11. Петренко Н. Ф. Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води. Дис. ... д. б. н: 14.02.01. ДУ „Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України”. К., 2012. 396 с.
 12. Simpson G. Stabilized ClO₂ and ClO₂ : A Review. October.2013. <https://www.researchgate.net/publication/367478906>
 13. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. Одеса. «Optimum». 2005. 486 с. (рос. мовою).
 14. Мокієнко А. В. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. 2-е вид. перероб. і доп. Одеса : Фенікс, 2021. 336 с. (рос. мовою).
 15. Gan W., Ge Y., Zhongt Y., Yangt X. The Reactions of Chlorine Dioxide with Inorganic and Organic

Compounds in Water Treatment: Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2020. DOI: 10.1039/D0EW00231C.

РОЗДІЛ 2

РОЗУМІННЯ РОЛІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ ЯК ПОПЕРЕДНЬОГО ОКИСНЮВАЧА ТА ДЕЗИНФЕКТАНТА

Дезинфекція завжди є першочерговим завданням у водопідготовці, оскільки вона забезпечує видалення або інактивацію патогенних мікроорганізмів і захист людей від інфекційних захворювань, що передаються через воду. Хлор є поширеним дезінфікуючим засобом через його бактерицидну дію широкого спектру, низьку вартість і добре налагоджену практику [1]. Проте неминуче утворення побічних продуктів дезінфекції (DBP) вважається однією з головних загроз для благополуччя людини. DBP, такі як тригалометани (ТНМ) і галооцтові кислоти (НАА), регулюються Агентством з охорони навколишнього середовища США (U.S.EPA) та іншими національними агентствами. Стають популярними альтернативні дезінфікуючі засоби, такі як діоксид хлору (ClO_2), озон, УФ та хлораміни [2,3]. Серед цих альтернативних дезінфікуючих засобів ClO_2 також можна застосовувати для зниження кольоровості, видалення водоростей, а також контролю смаку та запаху [4-6]. Його біоцидна ефективність дорівнює або перевищує ефективність хлору в широкому діапазоні рН [7-10]. Застосування ClO_2 не створює значних рівнів хлорвмісних побічних продуктів, таких як тригалометани (ТНМ) і галооцтові кислоти (НАА) за типових умов очищення води [11, 12]. ClO_2 часто використовується як попередній окислювач у поєднанні з постхлоруванням або хлорамінуванням або використовується як дезінфікуючий засіб для інактивації мікроорганізмів і забезпечення залишкових концентрацій у системі розподілу.

Основними DBP від застосування ClO_2 є хлорит

(ClO_2^-) і хлорат (ClO_3^-). Приблизно 70% застосованого ClO_2 утворює хлорит, тоді як близько 10% утворює хлорат [13]. Через занепокоєння здоров'ям щодо хлориту та хлорату максимальний рівень забруднення (ГДК) для хлориту в питній воді в Сполучених Штатах регулюється на рівні 1,0 мг/л [14]. У нових китайських санітарних нормах для питної води регулюється порогове значення 0,7 мг/л як для хлориту, так і для хлорату (Chinese Sanitary Standards for Drinking Water, 2006). Таким чином, дози ClO_2 слід контролювати, щоб запобігти надмірному утворенню хлориту та хлорату.

Природна органічна речовина (НОМ) є попередником DBP. Розуміння реакцій між природною органічною речовиною (НОМ) і ClO_2 може допомогти прояснити роль ClO_2 під час попередньої обробки. Попередні дослідження показали, що діоксид хлору руйнує ароматичні та кон'юговані структури природної органічної речовини (НОМ) і перетворює великі ароматичні та довгі аліфатичні ланцюги органіки в малі та гідрофільні [15]. Окислення НОМ за допомогою ClO_2 також генерує органічні побічні продукти, такі як альдегіди та довголанцюгові карбонові кислоти, які впливають на утворення DBP під час наступного хлорування/хлорамінування [16]. Було показано, що окислення ClO_2 перед хлоруванням може зменшити утворення ТГМ і загального органічного галогену (ТОХ) [17]. Нещодавні дослідження показали, що попереднє окислення ClO_2 зменшило утворення ТНМ, НАА, НАН і СН під час подальшого хлорування [15]. Попереднє окислення ClO_2 знижує потенціал утворення NDMA (FP) природних джерел води на 32-94% [18]. Але також повідомлялося про посилене утворення NDMA після попереднього окислення ClO_2 стічних вод [19]. Таким чином, поточне розуміння реакцій між НОМ і ClO_2 все ще досить обмежене і роль ClO_2 для подальшого утворення DBP все ще потребує

подальшого дослідження.

Повідомлялося, що при дезінфекції ClO_2 води із вмістом йодиду і NOM утворюються йодо-тригалометани (I-THM). У водах, що містять йодид, ClO_2 може реагувати з йодидом з утворенням гіпоїодної кислоти (HOI), яка реагує з NOM з утворенням йодованих DBP, включаючи I-THM [20, 21]. На утворення впливає багато факторів, включаючи час реакції, pH, температуру, дози дезінфікуючого засобу, концентрацію, вміст бромід-іонів і властивості прекурсора. Утворення побічних продуктів при застосуванні ClO_2 все ще не зрозуміло. Механізми реакції заслуговують на подальше дослідження [22].

Література

1. White GC (1992) The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, third edition. Van Nostrand Reinhold: New York.
2. Shah AD, Krasner SW, Lee CFT, von Gunten U, Mitch WA (2012) Trade Offs in Disinfection Byproduct Formation Associated with Precursor Preoxidation for Control of N-Nitrosodimethylamine Formation. Environ Sci Technol 46: 4809-4818.
3. Hua G, Reckhow DA (2007) Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. Water Res 41: 1667-1678.
4. Korn C, Andrews RC, Escobar MD (2002) Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. Water Res 36: 330-342.
5. Steynberg MC, Gugleilm MM, Geldenhuys JC, Pieterse AJH (1996) Chlorine and chlorine dioxide: pre-oxidants used as algocide in potable water plantes. J Water SRT-Aqua 45: 162-170.
6. Kull TPJ, Sjovald OT, Tammenkoski MK, Backlund PH,

- Meriluoto JO (2006) Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: Influence of natural organic matter. *Environ Sci Technol* 40: 1504-1510.
7. Rodriguez E, Onstad GD, Kull TPJ, Metcalf JS, Acero JL et al. (2007) Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate. *Water Res* 41: 3381-3393.
 8. Aieta EM, Berg JD (1986) A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *J Am Water Works Assoc* 78: 62-72.
 9. Gates DJ, Ziglio G, Ozekin K (2009) State of the Science of Chlorine Dioxide in Drinking Water. Water Research Foundation and Fondazione AMGA: Denver, CO.
 10. Richardson SD, Rav-Acha C, Simpson GD (2009) Chlorine Dioxide Chemistry, Reactions, and Disinfection By-Products. In: State of the Science of Chlorine Dioxide in Drinking Water, Gates DJ, Ziglio G, Ozekin K, [Edn]. Water Research Foundation and Fondazione AMGA: Denver, CO 21-49.
 11. Hua GH, Reckhow DA (2007) Characterization of Disinfection Byproduct Precursors Based on Hydrophobicity and Molecular Size. *Environ Sci Technol* 41: 3309-3315.
 12. USEPA (2006) National Primary Drinking Water Standards. In: Office of Research and Development, Washington, DC.
 13. Yang X, Guo W, Lee W (2013) Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter. *Chemosphere* 91: 1477-1485.
 14. Swietlik J, Dabrowska A, Raczyk-Stanislawiak U, Nawrocki J (2004) Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res* 38:

- 547-558.
15. Linder K, Lew J, Carter B, Brauer R (2006) Avoiding chlorite: chlorine and ClO₂ together form fewer DBPs (disinfection by-products). *Opflow: practical ideas for water operators* 32: 24-26.
 16. Lee C, Schmidt C, Yoon J, von Gunten U (2007) Oxidation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursors with Ozone and Chlorine Dioxide: Kinetics and Effect on NDMA Formation Potential. *Environ Sci Technol* 41: 2056-2063.
 17. Shah AD, Mitch WA (2012) Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways. *Environ Sci Technol* 46: 119-131.
 18. Lengyel I, Epstein IR, Kustin K (1993) Kinetics of iodine hydrolysis. *Inorg Chem* 32: 5880-5882.
 19. Lengyel I, Li J, Kustin K, Epstein IR (1996) Rate constants for reactions between iodine- and chlorine-containing species: a detailed mechanism of the chlorine dioxide/chlorite-iodide reaction. *J Am Chemical Soc* 118: 3708-3719.
 20. Fabian I, Gordon G (1997) The Kinetics and Mechanism of the Chlorine Dioxide-Iodide Ion Reaction. *Inorg Chem* 36: 2494-2497.
 21. Bichsel Y, von Gunten U (2000) Formation of Iodo-Trihalomethanes during Disinfection and Oxidation of Iodide-Containing Waters. *Environ Sci Technol* 34: 2784-2791.
 22. Yang X Understanding the Role of Chlorine Dioxide as Pre-oxidant and Disinfectant Yang, *J Civil Environ Eng* 2015, 5(3): 1000172 DOI: 10.4172/2165-784X.1000172

РОЗДІЛ 3 ПЕРШІ УЗАГАЛЬНЕННЯ

3.1 Історія діоксиду хлору

Діоксид хлору був відкритий у 1811 році сером Гемфрі Деві, який назвав зелено-жовтий газ еухлором [1]. Деві отримав газ шляхом підкислення хлорату калію сірчаною кислотою. Перша згадка в літературі про хлорит була у Millon [2], який отримав зелено-жовтий газ шляхом підкислення хлорату калію соляною кислотою в 1843 році. Потім він поглинув цей газ у лужному розчині та отримав хлорит (і хлорат). Однак газ Millon (як його стали називати) не ідентифікували як такий, що містить діоксид хлору, до 1881 року, коли Garzarolli-Thurnlackh [3] ідентифікував газ як суміш діоксиду хлору та хлору.

У 1940 році Taylor et al. [4] повідомили про чудові відбілюючі характеристики нового комерційного хіміката — хлориту натрію. Ці дослідники також обговорювали виділення газоподібного діоксиду хлору з хлориту натрію при підкисленні або реакції з хлором.

Застосування діоксиду хлору для очищення питної води стало можливим завдяки комерційній доступності хлориту натрію, з якого зараз здебільшого виробляється діоксид хлору для очищення питної води. Перше використання діоксиду хлору для очищення питної води відбулося в 1944 році на водоочисній станції Ніагарського водоспаду, штат Нью-Йорк [5].

За даними Symons et al. [6] у 1977 році налічувалось 103 підприємства в Сполучених Штатах і 10 підприємств у Канаді, які використовували діоксид хлору. У Європі кілька тисяч комунальних підприємств використовували діоксид хлору, здебільшого для підтримки залишків дезінфікуючого засобу в системі розподілу. Згідно з поточними оцінками,

кількість комунальних підприємств США, які мають обладнання для очищення діоксиду хлору, становить 300-400, при цьому прогнозується швидке зростання протягом наступного десятиліття.

3.2 Фізико-хімічні властивості діоксиду хлору

Діоксид хлору належить до групи оксохлорів. Огляд хімічного складу діоксиду хлору висвітлює лише ті реакції, які найбільше стосуються обробки питної води. Ці питання розглядалися в оглядах [7-10].

3.2.1 Фізичні властивості.

Діоксид хлору з молекулярною масою 67,46 є однією з небагатьох сполук у природі, які майже повністю існують у вигляді мономерних вільних радикалів. Рідкий діоксид хлору темно-червоного кольору та вибухонебезпечний при температурі вище -40°C . Пари діоксиду хлору за зовнішнім виглядом і запахом нагадують хлор. Вище атмосферного тиску 41 кПа концентрована пара діоксиду хлору також вибухонебезпечна. Усі спроби стиснути та зберігати діоксид хлору окремо або в поєднанні з іншими газами були комерційно невдалими. Через небезпеку вибуху діоксид хлору необхідно виробляти на місці використання.

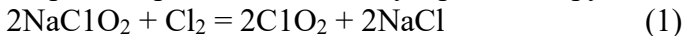
Концентрації розчину діоксиду хлору нижче приблизно 10 г/л не створюють достатньо високого тиску пари, щоб створити небезпеку вибуху. У практиці очищення води концентрації концентрованого розчину діоксиду хлору рідко перевищують 4 г/л, а рівні для очищення води зазвичай коливаються від 0,1 до 5,0 мг/л.

Газоподібний діоксид хлору добре розчиняється у воді, в якій він утворює зелено-жовтий розчин. На відміну від гідролізу газоподібного хлору, діоксид хлору у воді не

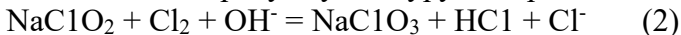
гідролізується до будь-якої помітної міри, а залишається в розчині у вигляді розчиненого газу. Водні розчини досить стабільні, якщо зберігати їх у прохолоді, добре закупореними та захищеними від світла. Невелике підкислення розчинів діоксиду хлору (рН 6) підвищує стабільність шляхом пригнічення його диспропорціонування. Ультрафіолетовий спектр поглинання розчинів діоксиду хлору має широку смугу з піком при 360 нм і молярним коефіцієнтом екстинкції приблизно $1150 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ [7,9]. Ультрафіолетове поглинання використовувалося для аналізу діоксиду хлору окремо або в суміші з іншими сполуками [11]. Амперометричні, колориметричні та інші методи використовувалися для вимірювання діоксиду хлору окремо або в комбінації з іншими сполуками [12].

3.3 Отримання діоксиду хлору.

Станом на 1986 рік весь діоксид хлору для очищення питної води отримували із хлориту натрію. У більшості методів генерування використовується окислювальний процес, у якому хлор (у вигляді газу або розчину) змішується з розчином хлориту натрію [12-14]. Стехіометрія цієї реакції для молекулярного хлору:

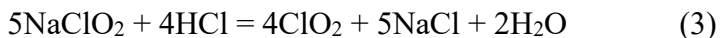


На додаток до бажаного утворення діоксиду хлору, в системі генерування може утворюватися хлорат-іон як небажаний побічний продукт у конкуруючій реакції:



Метою отримання діоксиду хлору з хлору та хлориту натрію є максимізація виходу діоксиду хлору, що визначається як молярне відношення утвореного діоксиду хлору до теоретичного максимуму. Термін конверсія також використовується, коли йдеться про реакції утворення

діоксиду хлору, і це молярне відношення кількості утвореного діоксиду хлору до кількості хлориту натрію, що подається в систему. Для рівняння (1) вихід і перетворення матимуть однакове значення. Для інших реакцій, у яких утворюється діоксид хлору, вихід і конверсія матимуть інші значення, наприклад, для реакції соляна кислота-натрій хлорит:

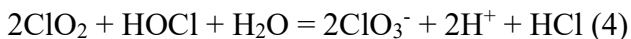


Для рівняння (3) максимальний вихід становить 100 %; максимальна конверсія 80 %.

Дослідження механізму та кінетики хлорно-натрій-хлоритної реакції показали: умови, які сприяють утворенню діоксиду хлору, — це умови, за яких реагенти присутні у високих концентраціях, а хлор присутній у вигляді хлорнуватистої кислоти або молекулярного хлору (Cl_2) [15-17]. Комерційно доступні обидва методи отримання діоксиду хлору - з хлору та хлориту натрію. Це водно-хлорно-натрій-хлоритна система та газ-хлор-натрій-хлоритна система.

3.3.1 Водно-хлорно-натрієво-хлоритна система.

Перші системи виробляли діоксид хлору шляхом простого закачування розчину хлориту натрію в розчин хлору з наступним коротким часом реакції. Прийнятні виходи були досягнуті шляхом подачі на 200-300 відсотків більше хлору, ніж стехіометрична вимога рівняння (1). Розчин діоксиду хлору з генератора цього типу містить високі рівні хлору на додаток до діоксиду хлору. Побічна реакція, яка відбувається в розчині діоксиду хлору за цих умов:



З відкриттям потенційно токсичної хлорованої органіки, яка утворюється в результаті реакції хлору та

природних гумінових речовин у воді, а також зростаючого інтересу до діоксиду хлору як заміни деяких методів хлорування, почали шукати методи генерування, які б виробляли безхлорний діоксид хлору. Одним із найпоширеніших методів, які зараз використовуються для отримання діоксиду хлору та прагне задовольнити цю вимогу, є метод з коригуванням рН.

Система з відрегульованим рН використовує соляну кислоту, яка подається в розчин хлору перед реакцією з хлоритом натрію. Подача кислоти служить для зсуву рівноваги розчину хлору (дисоціації хлористої кислоти, рівняння 5; і рівноваги гідролізу хлору, рівняння 6) на користь хлорноватистої кислоти та молекулярного хлору [18-20].



Подачу кислоти необхідно ретельно контролювати, щоб рН розчину діоксиду хлору підтримувався між 2 і 3 [14, 21]. Вищі значення рН призводять до зниження виходу діоксиду хлору. Однак при нижчому рН рівняння 3 стає значущим, знову знижуючи вихід через максимальну конверсію лише 80 % від цієї реакції. Повідомлялося, що в системі з відрегульованим рН вихід становить понад 90 %, при цьому в розчині залишається приблизно 7 % надлишку (непрореагованого) хлору.

Інша модифікація, яка забезпечує високий вихід діоксиду хлору з мінімальною кількістю хлору, що залишається в розчині діоксиду хлору, вимагає, щоб розчин хлору, який використовується для генерування, мав концентрацію хлору більше 4 г/л [13]. Оскільки ця концентрація хлору в розчині є близькою до верхньої робочої межі комерційних хлорних ежекторів, і ці ежектори працюють при постійній швидкості потоку води, продуктивність цього методу генерування залежить від

продуктивності ежекції, причому нижча продуктивність призводить до меншого виходу. Цей тип генератора зазвичай працює з перервами, щоб підтримувати високу продуктивність, коли потрібна менша за максимальну виробнича потужність. Готують розчини діоксиду хлору в діапазоні концентрацій 6-10 г/л і негайно розбавляють приблизно до 1 г/л для зберігання та подальшого використання за потреби [13].

3.3.2 Система газ-хлор-натрій-хлорит.

В цій системі газоподібний хлор реагує з концентрованим розчином хлориту натрію під вакуумом [22]. Утворений діоксид хлору видаляється з реакційної камери газовим ежектором, який дуже схожий на звичайну вакуумну систему подачі газоподібного хлору.

Цей метод генерування дає розчини діоксиду хлору з виходом понад 95 % [12, 23, 24]. Концентрація розчину діоксиду хлору становить 200-1000 мг/л і містить менше 5 % надлишку хлору. Система працює безперервно та забезпечує високу продуктивність у всьому діапазоні виробництва.

3.4 Реакції діоксиду хлору з неорганічними сполуками у воді

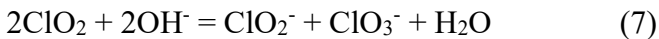
Діоксид хлору зазвичай використовується для очищення води в концентрації від 0,1 до 5,0 мг/л. Застосовують у сирій або попередньо відстояній воді, або у воді перед фільтрацією для дезінфекції, для контролю смаку та запаху (особливо для фенольних, хлорфенольних та водоростевих побічних продуктів, викликаних присмаками та запахами), окислення заліза та марганцю, видалення кольору, коагуляції-фільтрації з посиленням органічного

окислення, а також для внутрішнього контролю мікро- та макробіологічних забруднень. Діоксид хлору також застосовують у готовій воді для підтримки залишків у системі розподілу, хоча ця практика більш поширена в Європі, ніж у Сполучених Штатах.

Використання діоксиду хлору як попереднього окислювача та первинного дезінфікуючого засобу з подальшим додаванням вільного хлору (або хлорамінування) як залишкового дезінфікуючого засобу розподільчої системи є звичайною практикою обробки для зменшення ТГМ. Цей метод обробки має переваги попередньої обробки сильним окислювачем-дезінфікуючим засобом, одночасно досягаючи видалення прекурсора ТГМ перед додаванням хлору.

3.4.1 Перетворення у воді.

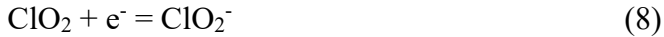
Діоксид хлору, на відміну від хлору (рівняння 6), не гідролізується і існує у вигляді розчиненого газу в діапазоні рН 2-10. Діоксид хлору не пропорційний у лужному розчині, утворюючи молярне співвідношення хлориту та хлорату 1:1:



Дослідження Emerich [25] показали, що хоча стехіометрія рівняння 7 залишається незмінною, на кінетику реакції може впливати присутність карбонатних і фосфатних іонів. Ця реакція протікає зі значною швидкістю, коли діоксид хлору присутній у високих концентраціях. Однак при концентраціях діоксиду хлору в діапазоні 5-10 мг/л період напіврозпаду діоксиду хлору при рН 12 коливається від 20 хвилин до 3 годин [12]. Ці спостереження вказують на те, що для очисних установок, які використовують пом'якшення з високим рН, концентрація діоксиду хлору повинна бути мінімальною під час етапів

пом'якшення та рекарбонізації.

Окиснювально-відновні реакції діоксиду хлору у воді призводять до утворення хлорит-іону:



Хлорит-іон також є ефективним окиснювачем і буде витрачатися в окиснювально-відновних реакціях, хоча зі швидкістю набагато повільнішою, ніж діоксид хлору. Це скорочення визначається:



Під час очищення води приблизно 50-70 % діоксиду хлору, що прореагував, відразу стане хлоритом, а решта – хлоридом [12, 26]. Залишковий хлорит продовжує розкладатися в системі розподілу води через реакцію в рівнянні 9, можливо, в реакціях з окислюваним матеріалом у готовій воді або в системі розподілу. За цих умов хлорат не знайдено [27].

3.4.2 Реакції між сполуками оксохлору.

Оскільки діоксид хлору часто використовується для попередньої обробки з подальшим хлоруванням, можлива наявність у готовій воді в низьких концентраціях діоксиду хлору, хлору (у вигляді хлорноватистої кислоти або іону гіпохлориту) та хлориту (від відновлення діоксиду хлору). Через дуже різні умови реакції та концентрації продукти реакцій між різними видами хлору можуть відрізнятися в розбавлених розчинах і в потоках продуктів генератора. Механізми реакції та швидкість реакції визначатимуть кінцевий розподіл видів оксохлору у крані споживача.

3.4.3 Реакції хлору з діоксидом хлору.

Хлор реагує з діоксидом хлору з утворенням хлорату, як показано в рівнянні 4. Запропонований закон швидкості

утворення хлорату з рівняння 4 такий:

$$d\text{ClO}_3^-/dt = 2k_2[\text{HOCl}][\text{ClO}_2] \quad (10)$$

в якому $k_2 = 1,28 \text{ M}^{-1} \text{ хв}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (7).

Використовуючи рівняння 10, час напіввикористання рівняння 4 при концентраціях хлору та діоксиду хлору в діапазоні 0,5-1,0 мг/л становить близько 15-20 днів, що вказує на те, що ця реакція не має великого значення для питної води, за винятком великих систем розподілу.

Під час вивчення рівняння 4 було виявлено, що кількість молей діоксиду хлору, який прореагував, завжди більш ніж удвічі перевищує кількість молей хлорноватистої кислоти, що прореагувала [7, 28]. Рівняння 11, можливо, каталізується хлорноватистою кислотою або гіпохлоритом [29]:



Є певні докази того, що рівняння 11 справді має місце в умовах зберігання очищеної питної води. Діоксид хлору (1,0 мг/л) додавали до обробленої поверхневої води, що містить 0,52 мг вільного хлору/л. Через 48 годин хлорату не виявлено, як припускає кінетика, описана раніше. Концентрація вільного хлору, однак, дещо зросла до 0,60 мг/л протягом 1-годинного періоду з подальшим повільним зниженням до 0,21 мг/л протягом наступних 48 годин [12].

3.4.4 Реакція між хлором і хлоритом.

Реакція між хлором (у вигляді молекулярного хлору або хлорноватистої кислоти) і хлоритом щодо утворення діоксиду хлору була широко вивчена (рівняння 1). Для умов питної води з нейтральним рН і діапазонами концентрацій міліграмів на літр доступно дуже мало інформації про швидкості та продукти реакції. Результати досліджень, проведених при більш високих концентраціях реагентів і різних діапазонах рН, дійсно дають певні ознаки продуктів,

очікуваних для питної води.

Дослідження Emmenegger і Gordon [16] показало, що в кислому середовищі (0,2 М HClO_4) утворюється більше діоксиду хлору, ніж хлорату (рівняння 2), коли хлор присутній у вигляді Cl_2 . Вони повідомили, що більше хлорату утворюється в менш концентрованому розчині та коли хлорноватиста кислота є окисником. Найнижча концентрація хлориту в цих експериментах становила близько 1 мг/л. При цій концентрації, з надлишком хлориту, 90 % відновленого окиснювача було у вигляді хлорату. У всіх повідомлених випадках реакція завершувалася за 1-2 с, що свідчить про наступне: утворення хлорату не було результатом окислення діоксиду хлору, а відбувалося одночасно з діоксидом хлору.

Tang і Gordon [29] повідомили про результати дослідження реакції між хлоритом і хлорноватистою кислотою при рН 5. У двох серіях експериментів вони прореагували в діапазоні 100-500 мг/л. У першій серії експериментів був надлишок хлориту. За цих умов діоксид хлору утворився протягом першої години і концентрація залишалася досить постійною протягом 32 годин, при цьому утворилося дуже мало хлорату.

Другу серію експериментів проводили з надлишком хлорноватистої кислоти. За цих умов також швидко утворювався діоксид хлору, але спостерігалось його розпад приблизно на 50 відсотків протягом 24 годин, при цьому концентрація хлорату зростала одночасно. Це свідчить про те, що хлорат утворюється в результаті реакцій між діоксидом хлору та надлишком хлорноватистої кислоти, що контрастує зі швидким одночасним утворенням хлорату при нижчому рН [16].

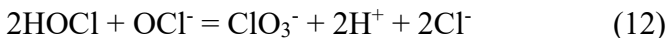
Taube і Dodgen [30] помітили, що при рН 7,5 і при початкових концентраціях реагентів у діапазоні грамів на літр 28 % хлориту, що прореагував, окислювалися до

хлорату. Однак у лужних розчинах, у яких хлор присутній як іон гіпохлориту, реакція між хлоритом і іоном гіпохлориту була дуже повільною, вимагаючи кількох годин при високих концентраціях реагентів, перш ніж спостерігалася будь-яка помітна реакція. Єдиним продуктом був хлорат [7, 29].

Ці експериментальні результати вказують на те, що швидкості рівнянь 1 і 2 різко зменшуються зі збільшенням рН і зменшенням концентрації реагентів. З цих спостережень виробництво хлорату в результаті реакції хлористої кислоти та гіпохлорит-іона (з хлорит-іоном при нейтральному рН і при нормальній концентрації питної води) виглядає дуже повільним процесом. Результати Aieta et al. [12] показали відсутність збільшення хлорату протягом 48-годинного періоду в готовій питній воді з 0,6 мг вільного хлору/л, 0,5 мг діоксиду хлору/л і 0,3 мг хлориту/л. Межа виявлення для аналізу хлорату становила 0,26 мг/л, тому хлорат можна було б виявити, лише якщо вся кількість присутнього хлориту прореагувала протягом 48 годин. Концентрація хлориту фактично зросла до 0,73 мг/л, коли концентрація діоксиду хлору зменшилася до 0,0 мг/л, а концентрація хлору зменшилася до 0,21 мг/л, що свідчить про те, що і діоксид хлору, і хлор були використані в реакціях окислення-відновлення. з компонентами в обробленій воді, а не в реакції один з одним або з хлоритом.

3.4.5 Реакція між хлорнуватистою кислотою та гіпохлорит-іоном.

Утворення хлорату в результаті реакції хлористої кислоти та іону гіпохлориту є основою промислового виробництва хлорату натрію для целюлозно-паперової промисловості:



Оптимальний діапазон рН для цієї реакції становить 5,8-6,5 і реакція йде повільно при кімнатній температурі або нижче [8, 31]. Цю реакцію прискорює сонячне світло [32], значні рівні хлорату були виявлені в плавальних басейнах [35] після кількох місяців обробки водним розчином хлорнуватистої кислоти. Як і у випадку з іншими реакціями, які обговорювалися раніше, наразі немає доказів того, що ця реакція має важливе значення для виробництва хлорату при обробці питної води.

3.4.6 Реакції діоксиду хлору та хлориту з відновленими неорганічними сполуками.

Як згадувалося, діоксид хлору в очищенні питної води використовується, у тому числі, для окислення заліза та марганцю, а також сульфідів. Діоксид хлору особливо привабливий для окислення марганцю через швидку реакцію на відміну від повільної реакції між хлором і відновленим марганцем [18].

Окислення марганцю.

Діоксид хлору, як і інші сильні окислювачі, окислює марганець (II) до марганцю (IV), який утворює нерозчинний діоксид марганцю MnO_2 . На відміну від одноелектронного відновлення діоксиду хлору до хлориту, типового для окиснювально-відновних реакцій діоксиду хлору за нормальних значень рН питної води, хлорит, отриманий у результаті відновлення діоксиду хлору, також швидко реагує з відновленим марганцем [12], так що загальна реакція наступна:



Існує дуже мало інформації про оптимальні умови для рівняння 13, але лужні умови є більш сприятливими, ніж кислотні умови - факт, який узгоджується з оптимальними умовами для окислення марганцю іншими окиснювачами

[34-35]. Також повідомлялося про окислення діоксидом хлору органічно зв'язаного марганцю [10-36].

Окислення заліза.

Діоксид хлору швидко окислює залізо (II) до заліза (III), яке випадає в осад у вигляді гідроксиду заліза. Як і у випадку окислення марганцю, хлорит також реагує з відновленим залізом, так що загальна реакція [із залізом (II), показаним як бікарбонат]:



Ця реакція, як і для марганцю, є кращою при рН від нейтрального до лужного. Повідомлялося також, що діоксид хлору окислює органічно зв'язане залізо [12]. Діоксид хлору використовувався в ситуаціях, коли видалення заліза не було основною проблемою, але там, де залізовмісні води сприяли росту бактерій заліза в системі розподілу [37]. У цих випадках залізобактерії не можна було контролювати за допомогою надлишкових залишків вільного хлору (>5 мг/л), ймовірно, через те, що органічно зв'язане залізо не вступало в реакцію з хлором, але все ж залишалось біодоступним для бактерій, захищених прикріпленими біоплівками. Діоксид хлору також ефективно використовувався для контролю накопичення біоплівок [24, 38] і, можливо, видаляв прикріплені бактерії та піддавав їх дії дезінфікуючого засобу в поєднанні з окисленням наявного заліза. Вважається, що здатність діоксиду хлору контролювати біоплівки є результатом його реакції з полісахаридною матрицею (глікокаліксом), яку деякі організми виробляють екзоклітинно та використовують для прикріплення до поверхонь [38].

Окислення сульфідів.

Діоксид хлору швидко окислює сірководень у діапазоні рН 5-9. Кінцевим продуктом окислення є виключно сульфат-іон [18]. При окисленні сульфідів іншими окиснювачами (озоном, хлором, перманганатом і киснем)

кінцеві продукти містять елементарну сірку на додаток до сульфат-іону. Відносні пропорції сірки та сульфату залежать від рН та температури, причому більш високі значення рН та температури сприяють утворенню сульфату [39].

Розподіл кінцевих продуктів сірки як функція рН реакції та температури окислення сульфідів діоксидом хлору не був повністю встановлений. Однак відомо, що хлорит також швидко реагує з сульфідом [40], що призводить до повного відновлення діоксиду хлору до хлориду. Доки додаткові дані не будуть доступні, не слід відкидати можливість утворення елементарної сірки в результаті окислення сульфідів діоксидом хлору.

3.5 Реакції діоксиду хлору з органікою в питній воді.

Реакції діоксиду хлору з органічними сполуками були широко вивчені, і огляд усієї літератури з цього питання виходить за рамки цього розділу. Загалом, діоксид хлору реагує в основному шляхом реакцій окислення, що призводить до утворення небагатьох органічних сполук, як летких, так і нелетких, до складу яких включено атоми хлору. Навпаки, хлор реагує не тільки шляхом окислення, але й шляхом електрофільного заміщення, що призводить до утворення різноманітних летких і нелетких хлорованих органічних продуктів, серед яких ТГМ. Діоксид хлору також виявляється більш селективним або менш реакційноздатним у типових програмах очищення води, про що свідчить дещо менший попит на діоксид хлору порівняно з хлором [41].

У цьому фрагменті розглядаються реакції діоксиду хлору з фенолами, гуміновими речовинами, смаковими і запаховими сполуками. Ці теми не є взаємовиключними, оскільки гумусові речовини складаються з фрагментів

фенольного типу [42-44]. Крім того, багато проблем зі смаком і запахом, ефективним засобом мінімізації яких є діоксид хлору, є результатом хлорування води, яка містить природні сполуки фенольного типу [45].

Для більш повного представлення реакцій діоксиду хлору з органічними сполуками, які містяться в джерелах питної води, читач може звернутися до багатьох доступних оглядів [7, 8, 41, 46-50].

3.5.1 Реакції діоксиду хлору з фенолами.

Реакції діоксиду хлору з фенолом і фенольними сполуками (наприклад, резорцином і гідрохіноном) були предметом кількох досліджень. Мотивація цих досліджень подвійна. Перший стосується контролю хлорфенольних присмаків і запахів, які виникають під час обробки води, насиченої фенолом, хлором [5, 51]. Джерелами фенольних сполук у воді є промислові відходи (особливо нафтопереробні та деревообробні), гниюча рослинність та водорості [51]. Обробка цих вод діоксидом хлору не створює типового хлорфенольного лікарського смаку та запаху та ефективно усуває наявні смаки та запахи цього типу [18, 24]. Друга мотивація стосується використання фенолів як модельних сполук у дослідженнях галоформних реакцій хлору з більш складними природними гуміновими речовинами.

Органічні продукти, ідентифіковані в результаті реакції між діоксидом хлору та фенолом, включають хлорфеноли, п-бензохінон, малеїнову та щавлеву кислоти [10, 52]. Розподіл продукту залежить від співвідношення діоксиду хлору та фенолу. У розчинах з надлишком фенолу хлорфеноли виявляються через повільне вивільнення хлорноватистої кислоти як проміжного продукту з подальшою повільною реакцією між хлорноватистою

кислотою та надлишком фенолу [52].

У розчинах з надлишком діоксиду хлору основним знайденим продуктом є р-бензохінон; хлорфенолів не виявлено. Вихід р-бензохінону становить 45-65 %, решта продуктів — малеїнова та щавлева кислоти [10, 52]. В роботі Wajon et al. [52] показано, що реакція між діоксидом хлору та фенолом при рН 7 з надлишком діоксиду хлору завершується протягом 2 с і фенол повністю витрачається, враховуючи відсутність хлорованих продуктів. Ці дослідники також виявили, що утворений хлорит становить лише 50 % діоксиду хлору, що прореагував.

У більшості джерел водопостачання (за відсутності значного забруднення) концентрації фенолу складають в діапазоні мікрограмів на літр. Таким чином, відношення діоксиду хлору до фенолу, як правило, буде більше одиниці для дозування діоксиду хлору, які зазвичай зустрічаються під час очищення води. За цих умов основними органічними продуктами, які можна очікувати, є р-бензохінон і прості органічні кислоти.

3.5.2 Реакції діоксиду хлору з гуміновими речовинами.

Встановлено, що вільний від хлору діоксид хлору не утворює ТГМ в реакціях з гуміновими та фульвокислотами [53-55]. Типовими порівняльними результатами, отриманими при обробці гумінових або фульвокислот хлором або діоксидом хлору, є експеримент [56], де доза хлору або діоксиду хлору становила 8 мг/л.

Незважаючи на те, що ТГМ приділяється найбільша увага, вони становлять лише 25-30 % загальної кількості хлорованих органічних сполук (ТОХ), що утворюються протягом реакції хлору з гуміновими речовинами в умовах обробки питної води [57]. Хоча при реакції діоксиду хлору

з водними гумусовими речовинами не утворюються значні рівні ТГМ, виникає певну кількість інших ТОХ. Результати, отримані в результаті кількох досліджень, показують, що ТОХ, утворений з діоксидом хлору, становить від 1 до 25 відсотків ТОХ, утвореного з хлором за тих самих умов реакції [27, 57, 58].

До появи високопродуктивних систем діоксиду хлору, здатних виробляти розчини діоксиду хлору, які майже не містять хлору, значні кількості хлору могли бути присутніми в розчинах діоксиду хлору, які використовуються для очищення води. Суміші діоксиду хлору та хлору оцінювали для визначення ступеня утворення ТГМ в умовах питної води. Як приклад типових результатів, у воду річки Огайо, яка була коагульована, відстоюана та відфільтрована, додавали різні комбінації діоксиду хлору та хлору. Важливо відзначити, що навіть невеликих кількостей діоксиду хлору достатньо, щоб інгібувати утворення ТГМ на 20 %. Цей ефект підтверджено іншими дослідниками [54, 58]. Навпаки, Lin et al. [59] виявили підвищення рівня хлороформу, коли 3,5- і 2,4-дигідроксибензойні кислоти; 2,4,6-тригідроксибензойні кислоти і 3,5-диметоксибензойні кислоти (модельні сполуки, що використовуються при вивченні шляхів реакції хлорування гумусів) обробляли комбінаціями діоксиду хлору та хлору в лабораторних умовах.

Дослідження інгібуючої дії діоксиду хлору на утворення ТГМ показало, що діоксид хлору реагує з сполуками-попередниками ТГМ, роблячи їх неактивними або недоступними для утворення ТГМ [27]. Сиру воду річки Огайо обробляли 2-3 мг/л діоксиду хлору, зберігали 48 годин, а потім обробляли 8 мг/л хлору. Зразок, попередньо оброблений діоксидом хлору, показав 50%-ве зниження ТГМ порівняно зі зразком, попередньо не обробленим діоксидом хлору [56].

Ці спостереження були перетворені на ефективні зміни в методах очищення питної води, які служать для мінімізації утворення ТГМ. Найпоширенішим способом використання діоксиду хлору для контролю ТГМ є заміна попереднього хлорування. Для первинної дезінфекції та окислення у вихідну воду додають діоксид хлору. Вільний або комбінований хлор (або діоксид хлору), доданий після фільтрації, використовується як залишковий дезінфікуючий засіб. У такому режимі роботи прекурсори ТГМ окислюються діоксидом хлору, а інші процеси— коагуляція, відстоювання та фільтрація — впливають на видалення прекурсорів ТГМ перед остаточним хлоруванням. Попереднє дозування діоксиду хлору, як правило, становить від 30 до 50 % необхідної дози попереднього хлорування [47]. Вимоги до дозування після хлорування, необхідні для підтримки адекватного залишку в системі розподілу, зазвичай трохи вищі, ніж до переходу на діоксид хлору. Ця зміна процесу може призвести до зниження ТГМ на 50-70 % [60].

Присутність бромід-іонів у водах, оброблених хлором, може призвести до значних рівнів бромоформу та інших бромованих галоформ [61]. Утворення бромованих ТГМ є прямим результатом окислення бромід-іонів хлорнуватистою кислотою з утворенням бромистої кислоти з подальшими реакціями з органічними речовинами [62,63]. Хоча діоксид хлору не окислює бромід до бромовистої кислоти, є деякі докази того, що вільні радикали, присутні у фотолізі діоксиду хлору та хлориту, здатні до цього окислення та подальшого утворення бромованих ТГМ [64]. Ні тематичні дослідження, ні лабораторні оцінки не визначили цей шлях реакції як основне джерело бромованих ТГМ у водах, оброблених діоксидом хлору [27, 61].

3.5.3 Реакції діоксиду хлору із сполуками зі смаком і запахом, крім фенольних.

У літературі є кілька повідомлень про успішне застосування діоксиду хлору для контролю затхлого, землистого або рибного присмаку та запаху в питній воді [65-71] (на відміну від застосування діоксиду хлору для контролю хлорфенольного присмаку і запаху).

У роботі Lalezary et al. [45] представлені результати лабораторного порівняння діоксиду хлору, хлору, озону та перманганату калію для видалення п'яти специфічних смакових і запахових сполук з питної води: геосміну; 2,3,6-трихлоранізолу (ТСА); 2-ізопропіл-3-метоксипіразину (ІРМР); 2-ізобутил-3-метоксипіразину (ІВМР) і 2-метилізоборнеолу (МІВ). Деякі з цих сполук мають порогові концентрації запаху на низькому рівні нанограмів на літр. Концентрації, використані в дослідженні Lalezary et al., були типовими для питної води. Розроблений аналіз із замкнутим циклом очищення (CLSA) дозволив оцінити ці низькі рівні [72].

Результати цього дослідження показали, що окислення діоксидом хлору показало найбільшу ефективність видалення для всіх оцінених сполук зі смаком і запахом. Однак для практичних діапазонів дозування діоксиду хлору та часу контакту концентрації геосміну та МІВ (основних джерел землистих і затхлих присмаків і запахів) зменшилися лише на 30 %.

3.6 Біоцидні властивості діоксиду хлору

3.6.1 Ефективність як мікробіоциду.

Ще в 1940-х роках були опубліковані кількісні дані, які продемонстрували ефективність діоксиду хлору як

бактерициду. Trakhtman [73] показала, що в діапазоні дозування 1-5 мг/л діоксид хлору був ефективним проти *Escherichia coli* та *Bacillus anthracoides* навіть у присутності зважених речовин. Збільшення попиту на органіку зменшувало біоцидну ефективність [51]. Ridenour і Ingols [74] виявили, що залишкова концентрація діоксиду хлору 0,1 мг/л була достатньою для зниження кількості *E. coli* на $>3,4 \log_{10}$. При наявності у воді органіки або при значеннях рН 8-10 потрібно менше діоксиду хлору, ніж хлору. Ridenour і Armbruster [75] згодом повідомили, що залишкова концентрація діоксиду хлору менше ніж 1 мг/л була ефективною проти *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae* і *Salmonella paratyphi B*. За аналогічних умов рН і температури відбувалася інактивація *Pseudomonas aeruginosa* і *Staphylococcus aureus*. Показано, що діоксид хлору ефективніший хлору при інактивації спор *B. subtilis*, *B. mesentericus* і *B. megatherium*: для 99,9-відсоткової інактивації було потрібно 1-8 мг/л залишкового діоксиду хлору [76]. Інші ранні дослідження Vedulivich et al. [77] показали, що діоксид хлору був ефективним проти *Salmonella typhosa* та *S. paratyphi* і що ефективність діоксиду хлору дорівнювала або перевищувала ефективність хлору, хоча умови не були визначені.

Після отримання додаткових знань щодо утворення діоксиду хлору та аналізу залишків діоксиду хлору [78, 79] у 1960-х роках зроблено кілька важливих внесків. Використовувалися чисті розчини діоксиду хлору, а залишки визначали спектрофотометрично, що дозволяло порівняти хлор і діоксид хлору. Було встановлено, що діоксид хлору є більш ефективним, ніж хлор при обробці стічних вод [78], а швидкість інактивації діоксидом хлору є надзвичайно високою [79]. Подібні результати порівняння діоксиду хлору та хлору представлено в інших роботах [80, 81].

У середині 1970-х років відновився інтерес до дослідження діоксиду хлору через встановлення залежності хлорування питної води і утворення ТГМ. Більшість лабораторних досліджень [82-88], проведених протягом цього періоду, прийшли до висновку, що:

- діоксид хлору був надзвичайно ефективним бактерицидним засобом;
- на діоксид хлору не впливають умови рН, які зазвичай зустрічаються в питній воді (6-8,5);
- діоксид хлору надзвичайно швидко інактивував бактерії;
- діоксид хлору дорівнював або перевищував хлор на основі масової дози.

Пілотні та повномасштабні дослідження з використанням води або стічних вод загалом підтвердили попередні висновки щодо ефективності діоксиду хлору як бактерициду [89-97]. У дослідженнях з використанням питної або технологічної води для харчової промисловості було показано, що діоксид хлору ефективний проти спороутворювачів *B. cereus*, *B. stearothermillus* і *Clostridium perfringens* [98-100].

3.6.2 Біоплівки

Контроль біоплівок важливий при очищенні води. Їх присутність може призвести до посилення корозії та підвищеного гідравлічного опору, біоплівки також вважаються джерелом проблем зі смаком і запахом [24] і можуть серйозно впливати на інші процеси, пов'язані з поверхнею (наприклад, іонний обмін, мембранний діаліз і теплообмін).

Було опубліковано дуже мало статей, які описують використання діоксиду хлору для боротьби з біоплівками. Мауаске et al. [101] повідомили, що діоксид хлору для

контролю біоплівок конденсатора був значно ефективнішим, ніж хлор, якщо його вводили в дозі 1 мг/л протягом 1 години на день або протягом 15 хвилин 4 рази на день. Проте на безперервній основі (дозування 0,15 мг/л) хлор був кращим за діоксид хлору. Автори дійшли висновку, що хоча діоксид хлору в цілому був кращим, слід враховувати вартість очищення та токсичність очищених стоків. Дослідження [38] показало, що обробка теплообмінників діоксидом хлору на повномасштабній основі була економічно ефективною і що не спостерігалось токсичності для риб під впливом очищених стоків. Діоксид хлору продовжує використовуватися для боротьби зі слизом у стільниковій воді на консервних заводах [102]. Ця обробка усуває неприємні присмаки, спричинені хлоруванням, і забезпечує економію за рахунок повторного використання води.

3.5.3 Найпростіші та водорості.

Sproul et al. [103] та Chen et al. [104] повідомили про використання діоксиду хлору для інактивації цист *Naegleria gruberi*. Обидва дослідження дійшли висновку, що діоксид хлору є чудовим дезінфікуючим засобом проти цист і що діоксид хлору кращий або дорівнює хлору, причому діоксид хлору є кращим за вищих рН. Однак автори попередили, що СТ (концентрація дезінфікуючого засобу в міліграмах на літр, помножена на час контакту в хвилинах), необхідна для 99-% інактивації (5,5 мг/хв. л⁻¹), була набагато вищою, ніж зазвичай використовується для води. Обробку резервуару від водоростей для контролю смаку та запаху діоксидом хлору порівнювали з обробкою сульфатом міді [105]. Діоксид хлору було визнано ефективнішим, ніж сульфат міді, за порівнянних витрат на обробку.

3.6.4 Віруси.

Діоксид хлору давно відомий як ефективний противірусний засіб. У 1946 році Ridenour і Ingols [106] повідомили про інактивацію вірусу поліомієліту діоксидом хлору. Вони також відзначили, що діоксид хлору та вільний хлор дали схожі результати. Інші дослідники повідомили про аналогічні результати для вірусу поліомієліту 1, вірусу Коксакі А9 [107, 108] та коліфагу [109] у лабораторних експериментах. За умов, коли малоімовірна поява хлору у формі хлорнуватистої кислоти (тобто при значеннях рН вище, ніж нейтральні, або в присутності аміаку), результати показують, що діоксид хлору перевершує хлор в інактивації бактеріофага f2 [110] коліфага [111], вірусу Коксакі В3, еховірусу 7, вірусів простого герпесу 1 і 2, вірусу хвороби Ньюкасла, фага 0X174, вірусу Сендай та вірусу коров'ячої віспи [112].

3.7 Спосіб дії.

При низьких концентраціях діоксиду хлору, що використовується для дезінфекції питної води, серйозного фізичного пошкодження бактеріальних клітин або вірусних капсидів не спостерігалось. Тому вивчені більш тонкі механізми, що призводять до інактивації мікроорганізмів. Дослідження можна згрупувати за двома типами, кожен з яких має різний біохімічний рівень інтересу: (1) визначення специфічних хімічних реакцій між діоксидом хлору та біомолекулами та (2) спостереження за впливом діоксиду хлору на фізіологічні функції.

Обидва підходи дали цінну інформацію. Прикладами першого типу дослідження є дослідження Noss et al. [113] та Olivieri et al. [114], у яких було показано, що діоксид хлору легко реагує з амінокислотами цистеїном, триптофаном і

тирозином, але не з вірусною рибонуклеїновою кислотою (РНК). Було зроблено висновок, що білки вірусного капсиду були змінені, що призвело до інактивації вірусів. Навпаки, Alvarez і O'Brien [115] показали, що діоксид хлору реагує з РНК поліовірусу настільки, що синтез РНК порушується. Повідомлялося також, що вільні жирні кислоти вступають у реакцію з діоксидом хлору [116]. Незрозуміло, чи лежить основна мішень діоксиду хлору в периферичних структурах чи нуклеїнових кислотах. Можливо, реакції в обох випадках сприяють інактивації.

Другий тип дослідження стосується впливу діоксиду хлору на фізіологічні функції бактеріальних клітин. Перше дослідження цього типу було проведено Bernarde et al. [117], в якому вони припустили, що способом інактивації є порушення синтезу білка. Пізніше, однак, Roller et al. [118] повідомили, що інгібування синтезу білка може не бути основною мішенню; вони також дійшли висновку, що первинна мішень не включає ферменти дегідрогенази, білок-синтезуючий комплекс або дезоксирибонуклеїнову кислоту (ДНК). Дослідження, проведене Berg et al. (119), показало, що діоксид хлору порушує проникність зовнішньої мембрани, яка вимірюється швидким відтоком іонів калію. Одночасне пригнічення дихання пояснюється неспецифічним руйнуванням трансмембранного іонного градієнта. Фізіологічні спостереження цього дослідження підтверджуються іншими результатами [114, 116], які показали, що білки та ліпіди зовнішньої мембрани були достатньо змінені діоксидом хлору для підвищення проникності.

3.8 Відносна ефективність діоксиду хлору.

На ранніх етапах досліджень ефективності діоксиду хлору як мікробіоциду його порівнювали з хлором.

Хлорування є настільки поширеною практикою, що забезпечує хорошу основу для оцінки іншого дезінфікуючого засобу. Однак існує ряд альтернативних засобів дезінфекції питної води, включаючи ультрафіолетове опромінення, озон і монохлорамін, а також діоксид хлору. Було кілька чудових оглядів відносної ефективності різних альтернатив для дезінфекції води. Akin et al. [120] та Hoff, Geldreich [121] класифікували кілька дезінфектантів за «біоцидною ефективністю» та «стабільністю». Біоцидна ефективність пов'язана з дієвістю дезінфікуючих засобів проти ряду вірусів і бактерій у діапазоні рН від 6 до 9. Стабільність відображає відсутність реактивності з компонентами, окрім мікроорганізмів, і є мірою стійкості в обробленій системі. Рейтинг біоцидної ефективності (від найкращого до гіршого) такий: озон > діоксид хлору > вільний хлор > хлораміни. Рейтинг стабільності (від найкращого до гіршого) такий: хлораміни > діоксид хлору > вільний хлор > озон. Подібний рейтинг біоцидної ефективності наведено в других роботах [122-125].

Резюме

Зрозуміло, що з точки зору мікробіоцидної ефективності діоксид хлору дорівнює або перевершує вільний хлор і перевершує його лише озон. Тому інші детермінанти є більш критичними для оцінки ролі діоксиду хлору в обробці питної води, ніж його дезінфікуюча здатність. Ці детермінанти, як завжди, включають прямі витрати в порівнянні з вигодами, які можна отримати за допомогою обробки діоксидом хлору.

Крім того, існує занепокоєння щодо токсичності залишків хлориту та хлорату після обробки діоксидом хлору та органічних побічних продуктів реакцій між діоксидом

хлору та органічними речовинами у вихідній воді. Незважаючи на те, що неможливо однозначно стверджувати токсикологічний результат, маса доказів свідчить про те, що органічні побічні продукти обробки питної води діоксидом хлору не становлять гострого чи хронічного ризику для здоров'я, і що вони не виявляють значних ознак мутагенної або канцерогенної активності [126, 127].

За умови використання ефективної системи генерування в питній воді, обробленій діоксидом хлору, утворюється дуже мало хлорату. Основними неорганічними побічними продуктами очищення питної води діоксидом хлору є хлорид і хлорит. Збільшення концентрації хлоридів є незначним, враховуючи їх фонові рівні у питній воді. Інформація про токсичність хлориту (та інших побічних продуктів обробки питної води діоксидом хлору) представлена в роботі [128].

Як і в разі будь-якого вибору серед альтернативних технологій, які забезпечують вирішення певної проблеми, найкращим із тих, які можна зробити, є усвідомлений вибір, заснований на поточному розумінні та оцінці відповідних даних. Намір авторів [129] полягає в тому, щоб аналіз допоміг зробити усвідомлений вибір щодо використання діоксиду хлору.

Література

1. Davy H. Phil. Trans., 101:155 (1811).
2. Millon N.A. Ann. Chim. Phys., 3:7:298 (1843).
3. Garzarolli-Thurnlackh. Ann., 209:207 (1881).
4. Taylor M.C. et al. Sodium Chlorite: Properties and Reactions. Indus, and Engrg. Chem., 32:7:899 (1940).
5. Synan J.F.; MacMahon J.D.; Vincent, G.P. Chlorine Dioxide, A Development in the Treatment of Potable Water. Water Works & Sewer, 91:423 (1944).

6. Symons J.M. et al. Ozone, Chlorine Dioxide and Chloramines as Alternatives to Chlorine for Disinfection of Drinking Water. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 2 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1979).
7. Gordon G.; Kieffer, R.G.; Rosenblatt, D.H. *The Chemistry of Chlorine Dioxide*. Progress in Organic Chemistry, 15 (S.J. Lippaer, editor). Wiley Interscience, New York (1972).
8. Aieta E.M., Roberts, P.V. *The Chemistry of Oxo-Chlorine Compounds Relevant to Chlorine Dioxide Generation*. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 5 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1985).
9. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5 (Kirk-Othmer, editor). Wiley & Sons, New York (1978).
10. Masschelein W.J. *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1979).
11. Aieta E.M., Roberts, P.V. *Chlorine Dioxide Chemistry: Generation and Residual Analysis*. *Chemistry in Water Reuse* (W.J. Cooper, editor). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1981).
12. Aieta E.M.; Roberts, P.V.; Hernandez, M. *Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite, and Chlorate in Water*. Jour. AWWA, 76:1:64 (Jan. 1984).
13. Masschelein W J. *Experience With Chlorine Dioxide in Brussels: Generation of Chlorine Dioxide*. Jour. AWWA, 76:1:70 (Jan. 1984).
14. Jordon R.W.; Kosinski, A.J.; Baker, R.J. *Improved Method Generates More Chlorine Dioxide*. *Water & Sewage Works*, 10:44 (1980).
15. Aieta E.M., Roberts, P.V. *The Kinetics of the Reaction Between Chlorine and Chlorite in Aqueous Solution*.

- Envir. Sci. & Technol., 20:1:50 (1986).
16. Emmenegger F., Gordon, G. The Rapid Interaction Between Sodium Chlorite and Dissolved Chlorine. *Inorg. Chem.*, 6:3:633 (1967).
 17. Aieta E.M. The Kinetics of Chlorine Dioxide Generation for Water Treatment. Doctoral dissertation, Stanford University, Stanford, Calif. (1984).
 18. White G.C. Handbook of Chlorination. Van Nostrand Reinhold, New York (1972).
 19. Jolley R.L., Carpenter, J.H. Aqueous Chemistry of Chlorine: Chemistry, Analysis, and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species. Oak Ridge Natl. Labs., ORNL/TM-7788, Oak Ridge, Tenn. (1982).
 20. Aieta E.M., Roberts, P.V. Application of Mass Transfer Theory to the Kinetics of a Fast Gas-Liquid Reaction: Chlorine Hydrolysis. *Envir. Sci. & Technol.*, 20:1:44 (1986).
 21. Swanson G.J.; Budd, G.C.; Stewart, D.R. Design of a Chlorine Dioxide Generation System. Proc. ASCE Envir. Engrg. Div. Specialty Conf. Minneapolis, Minn. (1982).
 22. US Patent 42,471,531, Rio Linda Chemical Co. (1981).
 23. McVeigh J.R.; Lee, R.G.; Kelleher, D.L. Chlorine Dioxide Use in Pretreatment for Control of Trihalomethane Generation. Proc. 1985 AWWA Ann. Conf., Washington, D.C.
 24. Walker G.S.; Lee, F.P.; Aieta E.M. Chlorine Dioxide Treatment for the Control of Taste and Odor. *J. A WWA*, 78:3:84 (1986).
 25. Emerich D.E. Reactions of Oxychlorine Species in Aqueous Solution. Doctoral dissertation, Miami Univ., Oxford, Ohio.
 26. Miltner R.J. Measurement of Chlorine Dioxide and Related Products. Proc. 1976 AWWA WQTC, San Diego, Calif.

27. Brauch H.J.; Baldauf, G.; Sontheimer, H. Studies on the Formation of Organic Chlorine Compounds When Treating Humic Acid Waters with Chlorine Dioxide. *Sonderdruck aus Vom Wasser*, 56:25 (1981).
28. Flis I.E.; Mischenko, K.P.; Salnis, K.Y. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 32:284 (1959).
29. Tang T., Gordon, G. Stoichiometry of the Reaction Between Chlorite Ion and Hypochlorous Acid at pH 5. *Envir. Sci. & Technol.*, 18:212 (1984).
30. Taube H., Dodgen, H. Application of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine. *Jour. ACS*, 71:3330 (1949).
31. Coleman J.E. Electrolytic Production of Sodium Chlorate. *Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology. AIChE Sym. Series*, 204:77 (1981).
32. Buxton G.V., Subhani, M.S. Radiation Chemistry and Photo-Chemistry of Oxychlorine Ions. Part 2. Photodecomposition of Aqueous Solutions of Hypochlorite Ions. *Jour. Chem. Soc. Faraday II*, 958 (1972).
33. Beech J.A. Pollution in Swimming Pool Water. *Chemistry in Water Reuse* (W.J. Cooper, editor), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1981).
34. Weber W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York (1972).
35. Wong J.M. Chlorination-Filtration for Iron and Manganese Removal. *Jour. A WWA*, 76:1:76 (Jan. 1984).
36. Hoehn R.C. Personal communication (1985).
37. McCormack J.L. Personal communication (1985).
38. Kemp P.J., Okimoto, N. Subtoxic Chlorine Dioxide Treatment to Prevent Fouling in Once-Through Sea

- Water Cooled Surface Condensers. Proc. Intl. Water Conf., Pittsburgh, Pa. (1982).
39. Dohnalek D.A., Fitzpatrick J.A. The Chemistry of Reduced Sulfur Species and Their Removal from Groundwater Supplies. Jour. AWWA, 75:6:298 (1983).
 40. Mason J. Personal communication (1985).
 41. Rav-Acha Ch. The Reactions of Chlorine Dioxide with Aquatic Organic Materials and Their Health Effects. Water Res., 18:11 (1984).
 42. Christman R.F., Ghassemi, M. Chemical Nature of Organic Color in Water. Jour. A WWA, 58:6:723 (June 1966).
 43. Steelink C. What is Humic Acid? Jour. Chem. Erf., 40:7 (July 1963).
 44. Norwood, D.L.; Johnson, J.D.; Christman, R.F. Reactions of Chlorine with Selected Aromatic Models of Aquatic Humic Material. Envir. Sci. & Technol., 14:2 (Feb. 1980).
 45. Lalezary S.; Pirbazari, M.; McGuire, MJ. Oxidation of Taste and Odor Compounds. Proc. 1984 AWWA Ann. Conf, Dallas, Texas.
 46. Stevens A.A.; Seeger, D.R.; Slocum, CJ. Products of Chlorine Dioxide Treatment of Organic Materials in Water. Ozone and Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials (R.G. Rice and J.A. Cotruvo, editors). Ozone Press Intl., Cleveland, Ohio (1978).
 47. Rosenblatt D. Chlorine Dioxide: Chemical and Physical Properties. Ozone and Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials (R.G. Rice and J.A. Cotruvo, editors). Ozone Press Intl., Cleveland, Ohio (1978).
 48. Miller G.W. et al. An Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technologies for Treatment of Municipal Water Supplies. EPA-600/2-78-147. MERL, USEPA,

- Cincinnati, Ohio (1978).
49. Rice R.G., Gomez-Taylor, M. Occurrence of By-Products of Strong Oxidants Reacting with Drinking Water Contaminants—Scope of the Problem. Proc. Second International Symposium on Health Effects of Drinking Water Disinfectants, Cincinnati, Ohio (1985).
 50. Simmon V.F. et al. The Effects of Reactions of Chlorine Dioxide in Water, Vol. 2. For the USEPA by SRI Intl., Menlo Park, Calif. SRI Project LSU-4316(1979).
 51. McCarty J.A. Chlorine Dioxide for the Treatment of Water Supplies. Jour. NEWWA, 58:252 (1944).
 52. Wajon J.E.; Rosenblatt, D.H.; Burrows, E.P. Oxidation of Phenol and Hydroquinone by Chlorine Dioxide. *Envir. Sci. & Technol.*, 16:396(1982).
 53. Colclough C.A. et al. Organic Reaction Products of Chlorine Dioxide and Natural Aquatic Fulvic Acids. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 4. (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1983).
 54. Noack M.G., Doerr, R.L. Reactions of Chlorine, Chlorine Dioxide and Mixtures Thereof with Humic Acid: An Interim Report. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 2. (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1978).
 55. Mallevalle J. et al. The Degradation of Humic Substances in Water by Various Oxidation Agents: Ozone, Chlorine, Chlorine Dioxide. Ozone and Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials (R.G. Rice and J.A. Cotruvo, editors). Ozone Press Intl., Cleveland (1978).
 56. Miltner R. The Effect of Chlorine Dioxide on Trihalomethanes in Drinking Water. Master's thesis, Univ, of Cincinnati, Ohio (1976).

57. Fleischacker S.J., Randtke, S.J. Formation of Organic Chlorine in Public Water Supplies. *Jour. AWWA*, 75:3:132 (March 1983).
58. Chow B.M., Roberts, P.V. Halogenated Byproduct Formation by Chlorine Dioxide and Chlorine. *Jour. Environ. Engrg. Div.—ASCE*, 107:EE4 (1981).
59. Lin S. et al. Increased Chloroform Production From Model Compounds of Aquatic Humus and Mixtures of Chlorine Dioxide/Chlorine. *Envir. Sci. & Technol.*, 18:932 (1984).
60. Horen J. Personal communication (1985).
61. Lange A.A., Kawczynski E. Controlling Organics—The Contra Costa Water District Experience. *Jour. A WWA*, 70:11:653 (Nov. 1978).
62. Rook J.J. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. *Water Treatment & Examination*, 23:234 (1974).
63. Cooper W.J.; Zika, R.G.; & Steinhauer, M.S. Bromide-Oxidant Interactions and THM Formation: A Literature Review. *Jour. AWWA*, 77:4:116 (Apr. 1985).
64. Zika R.G. et al. Sunlight-Induced Photodecomposition of Chlorine Dioxide. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 5 (R.L. Jolley et al, editors). *Ann Arbor Sci. Publ.*, Ann Arbor, Mich. (1985).
65. Malpass J.F. Use of Chlorine Dioxide in Water Treatment. *Effluent & Water Trmt. Jour. (England)* (July 1965).
66. Coote R. Chlorine Dioxide Treatment at Valparaiso, Indiana. *Water & Sewage Works*, 97:1:13(1950).
67. Harlock R., Dowling, R. Chlorine and Chlorine Dioxide for Control of Algae Odors. *Water & Sewage Works*, 100:3:74 (1953).
68. Medker L.L.; Jenkins, D; Thomas, J.F. Odorous Compounds in Natural Waters, an Earthy-Smelling

- Compound Associated with Blue-Green Algae and Actinomycetes. *Envir. Sci. & Technol.*, 2:6:461 (June 1968).
69. Wright R.R. Elimination of Taste and Odor Problems Caused by Algae. *Water & Waste Engrg.*, 5:67 (1980).
 70. Aston R.N. Chlorine Dioxide Use in Plants on the Niagara Border. *Jour. AWWA*, 39:7:687 July 1947).
 71. Gramstrom M.L., Lee, G.F. Generation and Use of Chlorine Dioxide in Water Treatment. *Jour. AWWA*, 50:11:1453 (Nov. 1958).
 72. Krasner S.W.; Hwang, C.J.; & McGuire, MJ. Development of a Closed-Loop Stripping Technique for the Analysis of Taste-and Odor-Causing Substances in Drinking Water. *Advances in the Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water*, Vol. 2 (L.H. Keith, editor). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1981).
 73. Trakhtman N.N. Chlorine Dioxide in Water Disinfection. *Gigiena y Sanit.*, 11:10(1946); *Chem. Abstr.*, 43:1508(1949).
 74. Ridenour G.M., Ingols, R.S. Bactericidal Properties of Chlorine Dioxide. *Jour. AWWA*, 39:561 (1947).
 75. Ridenour G.M., Armbruster, E.H. Bactericidal Effects of Chlorine Dioxide. *Jour. AWWA*, 41:537 (1949).
 76. Ridenour G.M., Ingols, R.S.; & Armbruster, E.H. Sporocidal Properties of Chlorine Dioxide. *Water & Sewage Works*, 96:8:279 (1949).
 77. Bedulivich T.S.; Svetlakova, M.N.; Trakhtman, N.N. Use of Chlorine Dioxide in Purification of Water. *Gigienay Sanit.*, 10:15(1953); *Chemical Abstracts*, 48:2953 (1954).
 78. Bernarde M.A. et al. Efficiency of Chlorine Dioxide as a Bactericide. *Appl. Microbiol.*, 13:5:776(1965).
 79. Bernarde M.A.; Snow, W.B.; Olivieri, V.P. Chlorine

- Dioxide Disinfection Temperature Effects. *Jour. Appl. Bacteriol.*, 30:1:159(1967).
80. Berndt H., Linneweh, HJ. Comparative Quantitative Studies on the Bactericidal Activity of Chlorine Dioxide and Chlorine. *Arch. Hyg. Bakteriol.*, 153:41 (1969); *Chemical Abstracts*, 71:1952e (1969).
 81. Sokolova N.F.; Troitskb, I.I.; Zhuchlsova, N.K. Effectiveness of Chlorine Dioxide as a Disinfectant Against Spore Forming Bacteria in Water. *Tr. Tsent. Nauch-Issled Dezinfek. Inst.*, 20:179 (1969); *Chem. Abstr.*, 75:21568X (1971).
 82. Walter G.E. Chlorine Dioxide and Chlorine: Comparative Disinfection. Master's thesis, The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md. (1976).
 83. Tiff E.C. et al. Enhancement of High- Rate Disinfection by Sequential Addition of Chlorine and Chlorine Dioxide. *Jour. WPCF*, 49:1652 (1977).
 84. Berg J.D. et al. Significance of Subpopulations of *Legionella pneumophila* and *E. coli* Resistant to Disinfection by Chlorine Dioxide. *J. AWWA* (submitted for publication, 1985).
 85. Berg J.D.; Matin, A.; Roberts, P.V. Effect of Antecedent Growth Conditions on Sensitivity of *E. coli* to ChlorineDioxide. *Appl. Envir. Microbiol.*, 44:4:814.
 86. Berg J.D. et al. Growth of *Legionella pneumophila* in Continuous Culture and its Sensitivity to Chlorine Dioxide. *Legionella* (C. Thornsberry et al, editors). *Amer. Soc. for Microbiol.*, Washington, D.C. (1984).
 87. Berg J.D.; Matin, A.; Roberts, P.V. Growth of Disinfectant-Resistant Bacteria and Simulation of Natural Aquatic Environments in the Chemostat. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4 (R.L. Jolley et al, editors). *Ann Arbor Sci. Publ.*, Ann Arbor, Mich. (1983).

88. Berg J.D. et al. Disinfection Resistance of *Legionella pneumophila* and *Escherichia coli* Grown in Continuous and Batch Culture. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 5 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1985).
89. Geisser D.F. et al. Design Optimization of High-Rate Disinfection Using Chlorine and Chlorine Dioxide. J. WPCF, 51:351 (1979).
90. Geisser D.F., Garver, S.R. High Rate Disinfection: Chlorine vs. Chlorine Dioxide. Jour. Environ. Engrg. Div.—ASCE, EE6: 1089(1977).
91. Aieta E.M. et al. Dose-Response Comparisons for Chlorine and Chlorine Dioxide in Disinfection of Wastewater. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 3 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1980).
92. Berg J.D.; Aieta, E.M.; Roberts, P.V. Effectiveness of Chlorine Dioxide as a Wastewater Disinfectant. Progress in Wastewater Technology (A.D. Venosa, editor). EPA 600/9-79-018, Cincinnati, Ohio (June 1979).
93. Longley K.E. et al. Disinfection Efficiencies of Chlorine and Chlorine Dioxide in a Gravity Flow Contactor, four. WPCF, 54:140(1982).
94. Kowal A.L., Kowalski, T. Disinfection of Water and Biologically Treated Sewage by Chlorine, Ozone and Chlorine Dioxide. Gaz. Woda i Tech. San. (Poland), 54:11:319 (1980); Chem. Abstr., 95:67300 (1981).
95. Brett R.W., Ridgeway, J.W. Experiences with Chlorine Dioxide in Southern Water Authority and Water Research Center. Jour. Inst. Water Engrg. Sci. (G.B.), 35:2:135(1981).
96. Roberts P.V. et al. Chlorine Dioxide for Wastewater Disinfection: A Feasibility Evaluation. EPA-600/52-81-092, Cincinnati, Ohio (1981).

97. Aieta E.M., Roberts, P.V. Disinfection with Chlorine and Chlorine Dioxide. *J. Environ. Engrg. Div.—ASCE* 109:783
98. Hemstapat V., Foegeding, P.M. Chlorine Dioxide Inactivation of Bacillus and Clostridium Spores and Involvement of the Spore Coat in Resistance. *Proc. 45th Ann. IFT Mtg., Atlanta, Ga. (1985).*
99. Thiessen G.P. et al. The Efficacy of Chlorine Dioxide in Controlling Salmonella Contamination and Its Effect on Product Quality of Chicken Broiler Carcasses. *Poult. Sci.*, 63:647 (1984).
100. Lillard H.S. Levels of Chlorine and Chlorine Dioxide of Equivalent Bactericidal Effect in Poultry Processing Water. *Jour. Food Sci.*, 44:1594 (1979).
101. Mayacke L. et al. Comparative Effectiveness of Chlorine and Chlorine Dioxide Regimes for Biofouling Control. *Water Res.*, 18:5:593 (1984).
102. Welch J.L., Folinazzo, J.F. Use of Chlorine Dioxide for Cannery Sanitation and Water Conservation. *Food Technol.*, (March 1959).
103. Sproul O.J. et al. Comparison of Chlorine and Chlorine Dioxide for the Inactivation of an Amoebic Cyst. *Envir. Technol. Letters*, 4:335 (1983).
104. Chen Y.S.R.; Sproul, O.J.; Rubin, A. Inactivation of Naegleria Gruberi Cysts by Chlorine Dioxide. *Water Res.*, 19:783 (1985).
105. Ringer W.C., Campbell, S.J. Use of Chlorine Dioxide for Algae Control at Philadelphia. *Jour. A WWA*, 47:740 (Aug. 1955).
106. Ridenour G.M., Ingols, R.S. Inactivation of Poliomyelitis Virus by Free Chlorine. *Amer. Jour. Public Health*, 36:639 (1946).
107. Cronier S. et al. Chlorine Dioxide Destruction of Viruses and Bacteria in Water. *Water Chlorination:*

- Environmental Impact and Health Effects, Vol. 2, (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1978).
108. Scarping P.V. et al. Effect of Particulates on Disinfection of Enteroviruses in Water by Chlorine Dioxide. EPA-600/2- 79-054, Cincinnati, Ohio July 1979).
109. Taylor G.R., Butler, M. Comparison of the Virucidal Properties of Chlorine, Chlorine Dioxide, Bromine Chloride and Iodine. Jour. Hygiene, 89:321 (1982).
110. Harakeh M., Butler, M. Inactivation of Viruses in Municipal Effluent by Chlorine Dioxide. Viruses and Wastewater Treatment (M. Goddard and M. Butler, editors). Pergamon Press, New York (1981).
111. Berg J.D.; Aieta, E.M.;& Roberts, P.V. Comparison of Viral and Bacterial Indicators of Disinfection in Wastewater with Chlorine Dioxide. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 3 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1980).
112. Smith J.E., McVey, J.L. Virus Inactivation by Chlorine Dioxide and Its Application to Storm Water Overflow. Proc. ACS Ann Mtg., 13:2:177 (1973); Chem. Abstr., 82159955e (1975).
113. Noss C.I. et al. Reactivity of Chlorine Dioxide with Nucleic Acids and Proteins. Water Chlorination: Environmental Impact Health Effects, Vol. 4 (R.L. Jolley et al, editors), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1983).
114. Olivieri V.P. et al. Mode of Action of Chlorine Dioxide on Selected Viruses. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 5 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor,

- Mich. (1985).
115. Alvarez M.E., O'Brien, R.T. Mechanism of Inactivation of Poliovirus by Chlorine Dioxide and Iodine. *Appl. Envir. Microbiol.*, 44:1064 (1982).
 116. Ghandbari E.H. et al. Reactions of Chlorine and Chlorine Dioxide with Free Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Triglycerides. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4 (R.L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1983).
 117. Bernarde M.A. et al. Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide. *Appl. Microbiol.*, 15:257 (1967).
 118. Roller S.D. et al. Mode of Bacterial Inactivation by Chlorine Dioxide. *Water Res.*, 14:635 (1980).
 119. Berg J.D. et al. Effect of Chlorine Dioxide on Selected Membrane Functions in *E. coli*. *Jour. Appl. Bacteriol.* (accepted for publication in 1986).
 120. Akin E.W.; Hoff, J.C.; Lippy, E.C. Waterborne Outbreak Control: Which Disinfectant? *Environ. Health Perspectives*, 46:7 (1982).
 121. Hoff J.C., Geldreich, E.E. Comparison of the Biocidal Efficiency of Alternative Disinfectants. *Jour. A WWA*, 73:1:40.
 122. Natl. Acad. of Sci., *Safe Drinking Water Comm. Drinking Water and Health*, Vol. 2. Natl. Acad. Press, Washington, D.C. (1980).
 123. Warren I.C.; Hutchinson, M.; Ridgeway, J.W. Comparative Assessment of Swimming Pool Disinfectants. *Disinfectants: Their Use and Effectiveness*. (C.H. Collins et al, editors). Academic Press, San Francisco, Calif. (1981).
 124. Dowling L.T. Chlorine Dioxide in Potable Water Treatment. *Water Trtmt. & Exam.*, 23:2:190(1974).

125. Anderson A.C. et al. A Brief Review of the Current Status of Alternatives to Chlorine Disinfection of Water. *Amer. Jour. Public Health*, 72:11:1290(1982).
126. First Intl. Sym. on Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-Products. *Proc. in Environmental Health Perspectives*, Vol. 46 (Dec).
127. Second Intl. Sym. on Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-Products. *Proc. in Environmental Health Perspectives* (in press).
128. Condie L. Toxicological Problems Associated with Chlorine Dioxide. *J. AWWA*, 78:6:73 (June 1986).
129. Aieta E.M., Berg J. D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *J. AWWA*. 1986. V. 78, N 6. P. 62-72.

РОЗДІЛ 4

ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ В ОЧИЩЕННІ ВОДИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ

Систематичний огляд [1] присвячений аналізу наукової інформації та експериментальних даних щодо процедур очищення води на основі ClO_2 . Автори демонструють постійне зростання кількості наукових публікацій, що стосуються очищення води діоксидом хлору в останні роки (з 2000 по 2020 рр.) (рис. 4.1). Аналіз ключових слів, виконаний за допомогою засобу перегляду візуалізації подібностей (VOS) [2] (рис. 4.2), свідчить про переважно прикладні дослідження ClO_2 .

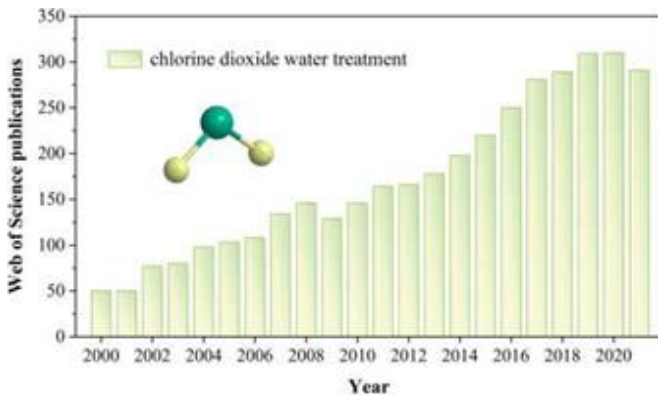


Рис. 4.1 Результати пошуку в журналах, які індексуються у Web of Science, щодо кількості щорічних публікацій про очищення води діоксидом хлору з 2000 по 2021 рік.

Комбінований процес на основі ClO_2 отримав більше уваги в останні роки [3]. Процеси на основі ClO_2 мають перевагу у збільшенні розпаду мікрозабруднювачів і одночасному зниженні утворення побічних продуктів і

токсичності [4].

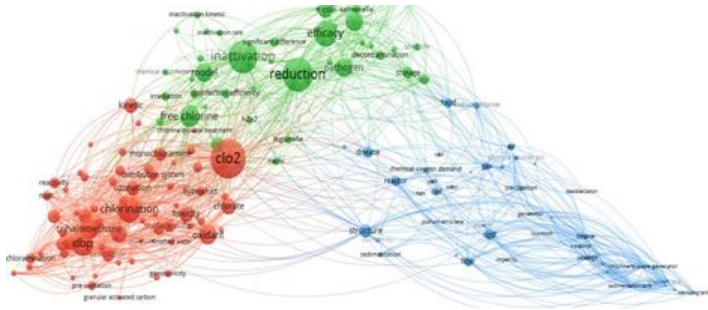
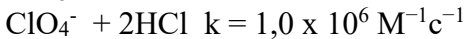
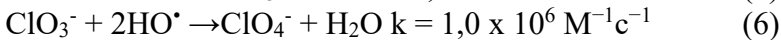
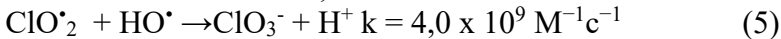
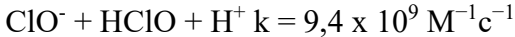
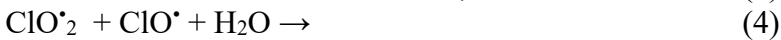
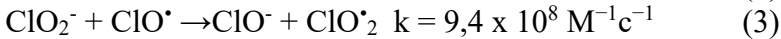
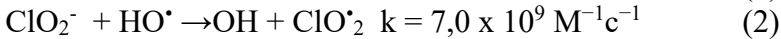
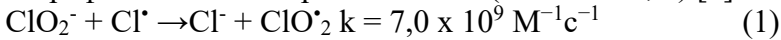


Рис. 4.2 Аналіз ключових слів щодо дослідження очищення води діоксидом хлору за допомогою засобу перегляду VOS [1].

Комбінований процес ClO_2 і Cl_2 є більш ефективним з антибактеріальної точки зору, ніж використання одного дезінфікуючого засобу [5]. Сульфит може перетворювати ClO_2^- , основний продукт ClO_2 , на Cl^- , зменшуючи ризик ClO_2 для якості води, але діапазон застосування рН вузький [6]. Cassol et al. [7] припустили, що послідовні процеси ClO_2 -коагуляція-флокуляція-седиментація та передові процеси окислення (AOPs) є вдосконаленою системою очищення питної води. Додавання Fe^{2+} під час коагуляції може усунути ClO_2^- , що утворюється в результаті попереднього окислення ClO_2 [7]. Згідно з літературними даними, попереднє окислення ClO_2 зменшило утворення хлорорганічних побічних продуктів (17%) і загальну інтенсивність органічного хлору (31%), одночасно зменшивши генотоксичність (26%) і цитотоксичність оброблених УФ/хлором води [4]. Fan et al. [8] виявили, що послідовна обробка ClO_2 -УФ/хлором була ефективною для розкладання 12 мікрозабруднювачів і знижувала вихід 6 DBP (25,1-72,2%). Як поглинач радикалів, ClO_2 може

реагувати з Cl^- , HO^\bullet або ClO^\bullet з утворенням ClO_2^- (рівняння 1-3) [8], який потім перетворюється на ClO_3^- під час ультрафіолетового випромінювання (Рівняння 4, 5) [9].



Цей огляд [1] мав на меті (1) забезпечити систематичний аналіз наукової інформації та експериментальних даних щодо засобів обробки на основі ClO_2 , які покращують очищення води; (2) оцінити плюси та мінуси обробки на основі ClO_2 ; (3) обговорити зменшення побічних продуктів і повторне використання хлориту в комбінованих процесах на основі ClO_2 ; та (4) запропонувати виклики та перспективи для майбутнього розвитку технологій на основі ClO_2 .

4.1 Проблеми похідних окиснення на основі ClO_2

Поточний процес виробництва ClO_2 призводить до того, що продуктом є суміш ClO_2 із забруднювачами [10]. Зазвичай використовуються окислення ClO_2^- [11], відновлення ClO_3^- [12] і технологія діафрагмового електролізу [13]. ClO_2 утворюється на місці [14] шляхом реакції ClO_2^- або ClO_3^- з кислотами (наприклад, H_2SO_4 і HCl) або окислювачами (наприклад, Cl_2 , HOCl і H_2O_2) [15]. Залежно від використовуваних процесів виробництва розчин ClO_2 неминуче міститиме ClO_2^- , ClO_3^- або Cl_2 [10].

Під час дезінфекції ClO_2 утворюються ClO_2^- , ClO_3^- , що має наслідки для здоров'я [16]. NaClO_3 використовується як гербіцид у сільському господарстві та як окислювач у торгівлі, що призводить до високої концентрації ClO_3^- у сирій воді. Гідроліз хлору також утворює ClO_3^- як продукт розпаду. Таким чином, використання HClO на водоочисних установках (WTP) може призвести до утворення та викиду ClO_3^- у водне середовище. Реакція між HOCl і NaClO_2 з утворенням ClO_2 також призводить до утворення ClO_2^- і ClO_3^- в кислих умовах [11]. Крім того, залишковий ClO_2^- може бути введений разом із ClO_2 , незважаючи на те, що прогрес у технології виробництва ClO_2 зменшив вихід ClO_2^- та ClO_3^- . Іншим джерелом утворення ClO_2^- і ClO_3^- в очисних установках є побічні продукти дезінфекції ClO_2 . Перший формується внаслідок окислення різних компонентів води, таких як Fe^{2+} , Mn^{2+} або NOM, що включає перенесення електронів. Одночасно ClO_2 утворює непропорційну кількість ClO_2^- і ClO_3^- [16]. Підраховано, що 50-70% ClO_2 , який використовується для очищення питної води, перетворюється на ClO_2^- , а вихід ClO_3^- залежить від функціональних груп реакційних сполук [17].

Попереднє окислення ClO_2 може ефективно зменшити деякі прекурсори DBP у подальшому процесі хлорування (амінування) WTPs, хоча ефект відновлення залежить від типу прекурсорів [18]. ClO_2 перетворює органіку з великою молекулярною масою в невелику гідрофільну органіку, водночас утворюючи незначну кількість галогенованих органічних речовин (ТНМ та галогеноцтових кислот НАА) [19]. Аналіз літератури показав, що використання ClO_2 може ефективно мінімізувати вихід хлороформу, одночасно збільшуючи ризик виходу хлоралгідрату [20]. ClO_2 окислює бутирилгідрозин у воді з утворенням проміжного продукту, несиметричного

диметилгідразину, який потім реагує з утворенням токсичного N-нітрозодиметиламіну (NDMA) [21]. Попереднє окислення ClO_2 може зменшити реакційну здатність NOM з вільними радикалами та зменшити утворення DBP під час обробки УФ/хлором [4]. Ефект синергії комбінованого процесу ClO_2 і те, чи буде він створювати більш токсичні DBP, потребує подальшого дослідження.

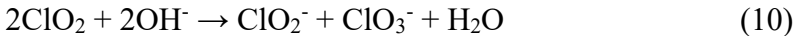
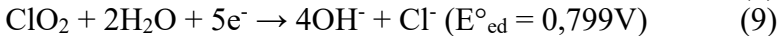
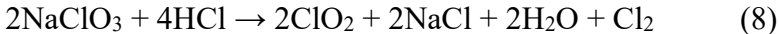
4.2 Процеси окислення на основі ClO_2 і повторне використання хлориту.

Переважаючий механізм реакції окислення ClO_2 відбувається через електрофільну абстракцію вільних радикалів, і неминуче утворення ClO_2^- є однією з головних перешкод для його широкого застосування в DWTP. Наступне обговорення проілюструє, як комбіновані процедури на основі ClO_2 або ClO_2^- , такі як Fe^{2+} відновлення, абсорбція за допомогою активованого вугілля, комбінування з Cl_2 , O_3 або персульфатом (PS) і опромінення УФ або видимим світлом можуть покращити ефективність окислення при зниженні утворення побічних продуктів і токсичності.

4.2.1 Поєднання ClO_2 і Cl_2

Це змішаний окислювач із ClO_2 і Cl_2 , який утворюється шляхом реакції NaClO_3 з концентрованою HCl (рівняння 8) [22]. Комбінація ClO_2 і Cl_2 іноді може бути більш бактерицидною, ніж використання одного дезінфікуючого засобу [5]. ClO_2 має розчинність 3 г/л при 25 °C, що в 5 разів вище, ніж Cl_2 [23], а кількість ClO_2 для очищення води, менша кількості Cl_2 [24]. У водному розчині $E(\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-)$ має окисно-відновний потенціал 0,94 В [25].

Гідроліз ClO_2 може бути незначним у відносно широкому діапазоні рН (2,0-10,0) [26]. Як показано в реакції напіввідновлення (рівняння 9, 25°C), ClO_2 отримує 5 електронів з відновленням до Cl^- [24]. ClO_2 також непропорційно утворює ClO_2^- і ClO_3^- в лужних умовах [27] (Рівняння 10).



Gan et al. змодельювали обробку питної води ClO_2 , змішаним із Cl_2 , і оцінили вплив процентного вмісту Cl_2 на вихід і токсичність DBP. Зі збільшенням відсотка Cl_2 в ClO_2 ClO_2^- зменшувався, а ClO_3^- поступово збільшувався [16]. Процедура ClO_2/Cl_2 має перевагу в тому, що дозволяє використовувати Cl_2 для дезінфекції залишків. Синергічний вплив ClO_2 і Cl_2 підвищує ефективність інактивації *Escherichia coli* [5]. У присутності Cl_2 ClO_2 може реагувати з Cl_2 з утворенням ClO_3^- або відтворенням ClO_2 (рівняння 11 і 12) [28]. Крім того, Cl_2 може конкурувати з ClO_2 за окислення попередників ClO_2^- (амінів і фенолів). Отже, вихід ClO_2^- у ClO_2/Cl_2 залежить від швидкості утворення та швидкості втрати.



Rouge et al. [29] продемонстрували утворення значної кількості FAS (до 25%) при реакції ClO_2 з органікою майже в нейтральних умовах. Обмежені рівні ТНМ були утворені завдяки ефективному окисленню ClO_2 попередників галогенованих органічних DBP [30]. Синтез FAS на місці індукується окисленням ClO_2 , що призводить до утворення значної кількості органічних галогенів, які адсорбуються (AOX) [29]. Комбіноване застосування Cl_2 і ClO_2 для зменшення потреби в ClO_2 визнано ключем до

запобігання утворенню запаху при використанні ClO_2 для дезінфекції [31].

Під час процесу ClO_2/Cl_2 руйнування попередників DBP за допомогою ClO_2 сприяє зменшенню цитотоксичності за рахунок зниження галогенованих ацетонітрилу і ацетальдегіду [32]. Ефект зниження виходу DBP за допомогою ClO_2 пропорційний застосованій дозі [33]. У присутності Γ ClO_2 може його окислювати до активних речовин I_2 , HOI , I_3 , які можуть далі реагувати з сполуками води з утворенням дуже небезпечних йодованих побічних продуктів дезінфекції (I-DBP) [34]. Zhong et al. [32] продемонстрували, що підвищення процентного вмісту Cl_2 у процесах Cl_2/ClO_2 призвело до більш високого виробництва DBP. Хоча повідомлялося, що низька частка Cl_2 є більш корисною для очищення води [5], співвідношення ClO_2 до Cl_2 вимагає додаткового дослідження в комбінованому процесі Cl_2 і ClO_2 .

4.2.2 Поєднання УФ і ClO_2

Комбінація УФ і ClO_2 відбувається під час попереднього окислення ClO_2 з дезінфекцією після УФ. Джерела ультрафіолетового випромінювання, такі як ртутні лампи низького тиску (LP), середнього тиску (MP) і ультрафіолетові світлодіоди (LED), широко застосовуються для очищення води [35]. Розширені процеси окислення (AOP) на основі ультрафіолетового випромінювання включають прямий фотоліз, фотоокислення та фотовідновлення [36]. Фотореакційна здатність ClO_2 схематично зображена на рис. 4.3.

Під час ультрафіолетового опромінення ClO_2 перетворюється на стан 2A_2 , а спін-орбітальний зв'язок індукуює поверхневий перехід до стану 2A_1 , який далі перетворюється на стан 2B_2 через вібронний зв'язок [37].

Після опромінення ClO_2 ізомеризується до ClOO , утворюючи $\text{ClO}\cdot$ і $\text{O}(^3\text{P})$ або $\text{Cl}\cdot$ і O_2 (рівняння 13) [37]. Первинні фотофрагменти можуть переходити в $\text{HO}\cdot$, Cl_2 і O_3 (рівняння 14-18) [38].

УФ-спектр поглинання сполук оксохлору у воді [27] показано на рис. 4.4.

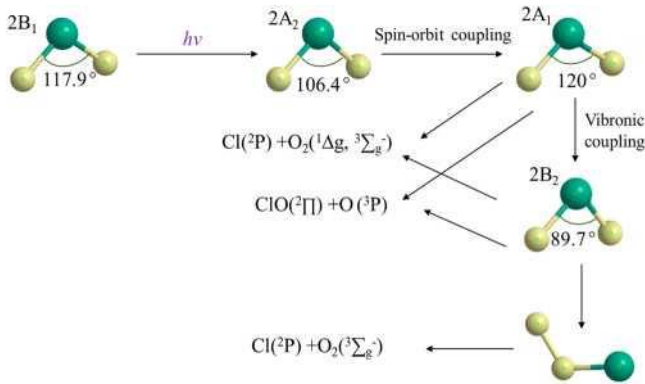
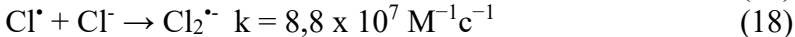
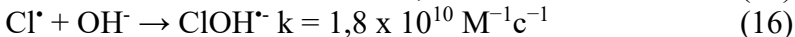
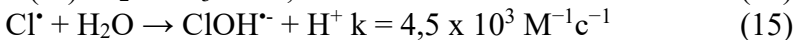
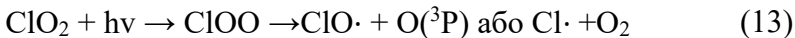


Рис. 4.3 Схематичне зображення фотореакційної здатності OClO .



ClO_2 має напівширину (half-width) приблизно 80 нм і пік поглинання при 360 нм ($\epsilon_{\text{ClO}_2, 360} = 147 \pm 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [10]. Утворення ClO_2^- і ClO_3^- від УФ-опромінення залежить від довжини хвилі; ClO_2^- має найвище молярне поглинання поблизу 260 нм ($\epsilon_{\text{ClO}_2^-, 260} = 147 \pm 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [39], ClO_3^- не має

явного піку поглинання, а ClO_2 лише незначно поглинає світло ($\epsilon_{\text{ClO}_2,260} = 51,9 \pm 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [40]. Різні характеристики поглинання світла можна застосовувати для виявлення речовин і для застосування комбінованих процесів з різними довжинами хвиль ультрафіолетового випромінювання.

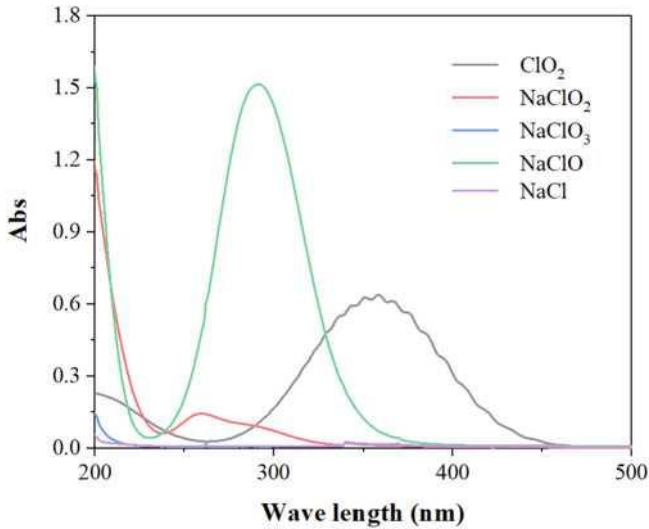


Рис. 4.4 УФ-спектр поглинання ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO^- і Cl^- .

УФ-опромінювання ClO_2^- продукувало ClO^\cdot , $\text{O}^\cdot-$ і HO^\cdot (рівняння 19-21), які важливі для очищення води [41]. ClO_2^- демонструє високу реакційну здатність до HO^\cdot , Cl^\cdot , ClO^\cdot і O_3 [42] з константами швидкості другого порядку $7,00 \times 10^9$, $7,90 \times 10^9$, $9,40 \times 10^8$ і $4,00 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, відповідно [3, 43]. Peng et al. [44] запропонували новий процес $\text{UVA}_{365}/\text{ClO}_2$ для видалення мікробруднювачів, який має такі переваги, як високий вихід реактивних речовин, низький вихід хлорорганічних побічних продуктів і висока

енергоефективність. Під час опромінення UVA₃₆₅ очевидний квантовий вихід (Φ_{app}) і вроджений квантовий вихід (Φ_{inn}) ClO₂ становив $0,61 \pm 0,01$ і $0,53 \pm 0,01$ M Einstein⁻¹ відповідно [44]. Повідомлялося, що УФ/ClO₂ може ефективно зменшувати ClO₂⁻ і мікрозабруднювачі [45].

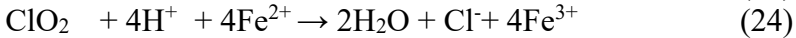
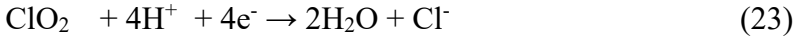
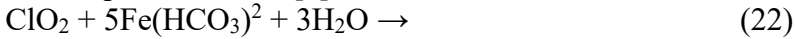


Попереднє окислення ClO₂ модифікує DOM на молекулярному рівні і робить його менш вразливим до вільних радикалів і вільного хлору в процесі УФ/хлору у порівнянні із первинним DOM [4]. Kwon et al. [46] виявили, що ClO₂ ефективний у зниженні виходу хлорорганічних побічних продуктів і токсичності під час подальшої обробки УФ/хлором. У порівнянні з процесом UVC₂₅₄/хлор, процес UVA₃₆₅/ClO₂ генерував на 80% менше DCAA, TCM і TCNM, а також на 31% менше TOC1 [44]. Процес УФ/ClO₂ демонструє переваги у зниженні токсичності, пов'язаної з DBP, а УФ-опромінення ClO₂ може знизити концентрацію ClO₂, одночасно посилюючи розпад мікрозабруднювачів [3].

4.2.3 Посднання ClO₂ і Fe²⁺

ClO₂ може ефективно окислювати розчинний Fe²⁺ із типовою дозою 1,2 мг ClO₂/мг Fe²⁺ [7]. Відповідно до рівняння (22), Fe²⁺ і ClO₂ піддаються п'ятиелектронному переносу з Cl⁻ як основним побічним продуктом виходу [16]. При рН 5,5 ClO₂ окислює Fe²⁺ приблизно за 5 с, а підвищення рН може прискорити процес [10]. Однак, коли Fe²⁺ утворює комплекс з NOM, останній проявляє антиокислювальні властивості, які необхідно усунути за допомогою альтернативних методів видалення NOM, таких як коагуляція, адсорбція активованим вугіллям тощо [47]. Посднання Fe²⁺ і ClO₂ також є оптимізованим процесом для

відновлення ClO_2^- . ClO_2^- можна відновити до Cl^- шляхом отримання електронів (рівняння 23) і оксиду Fe^{2+} до Fe^{3+} згідно з рівнянням 24 [7].



Стехіометричне масове співвідношення Fe^{2+} до ClO_2 (рівняння 24) становить 3,3: 1 мг Fe^{2+} /мг ClO_2^- . ClO_2^- можна видалити менш ніж за 1 хв, додавши Fe^{2+} (у вигляді $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) у масовому співвідношенні 3:1 (мг Fe^{2+} /мг ClO_2) [11]. При $\text{pH} > 3$ утворений Fe^{3+} може бути осаджений у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для підвищення ефективності наступної коагуляції та флокуляції [48]. В умовах високого вмісту O_2 (> 5 мг/л) масове співвідношення 3,5:1-4:1 є більш адекватним для задоволення зростаючого попиту на Fe^{2+} [49]. Як показано на рис. 4.5, введення Fe^{2+} до коагуляції після попереднього окислення ClO_2 може усунути ClO_2^- і збільшити концентрацію вільних радикалів ($[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}}$ і $[\text{ClO}\cdot]_{\text{ss}}$), що сприяє утворенню вільних радикалів і ерадикації ClO_3^- під час обробки УФ/хлором [7].

4.2.4 Комбінування активованого вугілля та ClO_2

На наступному етапі попереднього окислення ClO_2 активоване вугілля може зменшити концентрацію ClO_2 [50]. ClO_2 ефективний для контролю різноманітних смаків і запахів, але це не стосується зменшення геосміну та 2-метилізоборнеолу (2-MIB) [51].

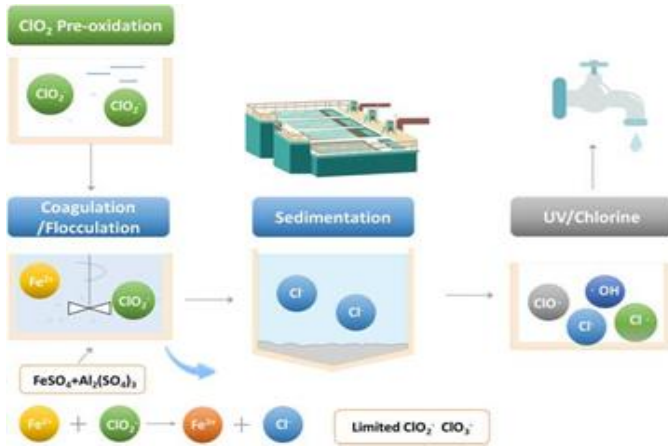


Рис. 4.5 Принципова схема процесу ClO_2 - Fe^{2+} -AOP.

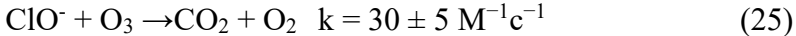
Комбінований ефект активованого вугілля з окисленням ClO_2 для видалення 2-МІВ кращий, ніж при використанні їх окремо [52]. Загальна швидкість видалення при 1 мг/л ClO_2 і 14 мг/л активованого вугілля досягла 82% і перевага комбінованого процесу видалення більш очевидна при низьких масових концентраціях [52]. Поверхня активованого вугілля може діяти як відновник, тому його можна використовувати для перетворення ClO_2 в Cl^- , однак ефективність видалення швидко зменшуватиметься зі збільшенням часу реакції [53].

Перед додаванням ClO_2 використання адсорбції активованим вугіллям, ультрафільтрації, перманганату або попереднього окислення феррату для видалення фенольних компонентів може значно обмежити утворення ClO_2^- [54]. Однак додавання ClO_2 перед адсорбцією активованого вугілля може пошкодити поверхню вугілля, зменшивши адсорбційну здатність. Тому необхідні додаткові дослідження комбінованого застосування ClO_2 та активованого вугілля. Комбінація ClO_2 та активованого

вугілля підходить для очисних установок, що містять адсорбенти [55], але заміна та регенерація адсорбентів із активованим вугіллям є проблемою, яку необхідно вирішити.

4.2.5 Посаднання ClO_2 і O_3

І ClO_2 , і O_3 широко використовуються для очищення питної води. O_3 має високу біоцидну ефективність у широкому антимікробному спектрі, хоча він не може довго діяти у воді через швидкий розпад [56]. Потенціал окислення O_3 ($E_0 = 2,08 \text{ В}$) вищий, ніж у ClO_2 ($E_0 = 0,95\text{-}1,71 \text{ В}$), але дезінфекційна стійкість ClO_2 краща, ніж O_3 [57]. Це дозволяє уникнути недоліків використання лише O_3 для пригнічення цвітіння водоростей і доповнює ефект дезінфекції вірусів і спор при недостатній інактивації O_3 або ClO_2 окремо, що може значно покращити якість води [3]. Відповідно до рівнянь 25, 26 ClO_2^- може бути окислений до ClO_2 зі швидкістю реакції $30 \pm 5 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, який потім може бути окислений до ClO_2 при додаванні O_3 [3].



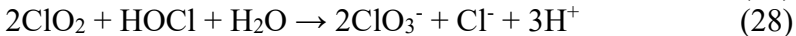
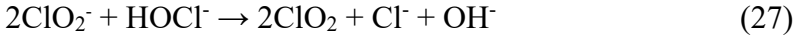
WTP, які застосовують ClO_2 як попередній окислювач і окислення O_3 можуть покладатися на O_3 для окислення ClO_2^- до ClO_2 [58]. При використанні O_3 з подальшим попереднім окисленням ClO_2^- можна повторно використовувати та видалити, тим самим зменшуючи ризик його надлишку у готовій воді. Однак ClO_2^- також вважається потенційно токсичною речовиною (за рекомендаціями ВООЗ 0,7 мг/л), тому значення такого комбінування обмежене [59]. Варто також зазначити, що коли у воді присутні бромід-іони, використання O_3 збільшить вміст бромату як неорганічного побічного продукту [60].

4.2.6 Поєднання видимого світла та ClO_2

Використання видимого світла для обробки води може повністю використовувати сонячну енергію та реалізувати потребу в більш чистих виробничих процесах [61]. В останні роки використання видимого світла для повторного використання ClO_2 привернуло значну увагу [18, 62]. ClO_2^- може реагувати з активними вільними радикалами з утворенням ClO_2 під дією видимого світла [18]. Комбінований процес видимого світла та ClO_2 може повторно використовувати ClO_2 та ефективно розщеплювати норфлорксацин [18]. Поєднання окислення ClO_2 і каталізу сонячними променями має високу економічну ефективність і перспективи застосування для розробки технології очищення води. У порівнянні з ультрафіолетовим світлом використання сонячної енергії може заощадити енергію, а поєднання видимого світла та ClO_2 зменшує дозу ClO_2 [61]. У процесі видиме світло/ ClO_2^- ClO_2 може утворюватися під час реакції між ClO_2^- і $\cdot\text{OH}$ (рівняння 8). Як акцептор електронів, $\cdot\text{OH}$ може змінювати структуру зв'язку ClO_2 з утворенням ClO_2 . ClO_2^- у комплексі $\cdot\text{OH}\cdot\text{ClO}_2^-$ має найдовшу довжину та розширений кут зв'язку порівняно з ізольованим ClO_2^- , що вказує на реакційну активність $\cdot\text{OH}$ по відношенню до ClO_2^- [18]. Huang et al. [62] повідомили, що області негативного електростатичного потенціалу (ESP) комплексу $\cdot\text{OH}\cdot\text{ClO}_2^-$ також демонструють тенденцію розподілу електронів до $\cdot\text{OH}$, що узгоджується з передбачуваною причиною утворення ClO_2 (рівняння 21). Потім ClO_2 атакує $\cdot\text{OH}$, що призводить до утворення ClO_3^- ($k = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Рівняння 29). Під впливом видимого світла у динамічному обміні $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ ClO_2^- постійно регенерує ClO_2 [18].

Механізм цього процесу наступний. Спочатку утворюються пари e^- -фотогенерованих отворів (рівняння

30). Потім фотогенеровані електрони негайно переходять у зону провідності (рівняння 31) [63]. Згодом перенесені електрони захоплюються O_2 з утворенням $\cdot O_2$ (рівняння 32) [64]. Тоді утворюються $\cdot OH$ шляхом окислення H_2O за допомогою $\cdot O_2$ (63), які сприяють розкладанню слідів забруднювачів [64].



4.2.7 Комбінування PS і ClO_2

Персульфат (PS) — це окислювач, який набув популярності в останні роки [65]. Сульфатний радикал ($SO_4\cdot$) із потенціалом окиснення 2,5-3,1 В може утворюватися при активації PS теплом, каталізаторами або УФ-опроміненням [66]. Nao et al. [67] запропонували новий комбінований процес $NaClO_2/Na_2S_2O_8$ (CP), який має переваги в тому, що є більш ефективним у десульфурації та денітрифікації та вимагає меншої дози окислювача. Комбінування PS і ClO_2^- утворює ClO_2 в результаті окисно-відновної реакції (рівняння 33) і кислотного розкладання $NaClO_2$ [67]. Крім того, процес термічного каталізу підвищує вихід ClO_2 . ClO_2 , $SO_4\cdot$ і $HO\cdot$ є основними формами окислення під час процесів CP (Рівняння 20, 33-37). Застосування PS для видалення ClO_2^- є різновидом повторного використання ClO_2^- . Комбінований процес ClO_2^- і PS може ефективно видалити HgO із води, тоді як використання окремо ClO_2^- або PS є неефективним. Константа швидкості реакції CP і HgO у 5250 і 11,7 разів вища, ніж у PS і ClO_2^- окремо [68]. Нещодавно Wang et al.

[69] виявили, що половина розпаду атразину відбувалася за 10 с під час поєднання бісульфіту та ClO_2 . $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ і $\text{ClO}\cdot$ сприяли надшвидкому розпаду. Повторне використання неорганічних побічних продуктів дезінфекції є ще одним перспективним способом рециклінгу ClO_2 . Вартість PS є відносно високою, а економія відносно низькою при практичному застосуванні.



4.3 Застосування, ефективність, механізм і кінетика

ClO_2 здатний інактивувати віруси та інші патогени. Наприклад, СТ для 2 log і 4 log зниження вірусу при 20 °C становлять 2 і 12,5 мг/л хв відповідно, для лямблій – 10 і 15 мг/л хв відповідно [70]. Експозиційна доза ClO_2 для досягнення 4-log видалення коливається від 0,06 до 10 мг/л хв [71]. Стійкі до хлору бактерії (CRB), такі як *Pseudomonas spp.*, *Sphingomonas spp.*, *Mycobacteria spp.* і *Bacillus spp.*, мають серйозний вплив на здоров'я населення [72]. Показано, що ClO_2 є більш ефективним в інактивації *P. polonicum*, *T. harzianum*, *Cladosporium cladosporioides* і *Legionella* (CRB), ніж хлор (73). УФ-фотоліз ClO_2 продукує $\cdot\text{Cl} + \text{O}_2$ або $\cdot\text{ClO} + \text{O}(\text{^3P})$, що прискорює інактивацію мікроорганізмів [38]. ClO_2 може руйнувати глюкозооксидазу мікроорганізмів, роблячи її нездатною брати участь в окислювально-відновній діяльності та спричиняючи розлади клітинного метаболізму [74]. Певні амінокислоти в бактеріях руйнуються УФ-випромінюванням, ClO_2 і реакційноздатними радикалами,

що обмежує синтез білка і зрештою призводить до загибелі бактерій [75].

Комбінована процедура ClO_2 і Cl_2 для інактивації *E. coli* є більш ефективною, ніж Cl_2 або ClO_2 окремо [5]. Бактерії мають негативний заряд на своїй поверхні, який може захистити їх від пошкодження негативно зарядженими біоцидами [76]. ClO_2 і O_3 існують як єдині нейтральні молекули, тому на їх бактерицидну активність не впливає негативний заряд клітинної поверхні [77]. O_3 або PS можуть перетворювати ClO_2^- у ClO_2 , який потім може дифундувати через клітинну мембрану та проявляти бактерицидну дію [78].

ClO_2 порушує синтез білка та метаболічні шляхи, в результаті чого бактерії, віруси, гриби та спори інактивуються [74]. ClO_2 також руйнує вірусні капсидні білки, які беруть участь у взаємодії з клітинами-господарями [79]. Показано, що ClO_2 є ефективним у запобіганні криптоспоридійним інфекціям, які поширюються через воду [80]. Використання ультразвуку та ClO_2 для видалення водоростей може бути ефективною стратегією зменшення дози ClO_2 і, таким чином, зменшення утворення ClO_2^- , ClO_3^- [76].

Потрібні додаткові дослідження для визначення механізму інактивації ClO_2 стійких до хлору бактерій у процесі дезінфекції, а також для дослідження генетичних взаємодій між мікроорганізмами у процесах на основі ClO_2 . Також є важливим визначення резистентності до ClO_2 штамів мікроорганізмів через тривалий час після дезінфекції.

4.3.1 Процеси окислення на основі ClO_2 для знезараження води

ClO_2 демонструє високу швидкість реакції з

неорганічними речовинами (I^- , CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , Fe^{2+} і Mn^{2+}), за винятком аміаку та Br^- [30]. Повідомлялося, що вільний доступний (активний) хлор (FAC) може утворюватися на місці в результаті окислення DOM ClO_2 , при цьому вихід FAC досягає 20% від спожитого ClO_2 [4]. Утворений FAC може окислювати Br^- до вільного бромиду, збільшуючи ризик Br-DBP [29]. ClO_2 корисний для видалення забруднювачів з парою або п пар електронів (таким як аміни, феноли та аніліни) [62]. Шляхи основних реакцій під час процесів на основі ClO_2 проілюстровано рис. 4.6.

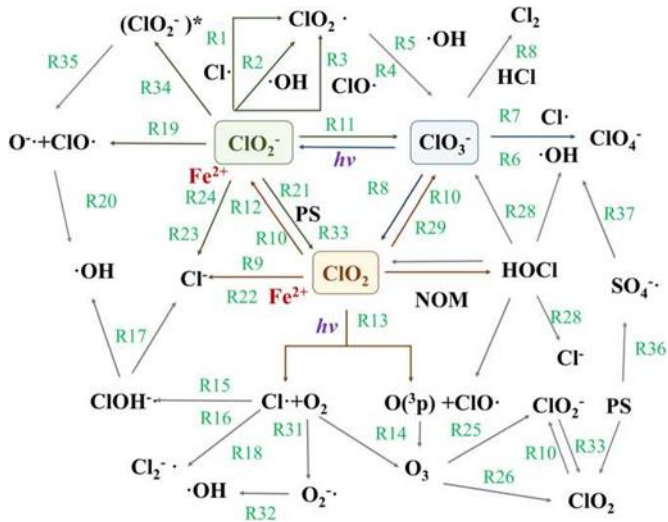


Рис. 4.6 Шляхи основних реакцій під час процесів на основі ClO_2 .

Su et al. [18] продемонстрували, що норфлоксацин (NOR) можна ефективно розщепити у процесі обробки видимим світлом/ ClO_2 . В даний час поєднання УФ-випромінювання та ClO_2 отримує все більше уваги в комбінованому процесі ClO_2 . Peng et al. [44] повідомили, що

концентрації $\text{ClO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ під час процесу UVA/ ClO_2 досягали 10^{13} , 10^{15} , 10^{14} , 10^7 M відповідно ($[\text{ClO}_2] = 5$ мг/л, світловий потік UVA = 47,5 мДж/см²).

Peng et al. [44] досліджували деградацію 19 мікробруднювачів під час процесу UVA/ ClO_2 зі швидкістю реакції в діапазоні від $3,8 \times 10^{-4}$ до $12,9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Феноли та третинні аміни були реакційноздатними до ClO_2 та O_3 ($k > 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), тоді як спирти, карбонові кислоти та вторинні аміни були в основному видалені $\text{HO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$ [44]. Процес комбінування ClO_2/O_3 може вирішити обмеження однократного окислення [60]. Через зміни в реакційному центрі та його суміжних реакційних групах механізми реакції органічних мікробруднювачів та ClO_2 суттєво відрізняються [29]. Для кращого розуміння кінетики та механізмів реакцій ClO_2 із мікробруднювачами використовується кількісний аналіз співвідношення структура-активність (QSAR). Аналіз QSAR використовує константи Гаммета (σ , σ^+ і σ^-) і Тафта (σ^*), які зазвичай використовуються як дескриптори замісників для представлення реакційної здатності речовини [81]. Значення QSAR отримують шляхом підсумовування значень σ_o (орто-позиція), σ_m (мета-позиція) і σ_p (пара-позиція) кожного відповідного замісника. Феноли існують у недисоційованих (PhOH) і дисоційованих формах (PhO⁻) [81]. PhO⁻ має вищу електронну щільність, ніж PhOH, і тому є більш реакційноздатним до електрофілів [54]. На рис. 4.7 зображено кореляції між $\log k$ для реакцій ClO_2 з цими формами фенолів. Феноли швидко реагують з ClO_2 з константами швидкості 10^3 - $10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$. Механізм реакції можна розділити на два етапи: перенесення одного електрона від феноляту до ClO_2 , що призводить до утворення феноксильного радикалу та ClO_2^- ; швидкий перехід кисню від ClO_2 до бензольного кільця призводить до утворення HOCl і бензохінону [25].

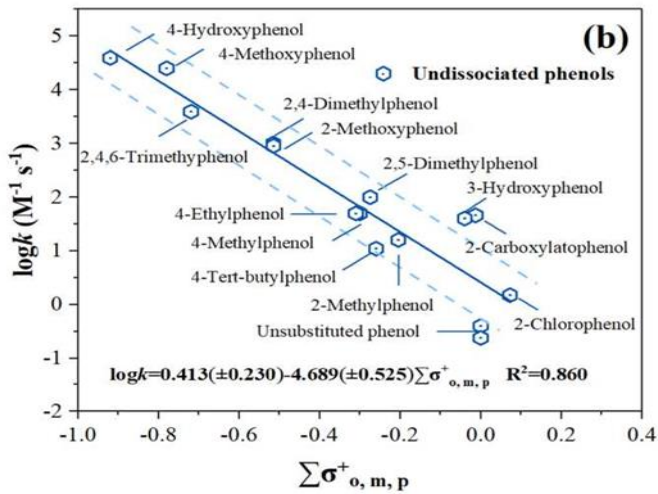
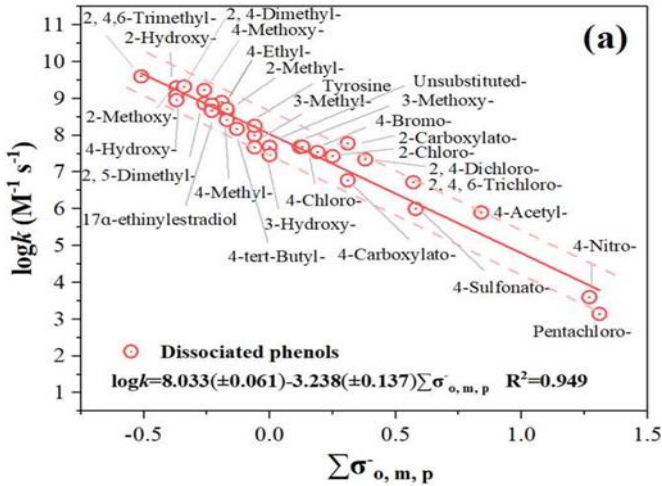


Рис. 4.7 Кореляції між константами швидкості другого порядку ($\log k$) для реакцій ClO_2 з (а) дисоційованими фенолами проти $\Sigma \sigma_{o,m,p}^-$ (б) недисоційованими фенолами проти $\Sigma \sigma_{o,m,p}^+$.

Для реакцій ClO_2 з амінами встановлено дві різні кореляції. Константа швидкості реакції зростає зі зменшенням значення σ^* . Це вказує на те, що аміни з більш сильними електронодонорними замісниками є більш реакційноздатними з ClO_2 [54]. Нахил кореляції для третинних амінів нижчий, ніж для інших амінів. Це свідчить про те, що вплив замісників на реакційну здатність ClO_2 відносно слабкий для третинних амінів [81]. Механізм реакції між ClO_2 і аніліном також полягає в перенесенні одного електрона.

Оскільки аміногрупа безпосередньо пов'язана з бензольним кільцем, електронна щільність переходить від N до бензольного кільця, а бензохінон є основним продуктом [82]. Darkwa et al. [83] повідомили, що цистеїн, як сильна нуклеофільна сполука, має здатність перетворювати ClO_2^- на Cl^- за нейтральних умов. Liu et al. [84] виявили, що 4-гідрокси-3-метоксиацетофенон може швидко реагувати з ClO_2 і перетворюватися на бензохінон, посилюючи розкладання лігніну та пригнічуючи хлорування.

Попереднє окислення ClO_2 може розкласти ароматичні структури на гідрофільні частини, змінюючи потенціал утворення DBP [3]. Економічне порівняння комбінованого процесу ClO_2 і того, чи буде він створювати більш токсичні DBP, потребує подальшого дослідження. Попередня обробка ClO_2 зменшила концентрацію радикалів під час процесу УФ/хлор, що призвело до зниження загальної концентрації органічного хлору на 19,8% і зменшення утворення 6 DBP (хлороформ (TCM), хлоралгідрат (CH), 1,1,1-трихлор-2-пропанон (TCP), дихлорацетальдегід (DCAL), дихлорацетонітрил (DCAN) і трихлорнітромаган (TCNM)) [8]. ClO_2 окислює ароматичні NOM і знижує TOC1 в УФ/хлорному процесі, що можна пояснити зміною властивостей NOM після попередньої обробки ClO_2 [3]. Внесок у деградацію забруднюючих

речовин та економічний аналіз є граничними напрямками досліджень.

Цей огляд [1] описує поточний стан знань щодо процесів окислення на основі ClO_2 та механізмів контролю побічних продуктів. ClO_2 є унікальним окислювачем для очищення води, але утворення ClO_2^- і ClO_3^- різко скоротило можливості його застосування. Використання ClO_2 для попереднього окислення перед AOPs має перевагу в посиленні розкладання мікробруднювачів, одночасно зменшуючи утворення побічних продуктів і токсичність. Комбінування ClO_2 з ультрафіолетовим і видимим світлом є джерелом генерування активних вільних радикалів, які атакують клітинні компоненти. Зорема, $\cdot\text{OH}$ націлені на сульфгідрильні групи та подвійні зв'язки, деполімеризують високополімеризовані структури, такі як ДНК, досягаючи кращої інактивації бактерій. Хоча процеси на основі ClO_2 видаються багатообіцяючою альтернативою для підвищення ефективності окислення, вони мають деякі недоліки. Додавання окислювачів або каталізаторів призвело до збільшення доз хімічних речовин або проблем із залишковими окислювачами або каталізаторами в очищеній воді, а також до вищих витрат на енергію. При застосуванні в майбутньому слід ретельно розглянути баланс між покращенням і новими проблемами. Існує кілька прогалин у дослідженнях комбінованих процесів на основі ClO_2 , які слід заповнити. Очікується, що в міру розвитку технології буде реалізовано недороге великомасштабне виробництво продуктів ClO_2 і розроблено більше сфер застосування. Потрібні додаткові дослідження реакцій ClO_2 на молекулярному рівні з різними вірусними компонентами для забезпечення точного прогнозування інактиваційної поведінки щодо інфекційних вірусів людини, таких як COVID-19, на основі поточних сурогатних досліджень вірусів. Слід ретельно дослідити наслідки комбінування

ClO_2 і Cl_2 . Необхідні додаткові дослідження, щоб визначити оптимальні умови для контролю утворення ClO_3^- . Послідовний процес ClO_2 -UV/хлор перспективний для збалансування видалення мікрозабруднювачів і контролю DBP.

Майбутні напрямки розвитку для кращого практичного застосування ClO_2 включають розробку економічно ефективних процесів генерування ClO_2 , розробку обладнання для точного онлайн-детектування ClO_2 та дослідження синергічного механізму видалення стійких до хлору бактерій і хлор-резистентних генів за допомогою технологій на основі ClO_2 без збільшення пов'язаної з цим токсичності. Комбінування ClO_2 і Cl_2 може зменшити утворення запаху під час дезінфекції, ймовірність появи якого під час фактичної обробки води відносно висока. Перевага процесу ClO_2/Cl_2 полягає в тому, що Cl_2 можна згодом використовувати для дезінфекції залишків без подальшого видалення. Наразі багато водних підприємств використовують озонове біологічне активоване вугілля для забезпечення якості води, а попереднє окислення ClO_2 також є варіантом. Додавання Fe^{2+} після попереднього окислення ClO_2 може зменшити ClO_2^- і підвищити ефективність наступної коагуляції та флокуляції. DBP можна знизити шляхом адсорбції на активованому вугіллі. Синергічний ефект O_3/ClO_2 може забезпечити значні переваги для очищення води шляхом подолання недоліків єдиного процесу окислення. Комбінування ClO_2 /сонячна енергія слід розглядати багатообіцяючим енергоефективним напрямком досліджень. Процес UV/ ClO_2 може досягти високоефективної дезінфекції у меншій залежності від рН, що буде в центрі уваги майбутніх досліджень. Бажаними є альтернативні АОР на основі ультрафіолетового випромінювання, які долають ці недоліки, зберігаючи переваги. Оскільки ефективність

процесу УФ/ClO₂ залежить від довжини хвилі, однохвильового УФ більше недостатньо, і для майбутніх застосувань слід розробити багатохвильові УФ-світлодіоди.

Література

1. Xu M.-Y. et al. 2022. Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification : A review Journal of Hazardous Materials 436, 129195
2. van Eck N.J., Waltman, L., 2010. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. Scientometrics 84, 523-538.
3. Zhao J. et al. 2021. The multiple roles of chlorite on the concentrations of radicals and ozone and formation of chlorate during UV photolysis of free chlorine. Water Res. 190, 116680.
4. Li T. et al. 2022. ClO₂ preoxidation changes dissolved organic matter at the molecular level and reduces chloro-organic byproducts and toxicity of water treated by the UV/chlorine process. Water Res. 216, 118341.
5. Han J.R. et al. 2021. Low chlorine impurity might be beneficial in chlorine dioxide disinfection. Water Res. 188, 116520.
6. Henderson R., Carlson, K., Gregory, D., 2001. The impact of ferrous ion reduction of chlorite ion on drinking water process performance. Water Res. 35, 4464-4473.
7. Cassol G.S. et al. 2022. Dosing low-level ferrous iron in coagulation enhances the removal of micropollutants, chlorite and chlorate during advanced water treatment. J. Environ. Sci.
8. Fan M.G. et al. 2022. Sequential ClO₂-UV/chlorine process for micropollutant removal and disinfection byproduct control. Sci. Total Environ. 806, 150354.

9. Bulman D.M., Mezyk, S.P., Remucal, C.K., 2019. The impact of pH and irradiation wavelength on the production of reactive oxidants during chlorine photolysis. *Environ. Sci. Technol.* 53 (8), 4450-4459.
10. Gan W., Ge, Y., Zhong, Y., Yang, X., 2020. The reactions of chlorine dioxide with inorganic and organic compounds in water treatment: Kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (9), 2287-2312.
11. Qi M. et al. 2020. Preparation of high-purity chlorine dioxide by combined reduction. *Chem. Eng. Technol.* 43 (9), 1850-1858.
12. Monteiro M.K.S. et al. 2021. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. *Curr. Opin. Electrochem* 27, 100685.
13. Bergmann H., Koparal, S., 2005. The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection. *Electrochim. Acta* 50 (25-26), 5218-5228.
14. Jain R. et al. 2017. Generation of gaseous ClO₂ from thin films of solid NaClO₂ by sequential exposure to ultraviolet light and moisture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (19), 16594-16603.
15. Ayyildiz O., Ileri, B., Sanik, S., 2009. Impacts of water organic load on chlorine dioxide disinfection efficacy. *J. Hazard Mater.* 168 (2-3), 1092-1097.
16. Gan W. et al. 2019b. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances. *Water Res.* 159, 348-357.
17. Werderhoff K.S., Singer, P.C., 1987. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP, and the formation of inorganic by-product. *J. AWWA* 79 (9), 107-113.

18. Su R.D. et al. 2021. Chlorine dioxide radicals triggered by chlorite under visible-light irradiation for enhanced degradation and detoxification of norfloxacin antibiotic: Radical mechanism and toxicity evaluation. *Chem. Eng. J.* 414, 128768.
19. Yang X., Guo, W., Lee, W., 2013. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter. *Chemosphere* 91 (11), 1477-1485.
20. Gan W. et al. 2019a. ClO₂ pre-oxidation changes the yields and formation pathways of chloroform and chloral hydrate from phenolic precursors during chlorination. *Water Res.* 148, 250-260.
21. Lee C., Schmidt, C., Yoon, J., von Gunten, U., 2007. Oxidation of N- Nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2056-2063.
22. Hu Y. et al. Blatchley 3rd, E.R., 2020. Volatile organic chloramines formation during ClO₂ treatment. *J. Environ. Sci. China* 92, 256-263.
23. Wang Y.L. et al. 2015. Oxidative removal of diclofenac by chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 279, 409-415
24. Wang J. et al. 2020a. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: Suggestions for disinfection strategy during coronavirus disease 2019 (COVID-19) pandemic in China. *Environ. Pollut.* 262, 114665.
25. Ganiev I. et al. 2005. Reactions of chlorine dioxide with organic compounds. *Eurasia Chem. Tech. J.* 7 (2005), 1-31.
26. Schijven J. et al. 2019. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and

- chlorine dioxide disinfection. *Water Res.* 158, 34-45.
27. Aieta E.M., Berg, J.D., 1986. A review of chlorine dioxide in drinking-water treatment. *J. Am. Water Works Ass* 78, 62-72.
 28. Son H. et al. 2005. Enhanced disinfection efficiency of mechanically mixed oxidants with free chlorine. *Water Res.* 39 (4), 721-727.
 29. Rouge V., Allard, S., Croue, J.P., von Gunten, U., 2018. In situ formation of free chlorine during ClO₂ treatment: Implications on the formation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52 (22), 13421-13429.
 30. Hoigne J., Bader, H., 1994. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds. *Water Res.* 28 (1), 45-55.
 31. Schmidt W., 2004. Using chlorine dioxide for drinking water disinfection by the application of the chlorite/chlorine process. *Acta Hydrochim. Et. Hydrobiol.* 32 (1), 48-60.
 32. Zhong Y. et al. 2019. Disinfection byproducts and their toxicity in wastewater effluents treated by the mixing oxidant of ClO₂/Cl₂. *Water Res.* 162, 471-481.
 33. Dong F. et al. 2021. Impacts of pre-oxidation on the formation of disinfection byproducts from algal organic matter in subsequent chlor(am)ination: A review. *Sci. Total Environ.* 754, 141955.
 34. Tian F.X. et al. 2014. Photodegradation kinetics of iopamidol by UV irradiation and enhanced formation of iodinated disinfection by-products in sequential oxidation processes. *Water Res.* 58, 198-208
 35. Miklos D.B. et al. 2019. Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical

- surrogate model evaluation. *Chem. Eng. J.* 362, 537-547.
36. Miklos D.B. et al. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Res.* 139, 118-131.
 37. Vaida V., Simon, J.D., 1995. The photoreactivity of chlorine dioxide. *Science* 268, 1443-1448.
 38. Chuang Y.H., Wu, K.L., Lin, W.C., Shi, H.J., 2022. Photolysis of chlorine dioxide under UVA irradiation: Radical formation, application in treating micropollutants, formation of disinfection byproducts, and toxicity under scenarios relevant to potable reuse and drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 56 (4), 2593-2604.
 39. Furman C.S., Margerum, D.W., 1998. Mechanism of chlorine dioxide and chlorate ion formation from the reaction of hypobromous acid and chlorite ion. *Inorg. Chem.* 37 (17), 4321-4327.
 40. Cseko G., Pan, C., Gao, Q., Horvath, A.K. 2018. Kinetics of the two-stage oxidation of sulfide by chlorine dioxide. *Inorg. Chem.* 57 (16), 10189-10198.
 41. Oliveira B.R., Barreto Crespo, M.T., Pereira, V.J., 2020. Small but powerful: Lightemitting diodes for inactivation of *Aspergillus* species in real water matrices. *Water Res.* 168, 115108.
 42. Neta P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (3), 1027-1284.
 43. Guo K.H. et al. 2017. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10431-10439.
 44. Peng J.D., Yin, R., Yang, X., Shang, C., 2022. A novel UVA/CIO₂ advanced oxidation process for the degradation of micropollutants in water. *Environ. Sci.*

- Technol. 56, 1257-1266.
45. Wang J. et al. 2020b. Simultaneous removal of chlorite and contaminants of emerging concern under UV photolysis: hydroxyl radicals vs. chlorate formation. *Water Res.* 190, 116708.
 46. Kwon M. et al. 2018. Removal of sulfamethoxazole, ibuprofen and nitrobenzene by UV and UV/chlorine processes: A comparative evaluation of 275nm LED-UV and 254nm LP-UV. *Sci. Total Environ.* 637-638, 1351-1357.
 47. Li C. et al. Degradation of chloramphenicol by chlorine and chlorine dioxide in a pilotscale water distribution system. *Sep. Purif. Technol.* 2019 211, 564-570.
 48. Behin J., Akbari, A., Mahmoudi, M., Khajeh, 2017. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Feton process for industrial scale. *Water Res.* 121, 120-128.
 49. Al-Otoum F. et al. 2016. Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere* 164, 649-656.
 50. Moosavi S. et al. Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater. *ACS Omega* 5 2020 (33), 20684-20697
 51. Chen B.Y. et al. 2021. Roles and knowledge gaps of point-of-use technologies for mitigating health risks from disinfection byproducts in tap water: A critical review. *Water Res.* 200, 117265.
 52. He X.Y. et al. 2014. 2-methylisoborneol removal by activated carbon fiber, chlorine dioxide and their combined process. *J. Cent. South Univ. Sci. Technol.* 45 (3), 973-978.
 53. Dixon K.L., Lee, R.G., 1991. The effect of sulfur-based reducing agents and GAC filtration on chlorine dioxide

- byproducts. J. AWWA 83, 48-55.
54. Hupperich K. et al. 2020. Reaction of chlorine dioxide with organic matter-formation of inorganic products. Environ. Sci. Water Res. Technol. 6 (9), 2597-2606.
 55. Hurst G.H., Knocke, W.R., 1997. Evaluating ferrous iron for chlorite ion removal. Water Works Assoc. 89, 98-105.
 56. Lu S., Zhang, G., 2022. Recent advances on inactivation of waterborne pathogenic microorganism by (photo) electrochemical oxidation processes: Design and application strategies. J. Hazard. Mater. 431, 128619.
 57. Han J.R., Zhang, X.R., 2018. Evaluating the comparative toxicity of DBP mixtures from different disinfection scenarios: A new approach by combing freeze-drying or rotoevaporation with a marine polychaete bioassay. Environ. Sci. Technol. 52, 10552-10561.
 58. Haag W.R., Hoigne, J., 1983. Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Water Res. 17 (10), 1397-1402.
 59. Navalon S., Alvaro, M., Garcia, H., 2008. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: product study of the reaction of three beta-lactam antibiotics with ClO₂. Water Res. 42 (8-9), 1935-1942.
 60. Shi Q. et al. 2021. Efficient synergistic disinfection by ozone, ultraviolet irradiation and chlorine in secondary effluents. Sci. Total Environ. 758, 143641.
 61. Subramanian G., Prakash, H., 2021. Photo augmented copper-based fenton disinfection under visible LED light and natural sunlight irradiation. Water Res. 190, 116719.
 62. Huang S.R. et al. 2018. Differential UV-vis absorbance can characterize the reaction of organic matter with ClO₂. Water Res. 139, 442-449.
 63. Chen S., Hu, Y., Meng, S., Fu, X., 2014. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. Appl.

- Catal. B 150-151, 564-573.
64. Liu X., Ji, H., Li, S.I., Liu, W., 2019. Graphene modified anatase/titanate nanosheets with enhanced photocatalytic activity for efficient degradation of sulfamethazine under simulated solar light. *Chemosphere* 233, 198-206.
 65. Xu M.Y. et al. 2020a. Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water. *Chem. Eng. J.* 384, 123320.
 66. Xu M.Y. et al. 2020b. Synergistic effects of UVC and oxidants (PS vs. Chlorine) on carbamazepine attenuation: Mechanism, pathways, DBPs yield and toxicity assessment. *Chem. Eng. J.* 413, 127533.
 67. Hao R.L., Zhao, Y., Yuan, B., 2017. Simultaneous desulfurization and denitrification through an integrative process utilizing NaClO₂/Na₂S₂O₈. *Fuel Process. Technol.* 159, 145-152.
 68. Hao R.L. et al. 2020. Removal of gaseous elemental mercury using thermally catalytic chloritepersulfate complex. *Chem. Eng. J.* 391, 123508.
 69. Wang Z.Y. et al. 2022. Rapid degradation of atrazine by a novel advanced oxidation process of bisulfite/ chlorine dioxide: Efficiency, mechanism, pathway. *Chem. Eng. J.* 445, 136558.
 70. Vincenti S. et al. 2019. Environmental surveillance of *Legionella* spp. colonization in the water system of a large academic hospital: Analysis of the four-year results on the effectiveness of the chlorine dioxide disinfection method. *Sci. Total Environ.* 657, 248-253.
 71. Ge Y.X., Zhang, X.R., Shu, L.F., Yang, X., 2021. Kinetics and mechanisms of virus inactivation by chlorine dioxide in water treatment: A review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 106 (4), 560-567.
 72. Perrin Y. et al. 2019. Microbiome of drinking water: A

- full-scale spatio-temporal study to monitor water quality in the Paris distribution system. *Water Res.* 149, 375-385.
73. Wen G. et al. 2017. Inactivation of three genera of dominant fungal spores in groundwater using chlorine dioxide: Effectiveness, influencing factors, and mechanisms. *Water Res.* 125, 132-140.
 74. Ogata N., 2007. Denaturation of protein by chlorine dioxide: Oxidative modification of tryptophan and tyrosine residues. *Biochemistry* 46, 4898-4911.
 75. Zhong Q. et al. 2016. Genetic, structural, and phenotypic properties of MS2 coliphage with resistance to ClO₂ disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 50 (24), 13520-13528.
 76. Chen J.X. et al. 2020. Ultra-sonication for controlling the formation of disinfection by-products in the ClO₂ pre-oxidation of water containing high concentrations of algae. *Environ. Geochem. Health* 42 (3), 849-861.
 77. Zhang H. et al. 2019. Effects of chlorination/ chlorine dioxide disinfection on biofilm bacterial community and corrosion process in a reclaimed water distribution system. *Chemosphere* 215, 62-73.
 78. Trinetta V., Morgan, M.T., Linton, R.H., 2010. Use of high-concentration-short-time chlorine dioxide gas treatments for the inactivation of *Salmonella enterica* spp. inoculated onto Roma tomatoes. *Food Microbiol.* 27 (78), 1009-1015.
 79. Wigginton K.R., Kohn, T., 2012. Virus disinfection mechanisms: the role of virus composition, structure, and function. *Curr. Opin. Virol.* 2 (1), 84-89.
 80. Murphy et al. 2014. Efficacy of chlorine dioxide tablets on inactivation of *Cryptosporidium* oocysts. *Environ. Sci. Technol.* 48 (10), 5849-5856
 81. Lee Y., von Gunten, U., 2012. Quantitative structure-

- activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Res.* 46 (19), 6177-6195.
82. Aguilar C.A.H., Narayanan, J., Singh, N., Thangarasu, P., 2014. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO_2 : A combined experimental and computational study. *J. Phy. Org. Chem.* 27 (5), 440-449.
83. Darkw, J., Oloji, R., Chikwana, E., Simoyi, R.H., 2004. Antioxidant chemistry: Oxidation of L-Cysteine and its metabolites by chlorite and chlorine dioxide. *J. Phys. Chem. A* 108, 5576-5587.
84. Liu B. et al. 2020. Reaction mechanism of phenolic lignin and high concentration chlorine dioxide and its application. *ACS Omega* 5 (35), 22475-22481.

РОЗДІЛ 5 РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З НЕОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Принципова відмінність ClO_2 від хлору полягає у тому, що перший діє у водному середовищі як окиснювач шляхом перенесення електронів, а другий як заміщувач [1, 2]. Крім того, при окисленні ClO_2 можна уникнути утворення броматів або бромованих DBP, оскільки іон броміду не реагує з ClO_2 за типових умов обробки води. Таким чином, однією з головних переваг ClO_2 над хлором є величезне зниження утворення галогенованих DBP, таких як тригалометани (THM), галогеноцтові кислоти (HAA) і галогенацетонітрили (HAN) [3-5]. Крім того, ClO_2 демонструє стабільне окислення і дезінфекційну активність з незначним гідролізом в широкому діапазоні рН від рН 2,0 до 10,0, що робить ClO_2 більш практичним, ніж хлор, при очищенні води з високим рН.

Незважаючи на ці переваги, застосування ClO_2 для очищення води також має деякі недоліки. Одним з яких є утворення хлориту і хлорату. Для дозованого ClO_2 30-70% його перетворюється на хлорит і до 10% на хлорат. Враховуючи несприятливий ризик для здоров'я хлориту та хлорату [6] їх рівень в питній воді обмежений. Наприклад, Агентство з охорони навколишнього середовища США (USEPA) встановило максимальний рівень забруднення (MCL) для хлориту 1 мг/л [7]. У Китаї індивідуальний поріг хлориту та хлорату в питній воді становить 0,7 мг/л [8]. Тому, доза ClO_2 при обробці питної води зазвичай обмежується приблизно 1,4 мг/л. У Німеччині доза ClO_2 навіть обмежена 0,12-0,16 мг/л [9]. У разі очищення стічних вод доза ClO_2 зазвичай знаходиться в діапазоні від 2 до 10 мг/л залежно від ефективності мікробної інактивації перед повторним використанням або скиданням [10, 11]. Викид

залишкового ClO_2 , хлориту та хлорату в навколишнє середовище може негативно впливати на ріст водних організмів (наприклад, водоростей і риб) [12, 13]. В очищеній воді крім хлориту і хлорату утворюються органічні продукти окислення ClO_2 , такі як альдегіди, карбонові кислоти, складні ефіри, кетони та хінони [14]. Біодоступність цих побічних продуктів незначна, оскільки обробка ClO_2 призводить до незначного збільшення або повної відсутності засвоюваного органічного вуглецю (АОС) [15, 16]. Повідомляється про утворення деяких токсичних продуктів перетворення мікрозабруднювачів, присутніх у воді, наприклад, фармацевтичних препаратів і пестицидів [17, 18].

Загальна реакція окиснення діоксидом хлору показана в рівнянні 1:



де А - неорганічна або органічна сполука.

Попередні дослідження показали, що кінетика таких реакцій може бути добре описана моделлю кінетики другого порядку, як показано в рівнянні 2:

$$\frac{d[A]_{\text{tot}}}{dt} = -k_{\text{app}}[A]_{\text{tot}}[\text{ClO}_2] \quad (2)$$

де k_{app} — уявна константа швидкості реакції другого порядку, а $[A]_{\text{tot}}$ відноситься до загальних концентрацій видів А.

ClO_2 є нейтральною сполукою і не гідролізується у воді. А може дисоціювати відповідно до кислотно-лужної рівноваги і k_{app} є функцією складу (рівняння 3).

$$k_{\text{app}} = (1 - \alpha)k_{\text{HA}} + \alpha \cdot k_{\text{A}^-} = k_{\text{HA}} + \alpha(k_{\text{A}^-} - k_{\text{HA}}) \quad (3)$$

k_{HA} і k_{A^-} тут представляють специфічні константи швидкості реакції другого порядку для реакцій ClO_2 з HA і A^- відповідно. α — частка сполуки, що знаходиться в депротонованій формі (A^-) (рівняння 4).

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (4)$$

Використовуючи рівняння 2, було отримано багато кінетичних реакцій між ClO_2 і різними групами неорганічних і органічних сполук. Для кінетичних вимірювань зазвичай використовується метод зупиненого потоку, а концентрації прекурсорів встановлюються в 5-10 разів вищими за ClO_2 для досягнення умов реакції псевдопершого порядку. Швидкості реакцій другого порядку окислення ClO_2 в основному отримані за допомогою цього методу.

ClO_2 може окислювати багато неорганічних сполук, які містяться в природних водах. ClO_2 спочатку відновлюється до хлориту шляхом перенесення одного електрона, але хлорит може не бути кінцевим продуктом відновлення. Подальше відновлення хлориту може відбуватися, як показано в рівнянні 5, в присутності деяких відновних неорганічних сполук (наприклад, йодиду та ціаніду), незважаючи на набагато повільнішу окислювально-відновну реакцію в слабкокислих та нейтральних умовах.



Склад продуктів окислення визначається рН реакції та молярним співвідношенням ClO_2 і реагентів. Розроблено видоспецифічні та уявні константи швидкості реакції другого порядку реакцій ClO_2 з неорганічними сполуками, які зазвичай зустрічаються в природних водах.

5.1 I^- , CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , HS^-

Під час окислення йодиду ClO_2 може швидко окислювати I^- до I_2 (рівняння 6) [19]. Хлорит, утворений відновленням ClO_2 , також може реагувати з надлишком I^- з утворенням I_2 при рН 4-8 (Рівняння 7) [20].



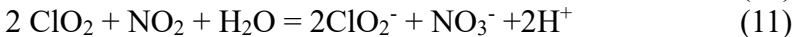
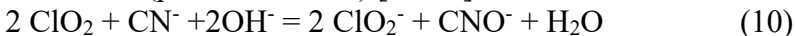
Повідомлялося [20-22], що ClO_2 також окислює I^- до йодату (IO_3^-), але лише при дуже низькому рН (1-3,5), який не є репрезентативним для рН прісної води [22]. У практичних умовах окиснення ClO_2 значного утворення IO_3^- не спостерігається [23]. Слід зазначити, що ClO_2 не реагує з хлоридом і майже не реагує з бромідом ($< 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) [24]. Оскільки під час окиснення ClO_2 утворюється HOCl , можуть формуватися хлорамін і бромніста кислота (HOBr). В натурних умовах обробки води поверхневого джерела (Suwannee River) при окисленні ClO_2 дозою 1,5 мг/л води з концентрацією NOM 3 мг/л встановлено лише сліди загального органічного броду TOBr ($< 10 \text{ мкг/л}$) [25]. Таким чином, побічні реакції між утвореною *in situ* HOCl та неорганічними іонами є незначними.

Згодом диспропорціонування I_2 призводить до утворення HOI (рівняння 8) [26, 27], а реакція між I_2 і надлишковим I^- призводить до утворення I_3^- (рівняння 9) [28].

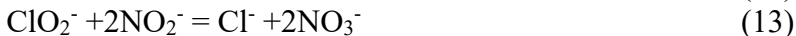


Повідомлялося, що I_2 , HOI та I_3^- можуть реагувати з NOM у воді з утворенням йодованих DBP , включаючи йодоформ (CHI_3) та йодоцтову кислоту (IAA) (20, 28). Утворення йодованих DBP спостерігалось під час окислення йоду ClO_2 у воді [29, 30].

Подібно до йодиду, окислення ціаніду (CN^-) і нітриту (NO_2^-) ClO_2 в основному включає реакції переносу електронів з утворенням ціанату (CNO^-) і нітрату (NO_3^-) відповідно (рівняння 10-11) [31-33].



У результаті цих реакцій в основному утворюється хлорит, який може далі відновлюватися до хлориду за допомогою реакцій з CN^- і NO_2^- (рівняння 12-13).



Механізм окислення сульфиту ClO_2 більш складний через рН-залежний розподіл водних сульфітних (S(IV)) видів ($[\text{S(IV)}] = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$) [34-37]. Крім того, молярне співвідношення S(IV) і ClO_2 також впливає на структуру продуктів. Стехіометрії реакцій та продукти ClO_2 і сульфиту підсумовані на схемі 5.1.

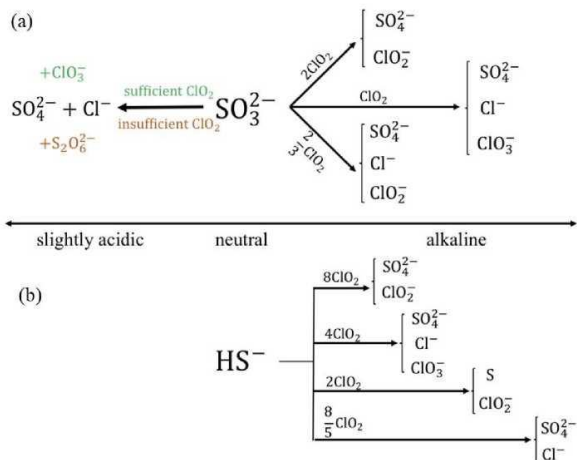
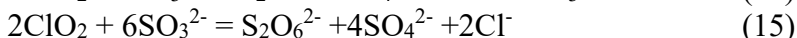
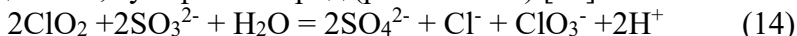


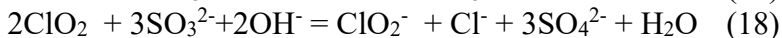
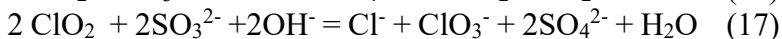
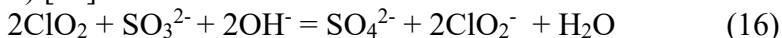
Схема 5.1 Підсумок стехіометрії реакцій і продуктів окиснення ClO_2 сірко-вмісних неорганічних продуктів: (a) SO_3^{2-} ; (b) HS^-

Як показано на схемі 5.1а, у слабкислому розчині SO_3^{2-} окислюється до сульфату, а хлорид і хлорат утворюються в результаті відновлення ClO_2 при молярному співвідношенні ClO_2 до SO_3^{2-} 1:1 (рівняння 14) [38]. Коли молярне співвідношення ClO_2 до SO_3^{2-} 1:3, утворюються

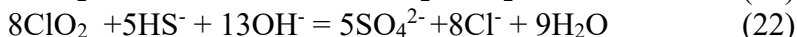
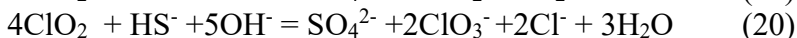
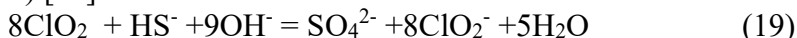
дітiонат, сульфат i хлорид (рiвняння 15) [38].



У лужних розчинах SO_3^{2-} окислюється до сульфату, але види продуктiв вiдновлення ClO_2 змiнюються залежно вiд спiввiдношення ($[\text{S(IV)}]_0/[\text{ClO}_2]$). Було знайдено три конкурентоспроможнi стехiометрiї зi спiввiдношенням ($[\text{S(IV)}]_0/[\text{ClO}_2]$), що змiнюється мiж 1,5 i 2,0 (рiвняння 16-18) [39].



ClO_2 також швидко реагує з гiдросульфiдом (HS^-) [40]. Видовий розподiл продуктiв залежить вiд рН i молярних спiввiдношень мiж ClO_2 i реагентами. Як показано на схемi 5.1b, у загальнiй стехiометрiї у лужних розчинах можуть брати участь кiлька реакцiй (рiвняння 19-22) [41].

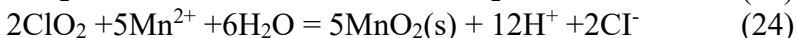
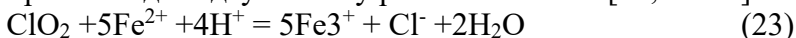


Таким чином, ClO_2 може швидко видалити бiльшiсть анiонних неорганiчних забруднень в умовах очищення води. Наприклад, зазвичай присутнiй у мiських стiчних водах гiдросульфiд, що утворюється в результатi бiологiчного вiдновлення сульфатiв i розкладання сiрковмiсних органiчних компонентiв. Постобробка ClO_2 може швидко окислити гiдросульфiд, щоб зменшити його неприємний запах у скидах стiчних вод. Крім того, забруднення CN^- може статися, коли вихiднi води зазнають впливу викидiв гальванiчних виробництв. Рiвень CN^- у питнiй водi обмежений USEPA до 0,2 мг/л через його сильну токсичнiсть. Попередня обробка ClO_2 може детоксикувати

забруднену вихідну воду шляхом перетворення CN^- на набагато менш токсичний CNO^- .

5.2 Fe(II), Mn(II), As(III)

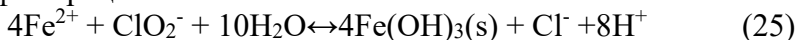
Розчинне залізо та марганець зазвичай існують у своїх двовалентних формах, що перешкоджає обробці питної води [42]. Fe(II) та Mn(II) можуть бути окислені до нерозчинних Fe(III) та Mn (III або IV) відповідно, а потім видалені шляхом коагуляції та/або фільтрації при обробці води. ClO_2 часто використовується як основний окислювач для відновлення на очисних спорудах або за таких обставин, як шокове збільшення розчинного заліза чи марганцю влітку [43]. ClO_2 окислює Fe(II) і Mn(II) шляхом швидкого переносу одного електрона, що призводить до утворення хлориту [43-45]. Крім того, хлорит ($E_{\text{red}}^0(\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-) = 1,58 \text{ В}$) може далі реагувати з Fe(II) ($E_{\text{red}}^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$) і Mn(II) ($E_{\text{red}}^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,50 \text{ В}$) [46]. Загальні реакції в умовах обробки води підсумовані у рівняннях 23-24 [46, 45-47].



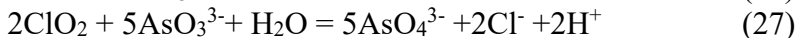
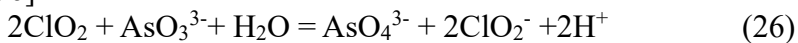
Константи швидкості реакції окислення Fe(II) і Mn(II) ClO_2 значно зростають зі збільшенням рН [44]. Константи швидкості реакції окиснення Mn(II) зростають від $3,2 \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ до $5,0 \times 10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, коли рН підвищується від 6 до 8 [46]. Результати стендових і пілотних досліджень показують, що попередня обробка ClO_2 у поєднанні з постфільтрацією може досягти багатообіцяючого видалення Fe(II) і Mn(II) (> 95%) [48-50].

Слід зазначити, що додавання розчиненого сульфату заліза (FeSO_4) є підходом до усунення надлишку хлориту з води для відповідності нормативним вимогам (рівняння 27) [51]. Fe(II) швидко відновлює хлорит до хлориду ($k_{\text{app}} = 1,9 \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$) при рН 7,0) [52]; утворені колоїди Fe(III)

можна потім видалити під час наступної коагуляції або фільтрації.



У природних водах розчинний миш'як в основному існує як комбінація As(III) $[\text{AsO}_3^{3-}]$ і As(V) $[\text{AsO}_4^{3-}]$ [53]. ClO_2 може окислювати As(III) до As(V) (рівняння 26-27), що призводить до покращеного видалення миш'яку під час пост-фільтрації або адсорбційної обробки, оскільки видалення As(V) з води є більш доступним, ніж As(III) [54-56].



Ефективне окиснення As(III) до менш токсичного As(V) може бути досягнуто при діапазоні pH від 5 до 9 і при молярному співвідношенні ClO_2 до As(III) 1:1. Кислотні умови та більша доза ClO_2 можуть сприяти ефективності видалення As(III) [57]. ClO_2 видаляє As(III) менш ефективно, ніж вільний хлор або перманганат у демінералізованій воді [55, 57, 58].

Література.

1. Leigh J. K., Rajput J., Richardson D. E. Kinetics and mechanism of styrene epoxidation by chlorite: Role of chlorine dioxide. *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 6715-6727.
2. Rouge V., Allard S., Croue J., von Gunten U. In situ formation of free chlorine during ClO_2 treatment: Implications on the formation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 13421-13429.
3. Barrett S. E., Krasner S. W., Amy G. L. Natural organic matter and disinfection by-products: Characterization

- and control in drinking water—an overview. *ACS Symp. Ser.* 2000. V. 761. P. 2-14.
4. Gates D. J., Ziglio G., Ozekin K. State of the science of chlorine dioxide in drinking water. *Water Research Foundation/Fondazione.* 2009.
 5. Zhang X., Echigo S., Minear R. A., Plewa M. J. Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. *ACS Symp. Ser.* 2000. V. 761. P. 15-23.
 6. Couri D., Abdel-Rahman M. S., Bull R. J. Toxicological effects of chlorine dioxide, chlorite and chlorate. *Environ. Health Persp.* 1982. V. 46. P. 13-17.
 7. USEPA, National primary drinking water regulations: Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule, Fed. Reg., 2006, 71, 388-493.
 8. Ministry of Health, Standards for drinking water quality (GB5749-2006). In Ministry of Health of the People's Republic of China: Beijing, 2006.
 9. Schwartz T., Hoffmann S., Obst U. Formation of natural biofilms during chlorine dioxide and UV disinfection in a public drinking water distribution system. *J. Appl. Microbiol.* 2003. V.95. P. 591-601.
 10. Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse. J. De Koning et al. *Desalination.* 2008. V. 218. P. 92-104.
 11. Disinfection of treated wastewater as an essential purification step for safe urban reuse: A comparative pilot study of UV-and ClO₂-disinfection systems for urban reuse applications in China A. Bischoff et al. *J. Water Reuse Desal.* 2013. V. 3. P. 325-335.
 12. Chhetri R. K., Baun A., Andersen H. R. Algal toxicity of the alternative disinfectants performic acid (PFA), peracetic acid (PAA), chlorine dioxide (ClO₂) and their by-products hydrogen peroxide (H₂O₂) and chlorite

- (ClO₂⁻). *Int. J. Hyg. Environ. Health*. 2017. V. 220. P. 570–574.
13. Svecevičius G., Syvokiene J., Stasiunaite P., Mickeniene L. Acute and chronic toxicity of chlorine dioxide (ClO₂) and chlorite (ClO₂⁻) to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2005. V. 12. P. 302–305.
 14. Dabrowska A., Swietlik J., Nawrocki J. Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Res.* 2003. V. 37. P. 1161–1169.
 15. Swietlik J., Raczuk-Stanislawiak U., Nawrocki J. The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Res.* 2009. V.43. P. 463–473.
 16. Ramseier M. K., Peter A., Traber J., von Gunten U. Formation of assimilable organic carbon during oxidation of natural waters with ozone, chlorine dioxide, chlorine, permanganate, and ferrate. *Water Res.* 2011. V.45. P. 2002–2010.
 17. Kinetics and mechanism for methiocarb degradation by chlorine dioxide in aqueous solution. F. Tian et al. *Chemosphere*. 2010. V. 79. P. 646–651.
 18. Wang Y., Liu H., Liu G., Xie Y. Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection byproducts and toxicity evaluation. *Sci. Total Environ.* 2014. V.473. P. 437–445.
 19. Fabian I., Gordon G. The kinetics and mechanism of the chlorine dioxide-iodide ion reaction. *Inorg. Chem.* 1997. V.36. P. 2494–2497.
 20. Fukutomi H., Gordon G. Kinetic study of the reaction between chlorine dioxide and potassium iodide in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 1362–1366.

21. Kern D. M., Kim C. H. Iodine catalysis in the chlorite-iodide reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 5309-5313.
22. Lengyel I., Li J., Kustin K., Epstein I. Rate constants for reactions between iodine- and chlorine-containing species: A detailed mechanism of the chlorine dioxide/chlorite-iodide reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 3708-3719.
23. Hua G., Reckhow D. A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res.* 2007. V. 41. P. 1667-1678.
24. Hoigne J., Bader H. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds. *Water Res.* 1994. V. 28. P. 45-55.
25. Han J., Zhang X. Evaluating the comparative toxicity of DBP mixtures from different disinfection scenarios: A new approach by combining freeze-drying or rotoevaporation with a marine polychaete bioassay. *Environ. Sci. Technol.* 2018. V.52. P. 10552-10561.
26. Lengyel I., Epstein I. R., Kustin K. Kinetics of iodine hydrolysis. *Inorg. Chem.* 1993. V.32. P. 5880-5882.
27. Lengyel I., Rabai G., Epstein I. R. Experimental and modeling study of oscillations in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V.112. P. 9104-9110.
28. Comparison of byproduct formation in waters treated with chlorine and iodine: relevance to point-of-use treatment. E. M. Smith et al. *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8446-8452.
29. Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide. T. Ye et al. *Water Res.* 2013. V. 47. P. 3006-3014.

30. A comparison of iodinated trihalomethane formation from chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate oxidation processes. T. Y. Zhang et al. *Water Res.* 2015. V. 68. P. 394-403.
31. Huie R.E., Neta P. Kinetics of one-electron transfer reactions involving chlorine dioxide and nitrogen dioxide. *J. Phys. Chem.* 1986. V.90. P. 1193-1198.
32. Stanbury D. M., Martinez R., Tseng E., Miller C. E. Slow electron transfer between main-group species: Oxidation of nitrite by chlorine dioxide. *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 4277-4280.
33. Parga J. R., Shukla S. S., Carrillo-Pedroza F.R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. *Waste Manage.* 2003. V. 23. P. 183-191.
34. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 1999.
35. Halperin J., Taube H. The transfer of oxygen atoms in oxidation—reduction reactions. III. The reaction of halogenates with sulfite in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V.74. P. 375-380.
36. Fogelman K.D., Walker D.M., Margerum D.W. Nonmetal redox kinetics: Hypochlorite and hypochlorous acid reactions with sulfite. *Inorg. Chem.* 1989. V.28. P. 986-993.
37. Merenyi G., Lind J., Shen X. Electron transfer from indoles, phenol, and sulfite (SO_3^{2-}) to chlorine dioxide (ClO_2). *J. Phys. Chem.* 1988. V.92. P. 134-137.
38. Horvath K., Nagypal I. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfite by chlorine dioxide in a slightly acidic medium. *J. Phys. Chem. A.* 2006. V.110. P. 4753-4758.

39. Suzuki K., Gordon G. Stoichiometry and kinetics of the reaction between chlorine dioxide and sulfur(IV) in basic solutions. *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 3115-3118.
40. Aieta E.M., Berg J. D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *J. Am. Water Work. Assoc.* 1986. V.78. P. 62-72.
41. Cseko G., Pan C., Gao Q., Horvath A. K. Kinetics of the two-stage oxidation of sulfide by chlorine dioxide. *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 10189-10198.
42. Wong J. M. Chlorination-filtration for iron and manganese removal. *J. Am. Water Work. Assoc.* 1984. V. 76. P. 76-79.
43. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. W. R. Knocke et al. *J. Am. Water Work. Assoc.* 1991. V. 83. P. 80-87.
44. Van Benschoten J.E., Lin W., Knocke W.R. Kinetic modeling of manganese(II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 1327-1333.
45. Wang L., Odeh I. N., Margerum D. W. Chlorine dioxide reduction by aqueous iron(II) through outer-sphere and inner-sphere electron-transfer pathways. *Inorg. Chem.* 2004. V.43. P. 7545-7551.
46. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, CRC press: Boca Raton, FL, 2014.
47. Henderson R., Carlson K., Gregory D. The impact of ferrous ion reduction of chlorite ion on drinking water process performance. *Water Res.* 2001. V. 35. P. 4464-4473.
48. Chen L., Zhang J. J., Zheng X. L. Coupling technique for deep removal of manganese and iron from potable water. *Environ. Eng. Sci.* 2016. V.33. P. 261-269.
49. Hall C., LaBerge E.R., Duranceau S. J. Comparing potassium permanganate, chlorine dioxide, and chlorine

- oxidation for manganese control of a volcanic island surface water treated with a conventional coagulation, sedimentation, and filtration process. *Desalin. Water Treat.* 2016. V.57. P. 14355-14363.
50. Khadse G. K., Patni P. M., Labhasetwar P. K. Removal of iron and manganese from drinking water supply, Sustain. *Water Resour. Manag.* 2015. V.1. P. 157-165.
 51. Hurst G. H., Knocke W. R. Evaluating ferrous iron for chlorite ion removal. *J. Am. Water Work. Assoc.* 1997. V. 89. P. 98-105.
 52. Ondrus M.G., Gordon G. Oxidation of hexaaquairon (II) by chlorine (III) in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 1972. V.11. P. 985-989.
 53. Cullen W., Reimer K. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 1988. V.89. P. 713-764.
 54. Ghurye G., Clifford D. A. Laboratory study on the oxidation of arsenic III to arsenic V, In Office of Research and Development, USEPA, 2001.
 55. Ghurye G., Clifford D. As(III) oxidation using chemical and solid-phase oxidants. *J. Am. Water Work. Assoc.* 2004. V.96. P. 84-96.
 56. Leupin O. X., Hug S. J., Badruzzaman A. B. M. Arsenic removal from Bangladesh tube well water with filter columns containing zerovalent iron filings and sand. *Environ. Sci. Technol.* 2005. V.39. P. 8032-8037.
 57. Sorlini S., Gialdini F. Conventional oxidation treatments for the for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Res.* 2010. V. 44. P. 5653-5659.
 58. Sharma V.K., Dutta P.K., Ray A.K. Review of kinetics of chemical and photocatalytical oxidation of arsenic(III) as influenced by pH. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2007. V. 42. P. 997-1004.

РОЗДІЛ 6 РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Молекулярна структура ClO_2 має центральний атом хлору з подвійним зв'язком $\text{Cl}=\text{O}$ та триелектронним зв'язком, де один електрон має тенденцію бути пов'язаним з атомом хлору, один головним чином з атомом кисню, а інший знаходиться в області між ними (тобто в резерві). Тому ClO_2 має тенденцію реагувати з органічними сполуками як одноелектронний акцептор і відновлюється до хлориту. Це робить ClO_2 селективним окислювачем, реакційна здатність якого стосується, перш за все, органічним молекулам з неподіленою парою електронів або n -електронів (наприклад, третинні аміни, феноли та анілін). Виявлені під час окислення ClO_2 ДВР представлені переважно хлоритом, хлоратом, окисленими побічними продуктами (кислотами, альдегідами та спиртами) та деякими хлорованими побічними продуктами [1, 2]. Відстеження попередників і шляхів утворення цих окислених побічних продуктів може оптимізувати використання ClO_2 , значною мірою уникаючи утворення токсичних побічних продуктів.

Відомо, що утворення HOCl корелює з формуванням загального органічного хлору (TOCl) під час окислення фенолів ClO_2 [3]. Це ставить питання про те, які реакції викликають утворення HOCl . Органічна молекула, як правило, після початкового переносу електрона на молекулу ClO_2 перетворюється на вільний радикал. Потім він може об'єднатися з атомом кисню іншої молекули ClO_2 , викликаючи вивільнення HOCl [4]. Дослідження реакцій ClO_2 з органікою з точки зору вивільнення HOCl може дати нове розуміння контролю ДВР під час обробки ДВР. Тому тут наголошено на походженні типових окислених

органічних побічних продуктів та утворенні HOCl під час окислення ClO_2 у реальних ситуаціях обробки.

6.1 Реакції з ненасиченими олефінами

Реакції ClO_2 з олефінами, як правило, повільні або незначні зі швидкістю в діапазоні від 10^{-3} до $1,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Повідомляється, що ненасичені карбонові кислоти (наприклад, корична, малеїнова та фумарова) є інертними щодо ClO_2 . Існує суперечка щодо того, якою мірою реакції ClO_2 ініціюються відривом водню або передачею електронів. Rav-Acha та його співробітники не виявили ізотопного ефекту на реакції олефінів у H_2O та D_2O . З огляду на сильний ефект розчинника та лінійну залежність між швидкістю реакції та потенціалом іонізації олефінів, механізм переносу електронів видається більш вірогідним. ClO_2 атакує подвійні зв'язки з утворенням катіонних радикалів, які швидко об'єднуються з іншою молекулою ClO_2 (яка має неспарені електрони), утворюючи складні ефіри. Вони є нестабільними та перетворюються на кетони, спирти або кислоти через елімінацію HOCl . Під час окислення ClO_2 циклогексену основними продуктами є циклогекс-1-ен-3-он, хлорциклоген-1-ен та інші хлоровані циклогексан-похідні. Встановлено, що феніл-2-хлоретанон і феніл-2-хлоретанол є основними продуктами окислення ClO_2 стиролу. Окислення ClO_2 перетворює приблизно половину індену на хлоргідрин, що свідчить про значущість утворення HOCl під час реакції. Низьке утворення хлориту відносно спожитого ClO_2 також підтримує значне утворення HOCl під час окислення олефінів. Лише чверть спожитого ClO_2 відновлюється до хлориту, коли молярне співвідношення ClO_2 до індену становить 2:1 при рН 7,0. Окислення ClO_2 циклогексену та ізопрену також має відносно низьку конверсію хлориту (<

20%).

Загалом фракції олефінів у NOM є незначними [5]. Олефіни, виявлені в поверхневих і побутових стічних водах, в основному знаходяться у формі розгалужених або циклічних олефінів (наприклад, поліциклічних ароматичних вуглеводнів ПАУ), джерелом яких є стічні води нафтовидобувної промисловості. Однак окислення олефінів під час очищення води навряд чи буде значним через низькі концентрації цих олефінових забруднюючих речовин у вихідних (<100 нг/л) і стічних водах (< 500 нг/л) [6].

6.2 Аліфатичні спирти, альдегіди, кетони та органічні кислоти

ClO_2 має обмежену реакційну здатність по відношенню до аліфатичних спиртів, альдегідів, кетонів і органічних кислот, а присутність активуючих електронодонорних груп може посилити реакційну здатність. У практичних умовах очищення води ClO_2 навряд чи реагує зі спиртами, альдегідами, кетонами та органічними кислотами, які зазвичай зустрічаються.

Спирти, як правило, не перетворюються на кетони або карбонові кислоти при нейтральному рН і помірній температурі, оскільки відповідні швидкості реакції становлять лише 10^{-4} - $10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Швидкість реакції окислення ClO_2 фурфурілового спирту становить близько $0,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при рН 8,0 і 23 °C і це вище, ніж у інших спиртів. Вважається, що механізм реакції починається з виділення водню.

Карбонільна група в альдегідах і кетонах поляризована з атомом вуглецю, який несе частковий позитивний заряд. Таким чином, реакційна здатність альдегідів і кетонів щодо ClO_2 обмежена, оскільки ці групи зазвичай сприяють нуклеофільній атаці на зв'язок $\text{C}=\text{O}$.

Кетони виявляють вищу реакційну здатність до ClO_2 , ніж альдегіди, через сильнішу електронодонорну дію R-груп, приєднаних з обох сторін до позитивного карбонільного вуглецю.

Карбонові кислоти зазвичай не реагують з ClO_2 і часто зустрічаються у воді, обробленій ClO_2 . Винятком є деякі карбонові кислоти (наприклад, саліцилова та глюксілова), що містять специфічні реакційноздатні групи.

6.3 Фенольні сполуки

Гумінові речовини зазвичай містять велику частку поліфенолів [7], які служать основними електронодонорними групами при окисленні гумінових речовин [8]. Це прискорює споживання окислювача та призводить до утворення значної кількості DBP.

Феноли швидко реагують з ClO_2 зі швидкістю $10^3 - 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при нейтральному рН. Константи швидкості реакції дисоційованих фенолів з ClO_2 , як правило, приблизно на шість порядків вищі, ніж у недисоційованих фенолів. Таким чином, високий рН сприяє окисленню фенолів ClO_2 . Замісники фенолів сильно впливають на швидкість окислення ClO_2 .

Реакційні шляхи, залучені в окислення фенолів ClO_2 , інтенсивно досліджувалися. Запропоновано двостадійний механізм реакції. Перенесення одного електрона від феноляту до молекули ClO_2 спочатку утворює фенокиський радикал і хлорит, який є визначальним етапом реакції. Згодом швидкий перехід кисню до бензольного кільця від другої молекули ClO_2 призводить до утворення HOCl і бензохінону [9]. Вивільнення HOCl під час окислення фенолу ClO_2 має вихід приблизно 50% від спожитого ClO_2 . Вихід хлориту з моно-гідроксифенолів при окисленні ClO_2 знаходиться в діапазоні 40-60% [9].

Механізми для ди- і три-гідроксифенолів подібні. Утворюються бі- або трирадикали, які згодом переходять на бензохінони або продукти розщеплення циклу.

Реакції фенолів можна класифікувати за продуктами їх окислення. Гідрохінон і моногідроксифеноли (без пара-заміщення) мають тенденцію зберігати свою кільцеву структуру з хінонами як основними продуктами. Вони класифікуються як сполуки групи I. Ди- та тригідроксифеноли (наприклад, резорцин і флороглюцин) і пара-заміщені моногідроксифеноли (наприклад, *p*-крезол) класифікуються як група II, оскільки розщеплення циклу, ймовірно, відбувається разом з утворенням карбонових кислот (наприклад, щавлевої та малеїнової) під час окислення ClO_2 . Окиснення ClO_2 фенольних лігнінів (наприклад, ванілінового спирту) є одним із винятків із цієї класифікації. Естер лактону та хінони визначені як переважаючі продукти після їх деметильовання, а не продукти розщеплення циклу.

6.4 Реакції з сірковмісними фрагментами

Вміст сірки в NOM є відносно низьким (зазвичай менше ніж 3 %) завдяки білкам або амінокислотам, що містять сірку. Очищення деяких хімічних розчинів або промислових стічних вод може, однак, передбачати окислення органічних сполук, що містять сірку.

Окислення тіоефіру (R1-S-R2) до сульфоксидів і сульфонів спостерігалось при окисленні ClO_2 діалкіл-, діарил- і дибензилсульфідів і амінокислоти метіоніну при помірній температурі [10]. Вихід сульфоксиду (R1-SO-R2) при молярному співвідношенні ClO_2 до тіоефіру 1:2 досягає 90-100% без значного утворення сульфонів. Коли ClO_2 знаходиться в надлишку або в еквімолярному співвідношенні з тіоефірами, сульфони (R1-SO₂-R2) є

основний продуктом реакції. Шляхи розпаду тіоефірних мікрополютантів (наприклад, метіокарбу, аметрину, ізопротурону) свідчать, що сульфоксиди є основними продуктами окислення з невеликими частками хлорованих сульфоксидів [11]. З точки зору механіки, атом сірки містить одинокі електронні пари, які легко атакуються ClO_2 . Реакція може початися через перенесення електрона від тіоефіру до ClO_2 з утворенням проміжного катіону та хлориту. Однак, експериментальні дані щодо неорганічних продуктів окислення тіоефіру ClO_2 надто незначні, щоб підтвердити кожен етап.

6.5 Реакції з азотовмісними фрагментами

Азотисті органічні сполуки стають все більш поширеними у вихідних водах через збільшення промислових і сільськогосподарських скидів [12], що створює більше проблем для контролю утворення азотистих DBP під час очищення води.

Загалом, швидкість реакції зменшується в порядку третинний амін > вторинний амін > первинний амін. Для третинних амінів константи швидкості реакції знаходяться в діапазоні 10^3 - $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при нейтральному рН, що на 2-5 порядків вище, ніж у вторинних або первинних амінів. Однак первинні та вторинні аміни є більш реакційноздатними при хлоруванні, ніж третинні аміни. ClO_2 реагує набагато швидше з депротонованими амінами, ніж з нейтральними сполуками, оскільки депротоновані аміни є сильнішими донорами електронів [13]. Таким чином, рН є критичним фактором в окисленні амінів ClO_2 і швидкість реакції має тенденцію до збільшення зі збільшенням рН. Але замісники викликають сильний вплив на константи швидкості реакції.

Слід зазначити, що при обробці води аміни, які

містять диметиламінову групу, вважаються важливими попередниками нітрозамінів, сильних канцерогенів [14]. ClO_2 швидко окислює більшість третинних аліфатичних амінів і перетворює їх на вторинні аміни, а вторинні аміни окислює до первинних амінів. Як первинні, так і вторинні аміни, як правило, є менш реакційноздатними попередниками нітрозаміну в подальшому хлорамінуванні, оскільки вони не генерують нітрозогруп. Таким чином, попередня обробка третинних амінів ClO_2 ефективно знижує їхній потенціал щодо утворення нітрозамінів [15]. Однак зменшення утворення нітрозамінів з окисленням ClO_2 є непередбачуваним, коли обробляються різні води у натурних умовах. Ефект залежить від типу забруднення та умов окислення ClO_2 [15]. Подальші дослідження, що охоплюють більше типів амінів і умов окислення, можуть допомогти покращити розуміння механізму утворення нітрозаміну при окисленні ClO_2 .

Денатурація пептидів або білків спричинена головним чином ковалентною окислювальною модифікацією їх реакційноздатних залишків цистеїну, тирозину та триптофану. Для глутатіону, трипептиду, утвореного гліцином, цистеїном і глутаміновою кислотою, первинним реактивним центром по відношенню до ClO_2 є тіольна група, а продукти окислення подібні до продуктів окислення цистеїну [16].

Деякі гетероциклічні сполуки азоту (наприклад, індоли, імідазоли та піперидини) також реактивні по відношенню до ClO_2 . Похідні цих гетероциклічних сполук азоту широко зустрічаються у водному середовищі. Є, однак, лише обмежені повідомлення про шляхи окислення ClO_2 гетероциклічних сполук азоту. Тим не менш, шляхи реакції ClO_2 з гістидином і триптофаном можуть дати деякі докази механізмів реакцій окиснення ClO_2 індольних та імідазольних структур.

6.6 Окислення ClO_2 небезпечних контамінантів

Нові забруднювачі (небезпечні контамінанти) (ЕС) – це група синтетичних органічних хімічних речовин, яка включає фармацевтичні препарати та засоби особистої гігієни (PPCP), сполуки, що порушують роботу ендокринної системи (EDC), пестициди, гербіциди, ціанотоксини та гени стійкості до антибіотиків (ARG). ЕС все частіше виявляють у водному середовищі по всьому світу, в тому числі в міських стічних водах, поверхневих водах, ґрунтових водах і навіть у системах водопостачання, у концентраціях від кількох нг/л до кількох сотень мкг/л [17]. Викид ЕС в навколишнє середовище може спричинити екологічну небезпеку. ЕС можуть заважати ендокринним системам організмів, сприяти мікробіологічній резистентності та накопичуватися в рослинах і тваринах [18]. З початку 21 століття ARG як ЕС були виявлені в міських стічних водах, поверхневих водах і пов'язаних з ними осадах та системах розподілу питної води. Звичайні процеси очищення води, такі як коагуляція, флокуляція, седиментація та фільтрація, як правило, неефективні для інактивації або розкладання ARG. Однак окислення ClO_2 є ефективним для видалення деяких ЕС з води.

Різноманітні фрагменти в ЕСs призводять до різних констант швидкості реакції ЕСs із ClO_2 . Виходячи з реакційної здатності діоксиду хлору з основними функціональними групами, реакційна здатність при рН 7,0 зазвичай зменшується в порядку: феноли > аніліни > третинні аміни > вторинні аміни. ClO_2 швидко реагує з ЕС, що містять фенольні групи, збагачені електронами, такі як 17 α -етинілестрадіол, і k_{app} при рН 7,0 для цих ЕС зазвичай перевищує $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. ЕС, що містять аміногрупи, як правило, мають константи швидкості реакції з ClO_2 близько

$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для анілінів, таких як сульфаніламід, $10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для третинних амінів, таких як рокситроміцин (99 і $10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) для вторинних амінів, таких як ципрофлоксацин [19]. K_{app} фармацевтичних препаратів при рН 7,0 зазвичай коливається від високого до низького в порядку тетрацикліни, естрогени, сульфонаміди, макроліди, фторхінолони. Константи швидкості реакції в одній групі також змінюються залежно від залучених структур. Наприклад, серед фторхінолонів константи швидкості реакції офлоксацину та енрофлоксацину, які містять третинні аміни на своїх піперазинових фрагментах ($77,5$ та $62,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ відповідно), вищі, ніж у ципрофлоксацину, норфлоксацину, ломефлоксацину або піпемідової кислоти, які містять вторинні аміни ($1,5$ - $13,0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Це добре узгоджується з тенденцією швидшого окислення третинних амінів, ніж вторинних амінів ClO_2 . Для гербіцидів на основі фенілсечовини, що містять вторинні аміни, діурон демонструє набагато вищу реакційну здатність до ClO_2 , ніж хлортолурон або ізопротурон, через різні функціональні групи в ароматичному кільці. Що стосується водоростевого токсину мікроцистин-LR, константа швидкості реакції з ClO_2 низька і становить $1,24 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при рН 7,0.

Значний вплив на реакційну здатність ЕС з ClO_2 має рН. Константи швидкості вторинної реакції більшості ЕС швидко зростають від рН 5,0 до 9,0, а потім зростання сповільнюється вище рН 9,0. Наприклад, константа вторинної швидкості ципрофлоксацину збільшується більш ніж на 3 порядки величини при рН від 5,0 до 10,0 і тетрациклінів (наприклад, тетрацикліну, окситетрацикліну та хлортетрацикліну) збільшуються на 4-6 порядків від рН 2,5 до 10,5. Константа швидкості реакції 17а-етинілестрадіолу лінійно зростає з рН. Диклофенак, однак, не виявляє залежності від рН, і його константа швидкості другого порядку з ClO_2 залишається $1,05 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при

будь-якому рН понад 5,0. Швидкості реакції калієвої солі пеніциліну-G з ClO_2 при рН 3,5, 5,4 і 6,4 становлять 3,5, 0,35 і $< 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ відповідно, зменшуючись зі збільшенням рН.

Таку рН-залежну реактивність можна пояснити станом протонування залучених реакційноздатних груп, таких як фенольна група естрогенів, анілінова група сульфаніламідів і вторинна або третинна аміногрупа фторхінолонів.

Реакції між ClO_2 і ЕС зазвичай протікають через шляхи перенесення електронів. ЕС віддає один електрон ClO_2 і активується до радикала. Новоутворений радикал може з'єднатися з ClO_2 для подальшого утворення продуктів окислення.

Для прикладу можна розглянути 17 α -етинілестрадіол, високореакційну фенольну сполуку. Фенольна група 17 α -етинілестрадіолу є першим місцем атаки для ClO_2 , утворюючи перенесення одного електрона від фенольної групи, багатой на електрони, до ClO_2 . Окислення 17 α -етинілестрадіолу ClO_2 може призвести до утворення продуктів хінонового типу, таких як гідрохінон, який подібний до тих, що утворюються в результаті окислення озоном. Повідомляється, що анілінова група сульфаметоксазолу спочатку атакується ClO_2 . Це призводить до утворення катіонів амінілового радикалу. Потім катіони-радикали депротонують і гідроксильнують з утворенням гідроксиламіну, який можна далі окислювати з утворенням нітрозогруп. Крім того, також може відбуватися розщеплення зв'язків C-S і S-N, і отримані проміжні продукти можуть далі окислюватися до сульфат-іонів, нітрат-іонів, щавлевої кислоти та інших продуктів. Як і у випадку з сульфаметоксазолом, аніліновий фрагмент диклофенаку є основним реакційним центром, що бере участь у гідроксильованні та хлоруванні з наступним утворенням альдегідних проміжних продуктів. Нарешті,

кільцеві структури розкриваються і подальше окислення триває. У рокситроміцину, макролідного антибіотику, ClO_2 спочатку атакує третинну аміногрупу та призводить до розриву зв'язку C-N. Після подальшого окислення рокситроміцин втрачає всю аміногрупу. У фторхінолонів піперазинове кільце є основним місцем реакції і ClO_2 спочатку атакує третинні аміни (у енрофлоксацину та офлоксацину) або вторинні аміни (у ципрофлоксацину, норфлоксацину, ломефлоксацину та піпемідовій кислоті), породжуючи радикал. Подальше окислення аміногрупи іншою молекулою ClO_2 призводить до фрагментації піперазинового кільця та утворення імінних проміжних сполук. Подальший гідроліз імінних проміжних продуктів призводить до утворення деалкільованого продукту, який спостерігається при окисленні амінів ClO_2 . Незважаючи на наявність первинної аміногрупи в триметопримі, вважається, що піримідинове кільце найбільш чутливе до атаки ClO_2 .

Мікроцистин-LR є водоростевим токсином. Повідомляється, що його сполучені подвійні зв'язки є основним реакційним центром під час окислення ClO_2 . Основними продуктами розпаду є дигідроксиізмери мікроцистину-LR, які менш токсичні, ніж вихідна сполука [20].

Ефективність розкладання ClO_2 ARG досить низька. Значення k_{app} для розпаду ClO_2 чотирьох ампліконів 266—1017 bp хромосомного ARG мультирезистентного *Bacillus subtilis* 1A189 коливаються від 0,010 до 0,013 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ на bp під час обробки ClO_2 , що є нижчим, ніж швидкість для гідроксильного радикала, озону та вільного хлору [21]. Швидкість розпаду ARG при окисленні ClO_2 сильно корелює з вмістом 5'-гуаніну [21]. Це спостереження свідчить про те, що гуанін є найбільш сприйнятливим місцем розпаду під дією ClO_2 та очевидної швидкості

реакції другого порядку для окислення ClO_2 гуанозин 5'-монофосфату становить близько $4,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при рН 7,0 [22]. Таким чином, теоретично ефективність деградації ARG при окисненні ClO_2 залежить від вмісту нуклеотидів у конкретних ARG.

Ефективність видалення ЕС сильно залежить від води та матриці стічних вод. У дослідженні, що оцінювало видалення 56 PPCP під час очищення ClO_2 біологічно очищених стічних вод, кращу ефективність видалення спостерігали у стічних водах з низьким ХПК (35 мг/л ГПК) із заводу, ніж у стічних водах з високим ХПК (55 мг/л ГПК) при однаковій дозі ClO_2 [23]. Крім того, видалення також сильно залежало від функціональних груп у PPCP. У дослідженні 56 PPCP близько 1/3 PPCP майже не розщеплювалися навіть при дозі ClO_2 20 мг/л, тоді як інші зменшувалися більш ніж на 90% при дозі ClO_2 0,5 мг/л [23]. Суттєва перевага ClO_2 полягає в тому, що на ефективність видалення ЕС майже не впливає присутність аміаку та нітритів у воді та стічних водах. З іншого боку, значне зниження ефективності видалення ЕС спостерігається зі збільшенням концентрації аміаку та нітритів під час обробки хлоруванням.

Висновки.

У типових умовах обробки води феноли, третинні аміни і тіоли є реакційноздатними по відношенню до ClO_2 , тоді як спирти, альдегіди, кетони, бензохінон є менш реакційноздатними. Дисоційовані феноли і аміни є електронодонорними замісниками, що демонструють більш високі швидкості реакції. Для багатьох таких сполук і забруднювачів мінералізація є мінімальною з утворенням хінонів, альдегідів і карбонових кислот. Перенесення електронів є домінуючим шляхом реакції. ClO_2 спочатку

перетворюється на хлорит. Наступні стадії реакції іноді пов'язані з виділенням НОСІ або утворенням хлориду внаслідок подальшого відновлення хлориту вихідними сполуками. За винятком хлорфенолів, хлоровані органічні продукти зустрічаються рідко. Значна інформація про реакційну здатність ClO_2 з групами органічних сполук доступна в літературі. Така інформація має важливе значення для покращення розуміння трансформації забруднювачів, що виникають, і гумінових речовин, що містять різні функціональні групи. Це також корисно для розуміння тенденцій утворення хлориту та домінуючого органічного побічного продукту у воді і стічних водах, очищених ClO_2 [24].

Література

1. Characterization of halogenated DBPs and identification of new DBPs trihalomethan in chlorine dioxide treated drinking water with multiple extractions. J. Han et al. *J. Environ. Sci.* 2017. V. 58. P. 83-92.
2. Bull R.J., Kopfler F.C. Health effects of disinfectants and disinfection by-products, Amer Water Works Ass, 1991.
3. Rouge V., Allard S., Croue J., von Gunten U. In situ formation of free chlorine during ClO_2 treatment: Implications on the formation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 2018. V.52. P. 13421-13429.
4. Wajon J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P. Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 1982. V.16. P. 396-402.
5. Thorn K.A., Folan D.W., MacCarthy P. Characterization of the International Humic Substances Society standard and reference fulvic and humic acids by solution state carbon-13 (^{13}C) and hydrogen-1 (^1H) nuclear magnetic

- resonance spectrometry, US Department of the Interior, US Geological Survey, 1991.
6. Tor A., Aydin M., Qengeloglu Y., Ozcan S., Using n-alkanes for identification of oils in domestic wastewaters. *Environ. Technol.* 2005. V.26. P. 12891296.
 7. Ritchie J.D., Perdue E.M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 2003. V. 67. P. 85-96.
 8. Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: effects on its optical and antioxidant properties. J. Wenk et al. *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P.11147-11156.
 9. Wajon J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P. Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 1982. V.16. P. 396-402.
 10. Oxidation of polyfunctional sulfides with chlorine dioxide. V. Loginova et al. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. P. 124-130.
 11. Lopez A., Mascolo G., Tiravanti G., Passino R., Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide). <https://www.oieau.fr/eaudoc/notice/degredation-herbicides-ametryn-and-isoproturon-during-water-disinfecti-means-two-oxidantstp>.
 12. Westerhoff P., Mash H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. *J. Water Supply Res.* 2002. V. 51. P. 415-448.
 13. Selbes M., Kim D., Karanfil T. The effect of pre-oxidation on NDMA formation and the influence of pH. *Water Res.* 2014. V. 66. P. 169-179.
 14. Selbes M., Kim D., Ates N., Karanfil T. The roles of tertiary amine structure, background organic matter and

- chloramine species on NDMA formation. *Water Res.* 2013. V. 47. P. 945-953.
15. Lee C., Schmidt C., Yoon J., von Gunten U. Oxidation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: Kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 2056-2063.
 16. Ison N.B., Odeh I.N., Margerum D.W. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione. *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 8768-8775.
 17. The challenge of micropollutants in aquatic systems. R.P. Schwarzenbach et al. *Science.* 2006. V. 313. P. 1072-1077.
 18. A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. L. C. Pereira et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 13800-13823.
 19. Wang P., He Y., Huang C. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation. *Water Res.* 2010. V. 44. P. 5989-5998.
 20. Kull T.P., Backlund P.H., Karlsson K.M., Meriluoto J.A. Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: reaction kinetics, characterization, and toxicity of reaction products. *Environ Sci Technol.* 2004. V. 38(22). P. 6025-6031.
 21. Degradation and deactivation of bacterial antibiotic resistance genes during exposure to free chlorine, monochloramine, chlorine dioxide, ozone, ultraviolet light, and hydroxyl radical H. He et al. *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. P. 2013-2026.
 22. Napolitano M.J., Stewart D.J., Margerum D.W. Chlorine dioxide oxidation of guanosine 5'-monophosphate.

- Chem. Res. Toxicol.* 2006. V. 19. P. 1451-1458.
23. Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater. G. Hey et al. *Chem. Eng. J.* 2012. V. 185-186. P. 236-242.
24. Gan W., Ge Y., Zhongt Y., Yangt X. The Reactions of Chlorine Dioxide with Inorganic and Organic Compounds in Water Treatment: Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2020. DOI: 10.1039/D0EW00231C.

РОЗДІЛ 7 РЕКОМЕНДАЦІЇ ВООЗ

Доступ до безпечної питної води є важливим для здоров'я, основним правом людини та складовою ефективною політики захисту здоров'я. Основною функцією Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) для підтримки доступу до безпечної питної води є відповідальність «пропонувати ... нормативні акти та давати рекомендації щодо міжнародних питань охорони здоров'я ...», включаючи ті, що стосуються питної води, безпеки та управління.

Перший документ ВООЗ, який конкретно стосується якості питної води для населення, був опублікований у 1958 році як Міжнародні стандарти питної води. Згодом він був переглянутий в 1963 і в 1971 рр. під тією ж назвою. У 1984-1985 рр. було опубліковано перше видання Рекомендацій ВООЗ щодо якості питної води (GDWQ) у трьох томах: Том 1, Рекомендації; Том 2, Критерії здоров'я та інша допоміжна інформація; Том 3, Спостереження та контроль комунальних поставок. Наступні видання цих томів вийшли відповідно у 1993, 1996 та 1997 роках. Додатки до томів 1 і 2 другого видання, присвячені вибраним хімічним речовинам, були опубліковані в 1998 році. У 2002 році було опубліковано додаток щодо мікробіологічних аспектів, що містить огляд вибраних мікроорганізмів. Третє видання GDWQ було опубліковано в 2004 році, перше доповнення до третього видання було опубліковано в 2006 році, а друге доповнення до третього видання було опубліковано в 2008 році. Четверте видання було опубліковано в 2011 році, а перше доповнення до четвертого видання було опубліковано в 2017 році.

GDWQ підлягають постійному перегляду. Завдяки цьому процесу мікробні, хімічні та радіологічні аспекти

питної води підлягають періодичній перевірці, а також відповідно готується й оновлюється документація, що стосується аспектів захисту та контролю якості питної води.

Починаючи з першого видання GDWQ, ВООЗ опублікувала інформацію про критерії здоров'я та іншу допоміжну інформацію до GDWQ, описуючи підходи, що використовуються для отримання орієнтовних значень, і представляючи критичні огляди та оцінки впливу на здоров'я людини речовин або забруднювачів потенційного ризику. У першому та другому виданнях вони становили 2 том GDWQ. З моменту публікації третього видання вони складають серію окремих монографій, включаючи дану публікацію [1].

Для кожного хімічного забруднювача або розглянутої речовини було підготовлено довідковий документ з оцінкою ризиків для здоров'я людини від впливу конкретної хімічної речовини в питній воді. Проект документа про критерії здоров'я було подано до низки наукових установ та відібраних експертів для експертної оцінки. Проект документа також був оприлюднений для коментарів. Коментарі були ретельно розглянуті відповідно до необхідності, беручи до уваги процеси, викладені в Політиці та процедурах, що використовуються для оновлення Рекомендацій ВООЗ щодо якості питної води (http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/70050//WHO_HSE_WSH_09.05_eng.pdf) і Посібник ВООЗ для розробки настанов (http://www.who.int/publications/guidelines/handbook_2nd_ed.pdf), а доопрацьований проект подано на остаточну оцінку на експертних консультаціях.

Під час підготовки довідкових документів та під час експертних консультацій уважно враховували інформацію, наявну в попередніх оцінках ризиків, проведених Міжнародною програмою з хімічної безпеки, у її монографіях та Коротких документах з міжнародної

хімічної оцінки, Міжнародного агентства досліджень з питань раку, Спільного засідання Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (ФАО)/ВООЗ із залишків пестицидів та Спільного комітету експертів ФАО/ВООЗ з харчових добавок (який оцінює забруднювачі, такі як свинець, кадмій, нітрати та нітрити, на додаток до харчових добавок).

Подальша актуальна інформація про GDWQ і процес їх розробки доступна на веб-сайті ВООЗ і в поточному виданні GDWQ.

7.1 Органолептичні властивості

Порогове значення смаку та запаху для діоксиду хлору у воді становить приблизно 0,4 мг/л [2]. За іншими даними лише 0,2 мг/л [3]. Хоча діоксид хлору може зменшити запах від деяких компонентів води, він может викликати сильний запах хлору в деяких помешканнях під час розповсюдження [4]. Розчинність діоксиду хлору у воді - і, отже, поріг сприйняття запаху - знижується зі зниженням тиску і підвищенням температури. Раптове випаровування діоксиду хлору з холодної води (<8-10 °C), що виділяється з крана, може призвести до появи запаху діоксиду хлору, і цей ефект можна посилити, якщо нагріти воду до 40 °C [5].

7.2 Основне використання.

Діоксид хлору використовується як дезінфікуючий засіб, а також для контролю запаху та смаку у воді та харчових продуктах. Дози для зменшення смаку та запаху або дезінфекції можуть бути в діапазоні 0,07-2 мг/л. Значення концентрації \times час (СТ) дезінфекції при 20 °C для 2 log і 4 log інактивації вірусів становить 2 і 12,5 відповідно; для *Giardia*, 10 і 15, відповідно [6]. Підкислений хлорит

натрію (ASC) також використовується в харчовій санітарії.

Діоксид хлору вибухонебезпечний під тиском і зазвичай виробляється на місці. У виробництві діоксиду хлору використовують хлорат і хлорит натрію. Хлорат натрію також використовують у виробництві паперу, барвників, сірників і вибухових речовин; для дублення та обробки шкіри; а також у гербіцидах і дефоліантах. Хлорит натрію використовується у виробництві паперу, текстилю та виробів із соломи, а також у виробництві восків, шелаків і лаків [2, 7, 8].

Діоксид хлору стійкий у чистій воді за відсутності відновників і ультрафіолету; однак у звичайній воді його диспропорціонування до хлориту та хлорату є функцією основності та каталізується іонами перехідних металів, таких як залізо та мідь [9]; іонами гіпоброміту та гіпохлориту [10, 11]. Діоксид хлору також відновлюється до хлориту та хлориду шляхом реакцій із загальними компонентами органічного вуглецю [9].

Хлорит присутній у стабільному стані в розчинах гіпохлориту і є проміжним між гіпохлоритом і хлоратом [12] і, зрештою, перхлоратом. Хлорит, хлорат і, зрештою, перхлорат-іони утворюються під час повільного розкладання розчинів гіпохлориту [13 – 15], особливо при високих температурах. Коли розчин старіє та доступна концентрація хлору зменшується, необхідно дозувати більше продукту, щоб досягти бажаної залишкової концентрації хлору, з подальшим збільшенням кількості хлорату, що додається до очищеної води. Розкладання твердого гіпохлориту кальцію відбувається набагато повільніше, і, отже, забруднення хлоратом є менш ймовірним. Однак, якщо розчини гіпохлориту кальцію готують і зберігають перед використанням, розкладання з утворенням хлорату також повільно відбуватиметься. Опубліковано прогнозу модель утворення хлорату та

перхлорату під час зберігання гіпохлориту [12].

7.3 Екологічна складова

Діоксид хлору стабільний у чистій воді в темряві, але він фотореактивний на сонячному світлі [16], утворюючи хлорат, хлорит і хлорид, особливо в лужних умовах [17]. Хлорат схильний до біологічного розкладання до хлориду в результаті відновних процесів у навколишньому середовищі. Таким чином, промислові викиди хлорату не представляють небезпеку для джерел питної води. Іони хлориту можуть вимиватися в ґрунтові води, однак окисно-відновні реакції можуть зменшити їх концентрацію [18].

7.4 Значимість для навколишнього середовища та вплив на людину

7.4.1 Повітря

Професійний вплив газоподібного діоксиду хлору може виникнути під час його генерування, у виробництві паперу та целюлози, під час завантаження водного розчину в барабани та під час його використання як стерилізаційного агента в лікарнях, як біоциду при обробці води та борошна. Під час виробництва та подальшого внутрішнього використання необхідний хороший контроль технологічного процесу через вибухову природу газу [19].

Межі професійного впливу діоксиду хлору в Сполучених Штатах Америки (США) становлять 0,1 частини на мільйон (ppm) ($0,3 \text{ мг/м}^3$) (середньозважене за часом) і 0,3 ppm ($0,9 \text{ мг/м}^3$) (короткочасний вплив) [20].

7.4.2 Вода.

Хлорит і хлорат потрапляють в питну воду як побічні продукти дезінфекції, коли для дезінфекції використовується, у тому числі діоксид хлору. Загальна доза діоксиду хлору може бути показником потенційної верхньої межі концентрації хлорату та хлориту. Припускають [21], що рівні хлориту зазвичай коливаються від 30 % до 70 % від дози діоксиду хлору, а рівні хлорату, як правило, нижчі, приблизно <20% дози. Коли діоксид хлору використовується як кінцевий дезінфікуючий засіб у типових дозах, кінцева концентрація хлориту зазвичай буде менше 0,2 мг/л, але може бути дещо вищою [22]. Хлорат також присутній у воді, яка пройшла дезінфекцію гіпохлоритом. Дослідження Правил збору інформації 1996 року щодо хлорату в дезінфікованій питній воді в США показало, що на водоочисних установках із використанням гіпохлориту середня концентрація хлорату становила 99 мкг/л, концентрація у 90 % складала 239 мкг/л, а максимальна 502 мкг/л [23]. Повідомлялося про концентрації хлорату вище 1 мг/л під час використання гіпохлориту [15], але це трапляється при зберіганні гіпохлориту в несприятливих умовах. На водоочисних установках із використанням діоксиду хлору середня концентрація хлорату становила 129 мкг/л, в 90 % 264 мкг/л, максимальна 691 мкг/л [23].

7.4.3 Харчові продукти.

Хлорит і хлорат можуть з'являтися в продуктах харчування в результаті використання діоксиду хлору, хлорату або хлориту натрію при переробці борошна, як знебарвлювача для каротиноїдів та інших природних пігментів (діоксид хлору), як відбілювача при виготовленні

харчового крохмалю (хлорит натрію), як непряма добавка до паперових і картонних виробів, що використовуються для пакування харчових продуктів (хлорит натрію) і як дефоліант, осушувач і фунгіцид у сільському господарстві (хлорат натрію) [24 – 26]. Їжа, приготована на воді, що містить хлорат, також може накопичувати хлорат [27].

Дані, оприлюднені на шістдесят восьмому засіданні Об'єднаної продовольчої та сільськогосподарської організації Об'єднаних Націй (ФАО)/Комітету експертів ВООЗ з харчових добавок (ЖЕСФА) [28], показали, що залишки хлориту та хлорату в більшості харчових продуктів, оброблених АСХ, з часом знизилися до рівнів, нижчих за межі виявлення (після обробки, промивання та періоду витримки). Дані про випадки, використані ЖЕСФА для розрахунку оцінки впливу в їжі, були такими: для м'яса та м'ясних продуктів 0,1 мг/кг як для хлориту, так і для хлорату; для морепродуктів і прісноводної риби 0,01 мг/кг для хлориту і 0,1 мг/кг для хлорату; для фруктів і овочів, 0,01 мг/кг для хлориту, крім листових овочів (0,23 мг/кг), і 0,01 мг/кг для хлорату.

7.5 Розрахунковий загальний вплив і відносний внесок питної води.

Якщо гіпохлорит або діоксид хлору використовується як дезінфікуючий засіб, очікується, що основний шлях впливу хлориту та хлорату на навколишнє середовище буде через питну воду. У деяких харчових продуктах можуть міститися сліди залишків у результаті використання харчовою промисловістю як дезінфікуючого засобу, а хлорат може потрапляти в їжу з питної води, яка використовується для приготування їжі [27].

Такі продукти, як рис, можуть бути непрямим харчовим джерелом хлорату з питної води. У дослідженні

Asami et al. [27], загальний внесок водопровідної води в загальне добове споживання коливався від 47% до 58% у середовищі з високим споживанням рису. Приготування харчових продуктів у воді, ймовірно, зменшує вплив, який може виникнути через сільськогосподарські залишки.

Програма Агентства з охорони навколишнього середовища США (USEPA) оцінила споживання хлорату з їжею на основі даних польових випробувань, однак дані моніторингу не були доступні для оцінки такого впливу [23]. Інші припущення використовувалися для значень обробки молока, м'яса та сільськогосподарських культур. USEPA [23] оцінює вплив на рівні 2,7 мкг/кг маси тіла на день для всіх груп населення, 4,5 мкг/кг для немовлят віком до 1 року та 8,4 мкг/кг для дітей віком від 1 до 2 років. Було зроблено висновок, що ризик від впливу лише через їжу був нижчим за рівень занепокоєння для населення в цілому та різних підгруп населення [23]. Порівняння 90 % концентрацій у питній воді за даними дослідження питної води за Правилами збору інформації USEPA з віковими оцінками харчового споживання для загальної популяції показує, що розраховане споживання становить менше 20% від споживання їжі плюс вплив води, за винятком групи віком від 1 до 2 років [29].

Глобальний середній вплив їжі, обробленої ASC, становить 0,2-0,7 мкг/кг маси тіла на день для хлориту та 0,1-0,6 мкг/кг для хлорату, тоді як національні оцінки для країн Європейського Союзу від середнього до 95% у загальній популяції становили 0,9-3 мкг/кг маси тіла на день для хлориту та 0,3-0,6 мкг/кг маси тіла на день для хлорату. Зазначено, що оцінки були дуже консервативними та базувалися на найгірших припущеннях, оскільки передбачалося, що всі оброблені продукти споживатимуться щодня протягом усього життя, і що всі спожиті оброблені продукти містять максимальні залишкові

рівні хлориту та хлорату [28].

7.6 Токсикологічне резюме

7.6.1 Діоксид хлору

7.6.1.1 Кінетика і метаболізм у лабораторних тварин і людини

Діоксид хлору хімічно реактивний при попаданні в організм. Однак, після впливу жоден орган не концентрує вибірково побічні продукти [30].

Після перорального прийому мавпами діоксид хлору швидко перетворювався на іон хлориду і, меншою мірою, на хлорит і хлорат [31]. У щурів екскреція хлориду та, меншою мірою, хлорит-іону відбувається переважно через сечу, менші кількості виділяються з фекаліями [32]. При типових низьких рівнях питної води діоксид хлору розкладається шляхом окислювально-відновних реакцій зі слиною та вмістом шлунка [33].

7.6.1.2 Вплив на лабораторних тварин і тест-системи in vitro

Короточасний і тривалий вплив.

Питну воду, що містить діоксид хлору в концентрації 0, 10 або 100 мг/л (еквівалентно приблизно 0, 1,5 і 15 мг/кг маси тіла на день) вводили мишам (10 на дозу) протягом 30 днів без видимого впливу на параметри крові. Рівень без побічних ефектів (NOAEL) для цього дослідження становив 15 мг/кг маси тіла на день [34]. Подібні негативні результати були отримані в 60-денних і 12-тижневих дослідженнях з африканськими зеленими мавпами [31, 35]. У 90-денному дослідженні на щурах Sprague-Dawley при концентраціях у питній воді від 0 до 200 мг/л зміни ферментів свідчать про токсичний вплив на печінку;

основним ефектом була гістопатологія раковин носа в результаті вдихання газу [36]. Хоча діоксид хлору розчиняється у воді, він є газом при кімнатній температурі, тому можуть виникнути труднощі з інтерпретацією результатів токсичності.

У 2-річному дослідженні на щурах при концентраціях у питній воді до 100 мг/л NOAEL становив 10 мг/л (1,3 мг/кг маси тіла на день). Не було жодної кореляції між діоксидом хлору і гістопатологічними результатами, не спостерігалось підвищення частоти пухлин [37].

Канцерогенність і мутагенність

У 2-річному дослідженні питної води на щурах збільшення частоти пухлин не спостерігалось [37].

Діоксид хлору був мутагенним для штаму *Salmonella typhimurium* TA100 без метаболічної активації [38]. У мишей-самців після введення діоксиду хлору через зонд не спостерігалось жодних аномалій сперми. Ні в мікроядерному тесті, ні в цитогенетичному дослідженні клітин кісткового мозку миші не було виявлено хромосомних аномалій [39].

У цитогенетичному дослідженні *in vitro* з клітинами яєчників китайського хом'яка спостерігалась активність без метаболічної активації при 60 пг/мл і відсутність мітотичних клітин при 30 пг/мл. При 2,5-15 пг/мл спостерігалось залежне від дози статистично значуще збільшення кількості метафаз із хромосомними аберациями. При метаболічній активації клітинна токсичність і відсутність мітотичних клітин спостерігалися при 75 пг/мл. Статистично значуще збільшення кількості метафаз з хромосомними аберациями було відзначено при 50 пг/мл [40].

В аналізі прямої мутації мишачої лімфоми (з використанням L5178Y ТК+/-) помітна токсичність при 37

пг/мл і дозозалежне збільшення частоти мутантів спостерігалися без метаболічної активації. При метаболічній активації помітна токсичність спостерігалася при 65 пг/мл, а також спостерігалася залежне від дози збільшення частоти мутантів [41].

7.6.1.3 Репродуктивна токсичність і токсичність для розвитку

У дослідженні [42] діоксид хлору через зонд вводили щурам лінії Лонг-Еванс у дозі 0-10 мг/кг маси тіла на день. В узагальненні [19] не повідомлено про будь-які порушення репродуктивної функції або вплив на розвиток. У групах самок щурів Sprague-Dawley, які зазнали впливу діоксиду хлору в питній воді в концентраціях від 0 до 100 мг/л, спостерігалася значне зниження рівня тироксину та підвищення рівня трийодтироніну в сироватці крові при 100 мг/л (14 мг/кг маси тіла на день). NOAEL для нейроповедінкової дослідницької та локомоторної діяльності становив 20 мг/л (3 мг/кг маси тіла на день) [43]. Інше дослідження нейротоксичності розвитку у щурят, яким перорально вводили діоксид хлору шляхом пероральної інтубації в дозі 14 мг/кг маси тіла на день, не виявило жодних змін у тканинах мозку [44]. Групи самок щурів Sprague-Dawley, які отримували діоксид хлору в дозі 0-7 мг/кг маси тіла на день протягом 10 тижнів до спарювання, не показали жодних клінічних ознак токсичності та смертності, пов'язаної з впливом, серед самок, і не було виявлено аномалії у новонароджених щурят [45].

7.6.2 Хлорит і хлорат

7.6.2.1 Кінетика і метаболізм у лабораторних тварин і людини

Хлорит і хлорат швидко всмоктуються в плазму і

розподіляються по всьому організму, при цьому найвищі концентрації знаходяться в плазмі. При типових низьких рівнях питної води хлорит розкладається за допомогою окислювально-відновних реакцій зі слиною та вмістом шлунка. Швидкість відновлення хлорату повільніша, ніж у хлориту, на що вказує вимірний двофазний період напіврозпаду у щурів, що становить 6 і 36,7 годин відповідно [33].

Хлорит і хлорат виводяться в основному з сечею, менша кількість — з фекаліями. Більша частина має форму хлориду з меншою кількістю хлорату; хлорит виявляється рідко [32, 46]. Abdel-Rahman, Couri & Jones [47] і Abdel-Rahman, Couri & Bull (33) прийшли до висновку, що коли хлорит і хлорат потрапляють в організм, вони швидко розкладаються в організмі до хлориду і, отже, не вважаються токсикологічними проблемами внаслідок хронічного впливу при споживанні питної води.

7.6.2.2 Вплив на лабораторних тварин і тест-системи in vitro [28].

Гострий, короткочасний і тривалий вплив ASC і хлориту виявив помірну гостру токсичність, але для хлорату доступні лише обмежені дані про гостру токсичність. Дослідження хлориту натрію показали, що найбільш послідовним є окислювальний стрес, пов'язаний зі змінами в еритроцитах. Це спостереження також було підтверджено низкою біохімічних досліджень, проведених in vitro. Деякі дослідження показали, що ефект може бути пов'язаний зі зниженням рівня глутатіону в сироватці крові, таким чином знижуючи здатність організму захищати еритроцити від впливу хлориту натрію. Інші дослідження показали, що хлорит натрію може пошкоджувати мембрану еритроцитів. Для впливу на еритроцити найнижчий рівень побічних ефектів (LOAEL) 19 мг/кг маси тіла на день хлориту був

отриманий у 13-тижневому дослідженні на щурах, NOAEL хлорит становив 7,4 мг/ кг маси тіла на день. Дослідження хлорату натрію показали певний вплив на гематологічні параметри та на збільшення маси тіла.

Хоча повідомлялося також про вплив хлорату натрію на еритроцити, зміни в гістології щитовидної залози (виснаження колоїду, гіпертрофія, частота та тяжкість гіперплазії) і гормонів щитовидної залози були найбільш чутливими ефектами, які спостерігалися у щурів під впливом хлорату натрію з питною водою протягом 21 або 90 днів. Самці щурів були більш чутливими, ніж самки, як це зазвичай спостерігається з речовинами, які впливають на функцію щитовидної залози. В одному з двох доступних 90-денних досліджень гіпертрофія щитовидної залози та зменшення кількості колоїду спостерігалися у щурів-самців, які отримували хлорат натрію в концентрації 1 мг/л у питній воді у вигляді хлорату (що еквівалентно приблизно 0,1 мг/кг маси тіла на день) і вище. Загалом ефекти, включаючи частоту та тяжкість гіперплазії фолікулярних клітин, залежали від дози та спостерігалися частіше при дозах хлорату 75 мг/кг маси тіла на день і вище.

Канцерогенність і мутагенність

Після низки довгострокових досліджень відповідно до поточних стандартів хлорит натрію не визнано канцерогенним. У 1991 році Міжнародне агентство з дослідження раку дійшло висновку, що хлорит натрію не можна класифікувати щодо канцерогенності для людини. Хлорит натрію дав позитивні результати в деяких, але не у всіх, аналізах генотоксичності *in vitro* та в одному з двох доступних *in vivo* аналізів мікроядра миші, що включали внутрішньоочеревинне введення. Негативні результати були отримані в кількох аналізах *in vivo* для індукції мікроядер кісткового мозку, хромосомних аберацій і аномалій голівки сперматозоїдів, включаючи пероральне введення хлориту

натрію мишам.

Хлорат натрію був перевірений на канцерогенність у щурів і мишей в рамках Національної токсикологічної програми США. Немає жодних доказів канцерогенної активності у самців мишей B6C3F1 та є сумнівні докази у самок мишей, заснованих на незначному підвищенні частоти новоутворень підшлункової залози. Хлорат натрію дав позитивні результати в деяких аналізах *in vitro*, але не для індукції мікроядер кісткового мозку або хромосомних аберацій після перорального введення мишам. Існують певні докази канцерогенної активності у самців і самок щурів F344/N на основі підвищеної частоти новоутворень щитовидної залози. Захворюваність на фолікулярну гіпертрофію щитовидної залози була підвищена порівняно з контрольними групами при дозах, нижчих за ті, що призводять до збільшення випадків пухлини, і була значно вищою, ніж контрольна захворюваність у самців щурів при всіх досліджуваних дозах.

Таким чином, найнижча доза хлорату, еквівалентна приблизно 5 мг/кг маси тіла на день, була LOAEL. Оскільки NOAEL не було визначено в дослідженні, JECFA застосував підхід еталонної дози (BMD) для отримання відправної точки на кривій доза-відповідь. Для моделювання даних гіпертрофії фолікулярних клітин щитовидної залози щурів використовували програмне забезпечення USEPA BMD версії 1.4.1. Розраховані значення BMD хлорату для 10% збільшення гіпертрофії фолікулярних клітин щитовидної залози у самців щурів (BMD10) становили від 1,9 до 5,9 мг/кг маси тіла на день. Значення нижньої 95% довірчої межі для BMD10 (BMDL10) хлорату становили від 1,1 до 4,4 мг/кг маси тіла на день. Для подальшої оцінки хлорату JECFA використовував найнижчий BMDL10 хлорату 1,1 мг/кг маси тіла на день, який був отриманий на основі моделі, що найкраще відповідає даним. Для самок щурів

значення BMD10 коливалися від 4,7 до 12,6 мг/кг маси тіла на день, а значення BMDL10 - від 3,0 до 6,4 мг/кг маси тіла на день.

7.6.2.3 Репродуктивна токсичність і токсичність для розвитку

Дослідження репродуктивної токсичності не показали негативного впливу ASC або хлориту натрію на фертильність. Проведено багатопокілінне дослідження нейротоксичності репродукції та розвитку, в якому хлорит натрію вводили щурам у питній воді в концентрації 35, 70 або 300 мг/л. Опублікована інформація показала, що найвища досліджена доза призвела до впливу на масу тіла обох статей батьківського покоління та низку ефектів у нащадків, включаючи зниження маси тіла, зміни гематологічних параметрів та зменшення максимальної амплітуди реакції злякання в день після народження, але не на 60-й день постнатального періоду. Про невелике, але статистично значуще зниження амплітуди максимальної реакції злякання також повідомлялося при середній дозі на 24-й день постнатального періоду. JECFA вважав, що це спостереження можна віднести до порушення звикання у контрольних тварин. Інші ефекти, які спостерігалися у нащадків групи високих доз (тобто зниження абсолютної маси мозку та незначна затримка досягнення статевої зрілості), можуть бути пов'язані зі зменшенням маси тіла. Автори [48] дійшли висновку, що NOAEL для хлориту натрію становив 70 мг/л (8 мг/кг маси тіла на день для самців і 10 мг/кг маси тіла на день для самок). Однак, JECFA дійшов висновку (на основі даних, що містяться лише в неопублікованому оригінальному звіті про дослідження) про зниження абсолютної та відносної ваги печінки у F0 самок і F1 самців і самок у групі високої дози, а також у F0 самок і F1 самців у групі середньої дози. Це за умови, що

низька доза хлориту у цьому дослідженні, яка еквівалентна 3 мг/кг маси тіла на день, була NOAEL.

Вживання хлорату натрію вагітними щурами не призвело до впливу на організм матері чи розвитку при найвищій випробуваній дозі, 1000 мг/кг маси тіла на день. Кінцеві точки розвитку нервової системи в цій роботі не вивчалися і дослідження на кількох поколіннях не проводились. У дослідженні, під час якого самки щурів піддавалися впливу хлориту або хлорату в концентрації 1 або 10 мг/л у питній воді протягом 10 тижнів, встановлено відсутність в ембріонів, взятих на 20-й день вагітності, зовнішніх, вісцеральних або скелетних вад розвитку [45, 49].

7.6.3 Інші дослідження.

Інші дослідження *in vivo* щодо нефротоксичності, імунної функції та якості сперми показали, що такі ефекти є безпечними.

7.6.4 Вплив на людину

Дослідження за участю здорових дорослих чоловіків-добровольців, які тривали до 12 тижнів, не показали чіткого впливу на аналізи крові, сечі або фізикальне обстеження при дозах хлориту натрію та хлорату натрію, які оцінюються в районі 0,036 мг/кг маси тіла на день. Автори дійшли висновку, що відсутність шкідливих фізіологічних реакцій у межах дослідження продемонструвала відносну безпеку перорального прийому діоксиду хлору, хлорату та хлориту [50-54].

7.6.5 Механізм дії на щитовидну залозу

На підставі негативних даних про генотоксичність *in vivo* та характеру гістопатологічних спостережень, ЖЕСФА дійшов висновку, що хлорат натрію може індукувати пухлини щитовидної залози через негенотоксичний механізм дії. Цей спосіб дії, ймовірно, опосередкований зниженням рівня тиреоїдних гормонів у сироватці крові, що призводить до збільшення вивільнення тиреотропного гормону та подальшої стимуляції проліферації клітин щитовидної залози та росту щитовидної залози, що може призвести до пухлин щитовидної залози у гризунів.

На додаток до канцерогенезу щитовидної залози, цей спосіб дії викликає занепокоєння щодо можливих наслідків для розвитку нервової системи, оскільки статус гормонів щитовидної залози має вирішальне значення для нормального розвитку мозку.

7.7 Практичні аспекти

Методи визначення діоксиду хлору, хлориту та хлорату у воді узагальнено у роботі [22]; подробиці аналітичних процедур можна знайти в основних посиланнях. Межі виявлення для цих методів зазвичай нижче 0,1 мг/л.

7.8 Методи обробки та контролю.

Там, де утворення хлориту викликає занепокоєння, рекомендується контролювати процеси обробки, щоб зменшити потребу в дезінфікуючих засобах, і контролювати процеси дезінфекції, щоб зменшити дози діоксиду хлору. Якщо діоксид хлору та хлорит-іон не видалити перед постхлорною дезінфекцією, вони вступатимуть у реакцію з

вільним хлором, утворюючи хлорат-іон. Хлорат-іон є стійким і його важко видалити [6, 55].

Концентрацію діоксиду хлору можна ефективно знизити до нуля (<0,1 мг/л) шляхом відновлення. Однак, це нормальна практика подавати воду із залишковим вмістом діоксиду хлору в кількості десятих міліграма на літр, щоб забезпечити певний захист від повторного росту мікробів під час розподілу. Присутність хлорит-іонів нижче 0,7 мг/л може пригнічувати нітрифікацію в системах розподілу [56].

Існує кілька доступних варіантів обробки для зниження концентрації хлорит-іонів у питній воді в муніципальному масштабі. Вони включають гранульоване активоване вугілля [57], відновники сірки, такі як сульфід, метабісульфід і тіосульфат [58] і двовалентне залізо (Fe^{2+}), а також аніонний обмін [59-61]. Крім того, точна робота («налаштування»), належне технічне обслуговування та технологія генерування, що використовується в генераторі діоксиду хлору, мають великий вплив на ефективність виробництва діоксиду хлору та швидкість утворення хлориту та інших небажаних побічних продуктів [62].

Утворення хлорату є проблемою для розчинів гіпохлориту, які зберігаються при високих температурах протягом тривалого періоду часу. Це стосується його наявності в покупних розчинах гіпохлориту, які не є свіжими, а також у розчинах гіпохлориту, що зберігаються на місці. Швидкість утворення хлорату є функцією температури, рН і концентрації гіпохлориту [12, 15, 63, 64]. Забруднення перехідними металами, такими як залізо, мідь або нікель, може каталізувати перетворення. Найкращим підходом до контролю було б придбати свіжі розчини гіпохлориту відповідної якості, зберігати їх у прохолодному місці та подалі від прямих сонячних променів і використати гіпохлорит якнайшвидше після покупки (наприклад, протягом місяця, якщо це можливо). Придбані розчини

гіпохлориту зазвичай містять 12-15% гіпохлориту. Також можна обережно розбавити розчин, щоб уповільнити швидкість перетворення в хлорат. Нові розчини гіпохлориту не слід додавати в контейнери, що містять старі розчини гіпохлориту, оскільки це прискорить утворення хлорату. Зменшення концентрації хлору в розчині гіпохлориту призведе до дозування більшої кількості гіпохлориту, щоб підтримувати цілі дезінфекції. Таким чином, збільшення дози гіпохлориту може призвести до підвищення концентрації хлориту та хлорату в очищеній воді [65].

В даний час не існує легкодоступних і недорогих засобів для видалення іонів хлорату після їх утворення в питній воді. Аніонний обмін і зворотний осмос як можливі технології видалення хлорату [66] є вартісними методами. Гранульоване активоване вугілля зазвичай неефективне, оскільки хлорат оборотно адсорбується на гранульованому вугіллі [67].

До 35% концентрації хлорату, виявленої в системі розподілу, можна віднести до типу та продуктивності (налаштування) генератора діоксиду хлору. Якщо хлорит-іон присутній у воді і не видаляється, він реагуватиме з будь-яким внесеним вільним хлором, утворюючи іони хлорату та хлориду. Щоб контролювати утворення стійких побічних продуктів дезінфекції, важливо звести до мінімуму утворення хлорат-іонів у процесі генерування діоксиду хлору та видалити хлорит-іони перед додаванням хлору [55].

7.9 Попередні рекомендаційні значення

ЖЕСФА [28] дійшов висновку, що наявних токсикологічних даних достатньо для оцінки безпеки АСС шляхом встановлення прийнятних добових норм споживання (ADI) хлориту та хлорату.

7.9.1 Діоксид хлору

Будь-який діоксид хлору, що залишився у крані споживача, після проковтування перетворюється на хлорит і хлорид. Отже, нормативне значення для діоксиду хлору не встановлено. Попередні нормативні значення для хлориту та хлорату (див. нижче) належним чином захищають від потенційної токсичності діоксиду хлору. Поріг смаку і запаху для діоксиду хлору становить приблизно 0,2-0,4 мг/л.

7.9.2 Хлорит

Для хлориту JECFA встановив ADI 0-0,03 мг/кг маси тіла на основі NOAEL 3 мг/кг маси тіла на день для зниження маси печінки F0 самок і F1 самців і самок у дослідженні репродуктивної токсичності двох поколінь у щурів (NOAEL визначено з неопублікованих даних на підтримку дослідження /48/) за умови значення коефіцієнту безпеки 100 для врахування міжвидової та внутрішньовидової мінливості. Цей ADI підтверджується результатами досліджень на людях-добровольцях, які не показали побічних ефектів при такому споживанні [50-54].

Використовуючи верхню межу ADI 30 мкг/кг маси тіла, типову масу тіла людини 60 кг, припущення, що питна вода становить 80% від загального впливу, і типове споживання 2 л води на день, попередній орієнтовне значення розраховується як 0,7 мг/л (округлена цифра). Це рекомендоване значення позначається як тимчасове, оскільки використання діоксиду хлору як дезінфікуючого засобу може призвести до перевищення нормативного значення хлориту, а труднощі з дотриманням рекомендованого значення ніколи не повинні бути причиною для компромісу з адекватною дезінфекцією.

7.9.3 Хлорат

Для хлорату JECFA дійшов висновку, що найбільш чутливими ефектами були зміни щитовидної залози самців щурів. Щури вважаються дуже чутливими (більше, ніж люди) до дії агентів, які порушують гомеостаз тиреоїдних гормонів. JECFA вважає, що люди, швидше за все, менш чутливі до цих ефектів, ніж щури, і що фактор безпеки для міжвидової варіації не потрібен. Однак JECFA відзначив недоліки в базі даних, особливо щодо дослідження можливих впливів на розвиток нервової системи. Це викликає занепокоєння, пов'язане зі зниженим транспортом йоду до щитовидної залози у вагітних жінок, які також мають серйозний дефіцит йоду. Численні інші аніони, включаючи харчові перхлорат, нітрат, тіоціанат і бромід, мають подібні механізми, і курці мають найбільше занепокоєння через високий рівень ціаніду, який перетворюється на тіоціанат *in vivo* [68, 69]. Тому JECFA встановив ADI 0-0,01 мг/кг маси тіла для хлорату на основі BMDL10 1,1 мг/кг маси тіла на день для непухлинної дії на щитовидну залозу самців щурів у дослідженні канцерогенності [70] за умови коефіцієнту надійності 10 для врахування внутрішньовидової мінливості та додаткового коефіцієнту 10 для врахування недоліків у базі даних. Обґрунтування вибору десятикратного коефіцієнта невизначеності (на відміну, наприклад, від трикратного коефіцієнта невизначеності) не було додатково визначено JECFA. Використовуючи верхню межу неокругленого ADI 11 мкг/кг маси тіла, типову масу тіла людини 60 кг, припущення, що питна вода становить 80% (граничне значення за замовчуванням на основі питної води як основного джерела впливу) загального впливу та типового споживання 2 л води на день можна розрахувати значення для здоров'я 0,3 мг/л (округлене число). Як зазначено вище,

концентрація хлорату, що виникає внаслідок використання гіпохлориту натрію, як правило, нижча за медичне значення, хоча були відзначені вищі концентрації [15]. Крім того, концентрація хлорату, що виникає в результаті використання гіпохлориту як дезінфікуючого засобу, сильно залежить від умов процесу, і контроль концентрації хлорату повинен спиратися на запобігання його утворенню. Контроль умов зберігання вважається найскладнішим у невеликих джерелах води з обмеженими ресурсами, тому ймовірність перевищення значення для здоров'я також є більшою за цих обставин.

З огляду на наведені вище міркування, попереднє тимчасове орієнтовне значення 0,7 мг/л зберігається. Рекомендоване значення визначено як тимчасове, оскільки використання витриманого гіпохлориту або діоксиду хлору як дезінфікуючих засобів може призвести до перевищення рекомендованого значення хлорату, а труднощі з дотриманням рекомендованого значення ніколи не повинні бути причиною для компромісу з належною дезінфекцією.

Література

1. Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/FWC/WSH/16.49. World Health Organization 2016. 24 с. URL: <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chlorine-dioxide-chlorite-chlorate-background-document.pdf>
2. National Academy of Sciences (1987). Drinking water and health. Vol. 7. Washington (DC): National Academy Press.
3. Roche P, Benanou D (2007). Impact of chlorination on the formation of odour compounds and their precursors

- in treatment of drinking water. Techneau, February (<http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D5.3.8.pdf>, accessed 19 September 2014).
4. Dietrich AM, Hoehn R (1991). Taste and odor problems associated with chlorine dioxide (#405). Denver (CO): American Water Works Services Company, AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
 5. Suffet IH, Mallevalle J, Kawczynski E (1995). Advances in taste-and-odor treatment and control. Denver (CO): American Water Works Association.
 6. USEPA (1999a). Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, Office of Water, April (EPA 815-R-99-014).
 7. Budavari S, O'Neill M, Smith A, editors (1989). The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals, 11th edition. Rahway (NJ): Merck.
 8. Meister R, editor (1989). Farm chemicals handbook. Willoughby (OH): Meister Publishing Co.
 9. Lee YJ, Kim HT, Lee UG (2004). Formation of chlorite and chlorate from chlorine dioxide with Han River water. Korean J Chem Eng. 21(3):647—53.
 10. Gates D (1998). The chlorine dioxide handbook. Denver (CO): American Water Works Association (Water Disinfection Series).
 11. Wang L, Margerum D (2002). Hypohalite ion catalysis of the disproportionation of chlorine dioxide. Inorg Chem. 41(23):6099-6105.
 12. AWWA (2009) Hypochlorite - an assessment of factors that influence the formation of perchlorate and other contaminants. Denver (CO): American Water Works Association (<http://www.awwa.org/Portals/0/files/>

- legreg/documents/HypochloriteAssess.pdf, accessed 14 January 2015).
13. Adam LC, Fabian I, Suzuki K, Gordon G (1992). Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region. *Inorg Chem.* 31:3534-41.
 14. Hutchison J, Mole N, Fielding M (1994). Bromate and chlorate in water: the role of hypochlorite. In: *Proceedings of the First International Research Symposium on Water Treatment By-products*. Organized by Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux (GRUTTEE), Poitiers, 29-30 September.
 15. Stanford BD, Pisarenko AN, Snyder SA, Gordon G (2011). Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: guidelines for utilities. *J Am Water Works Assoc.* 103:1-13.
 16. Lenntech (2011). Disinfectants: chlorine dioxide. Delft: Lenntech BV (<http://www.lenntech.com/processes/disinfection/chemical/disinfectants-chlorine-dioxide.htm>, accessed 19 September 2014).
 17. Cotton FA, Wilkinson G (1962). *Advanced organic chemistry*. Interscience Publishers.
 18. ATSDR (2004). Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/TP.asp?id=582&tid=108>, accessed 21 September 2014).
 19. IPCS (2002) Chlorine dioxide (gas). Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment Document 37; <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad37.htm>, accessed 9 February 2015).
 20. NIOSH, OSHA (1978). Occupational health guideline

- for chlorine dioxide. Atlanta (GA): United States Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health; and Washington (DC): United States Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0116.pdf>, accessed 31 March 2016).
21. Gates D, Ziglio G, Ozekin K (2009). State of the science of chlorine dioxide in drinking water. Denver (CO): Water Research Foundation.
 22. Health Canada (2008). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document — Chlorite and chlorate. Ottawa: Health Canada, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Water Quality and Health Bureau (http://hcs-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hcs-sesc/pdf/pubs/water-eau/chlorite-chlorate/chlorite-chlorate-eng.pdf, accessed 5 June 2015).
 23. USEPA (2006). Reregistration eligibility decision for inorganic chlorates. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (EPA 738-R-06-014).
 24. USEPA (1983). Sodium chlorate: exemption from the requirement of a tolerance. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency. Fed Regist. 48:19028.
 25. USFDA (1990). Food and drugs. Vol. 21, Parts 170-179.
 26. CMA (1989). A review of the uses, chemistry and health effects of chlorine dioxide and the chlorite ion. Washington (DC): Chemical Manufacturers Association.
 27. Asami M, Yoshida N, Kosaka K, Ohno K, Matsui Y (2013). Contribution of tap water to chlorate and perchlorate intake: a market basket study. *Sci Total Environ.* 463-4:199-208.

28. WHO (2008). Acidified sodium chlorite. In: Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Prepared by the sixty-eighth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Geneva: World Health Organization; 3-54 (Food Additives Series, No. 59; http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/43823/1/9789241660594_eng.pdf, accessed 26 September 2014).
29. USEPA (2011). Chapter 3: Ingestion of water and other select liquids. In: Exposure factors handbook. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency (http://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=526163, accessed 28 March 2016).
30. Abdel-Rahman MS (1985). Pharmacokinetics of chlorine obtained from chlorine dioxide, chlorine, chloramine and chloride. In: Jolley RL et al., editors. Water chlorination: environmental impact and health effects. Vol. 5. Chelsea (MI): Lewis Publishers; 281-93.
31. Bercz JP, Jones L, Garner L, Murray D, Ludwig DA, Boston J (1982) Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the nonhuman primate. *Environ Health Perspect.* 46:47-55.
32. Abdel-Rahman MS, Couri D, Bull RJ (1982). Metabolism and pharmacokinetics of alternate drinking water disinfectants. *Environ Health Perspect.* 46:19-23.
33. Abdel-Rahman MS, Couri D, Bull RJ (1984). Kinetics of chlorite and chlorate in the rat. *J Am Coll Toxicol.* 3(4):261-7.
34. Moore GS, Calabrese EJ (1982). Toxicological effects of chlorite in the mouse. *Environ Health Perspect.* 46:317.
35. Harrington R, Shertzer H, Bercz P (1986). Effects of chlorine dioxide on thyroid function in the African green

- monkey and the rat. *J Toxicol Environ Health*. 19:235-42 [cited in IPCS, 2002].
36. Daniel FB, Condie LW, Robinson M (1990). Comparative subchronic toxicity studies of 3 disinfectants. *J Am Water Works Assoc*. 3:61-9.
 37. Haag HB (1949). The effect on rats of chronic administration of sodium chlorite and chlorine dioxide in the drinking water. Report to the Mathieson Alkali Works from the Medical College of Virginia.
 38. Ishidate M Jr et al. (1984). Primary mutagenicity screening of food additives currently used in Japan. *Food Chem Toxicol*. 22:623-36.
 39. Meier J, Bull R, Stober J, Cimino M (1985). Evaluation of chemicals used for drinking water disinfection for production of chromosomal damage and sperm-head abnormalities in mice. *Environ Mutagen*. 7:201-11.
 40. Ivett J, Myhr B (1986). Mutagenicity evaluation of chlorine dioxide in an in vitro cytogenetic assay. Kensington (MD): Litton Bionetics Inc. (Report No. 20990).
 41. Cifone M, Myhr B (1986). Mutagenicity evaluation of chlorine dioxide in the mouse lymphoma forward mutation assay. Kensington (MD): Litton Bionetics Inc. (Report No. 20989).
 42. Carlton B, Basaran A, Mezza L, George E, Smith M (1991). Reproductive effects in Long-Evans rats exposed to chlorine dioxide. *Environ Res*. 56:170-7.
 43. Orme J, Taylor D, Laurie R, Bull R (1985). Effects of chlorine dioxide on thyroid function in neonatal rats. *J Toxicol Environ Health*. 15:315-22.
 44. Toth G, Long R, Mills T, Smith M (1990). Effects of chlorine dioxide on the developing rat brain. *J Toxicol Environ Health*. 31:29-44.
 45. Suh DU, Abdel-Rahman MS, Bull RJ (1983). Effect of

- chlorine dioxide and its metabolites in drinking water on fetal development in rats. *J Appl Toxicol.* 3(2):75-9.
46. Hakk H, Smith DJ, Shappell NW (2007). Tissue residues, metabolism, and excretion of radiolabeled sodium chlorate (Na[³⁶Cl]Os) in rats. *J Agric Food Chem.* 55(5):2034-42.
 47. Abdel-Rahman MS, Couri D, Jones JD (1980). Chlorine dioxide metabolism in rat. *J Environ Pathol Toxicol.* 3:421-30 [cited in Health Canada, 2008].
 48. Gill MW, Swanson MS, Murphy SR, Bailey GP (2000). Two-generation reproduction and developmental neurotoxicity study with sodium chlorite in the rat. *J Appl Toxicol.* 20:291-303 [cited in WHO, 2008].
 49. Suh DU, Abdel-Rahman MS, Bull RJ (1984). Biochemical interactions of chlorine and its metabolites in rats. *Arch Environ Contam Toxicol.* 13:163-9.
 50. Lubbers JR, Bianchine JR (1984). Effects of the acute rising dose administration of chlorine dioxide, chlorate and chlorite to normal healthy adult male volunteers. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 5:215-28 [cited in WHO, 2008].
 51. Lubbers JR, Chauhan S, Bianchine JR (1981). Controlled clinical evaluations of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Fundam Appl Toxicol.* 1:334-8 [cited in WHO, 2008].
 52. Lubbers JR, Chauhan S, Bianchine JR (1982). Controlled clinical evaluations of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Environ Health Perspect.* 46:57-62 [cited in WHO, 2008].
 53. Lubbers JR, Chauhan S, Miller JK, Bianchine JR (1984a). The effects of chronic administration of chlorine dioxide, chlorite and chlorate to normal healthy adult male volunteers. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 5:22938 [cited in WHO, 2008].

54. Lubbers JR, Chauhan S, Miller JK, Bianchine JR (1984b). The effects of chronic administration of chlorite to glucose-6-phosphate dehydrogenase deficient healthy adult male volunteers. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 5:239-42 [cited in WHO, 2008].
55. Gallagher DL, Hoehn RC, Dietrich AM (1994). Sources, occurrence, and control of chlorine dioxide by-product residuals in drinking water. Denver (CO): American Water Works Association Research Foundation.
56. McGuire MJ, Wu X, Blute NK, Askenaizer D, Qin G (2009). Prevention of nitrification using chlorite ion. Results of a demonstration project in Glendale, Calif. *J Am Water Works Assoc.* 101:1047.
57. Dixon K, Lee RG (1991). The effect of sulfur-based reducing agents and GAC filtration on chlorine dioxide byproducts. *J Am Water Works Assoc.* 83:48-55.
58. Griese MH, Hauser K, Berkemeier M, Gordon G (1991). Using reducing agents to eliminate chlorine dioxide and chlorite ion residuals in drinking water. *J Am Water Works Assoc.* 83:56-61.
59. Griese MH, Kaczur JJ, Gordon G (1992). Combining methods for the reduction of oxychlorine residuals in drinking water. *J Am Water Works Assoc.* 84:69-77.
60. Hurst GH, Knocke WR (1997). Evaluating ferrous iron for chlorite ion removal. *J Am Water Works Assoc.* 89:98-105.
61. Iatrou A, Knocke WR (1992). Removing chlorite by the addition of ferrous iron. *J Am Water Works Assoc.* 84:63-8.
62. Gordon G (2001). Is all chlorine dioxide created equal? *J Am Water Works Assoc.* 93:163-73.
63. Gordon G, Adam LC, Bubnis BP (1995). Minimizing chlorate ion formation in drinking water when hypochlorite ion is the chlorinating agent. *J Am Water*

- Works Assoc. 87:97.
64. Gordon G et al. (1997). Predicting liquid bleach decomposition. *J Am Water Works Assoc.* 89:142.
 65. Bouland S, Duguet J-P, Montiel A (2005). Evaluation of bromate ions level introduced by sodium hypochlorite during post-disinfection of drinking water. *Environ Technol.* 25:121-5.
 66. Alfredo K, Stanford B, Roberson JA, Eaton A (2015). Chlorate challenges for water systems. *J Am Water Works Assoc.* 107(4):E187-96 (http://water.columbia.edu/files/2015/06/JAWWA_Apri12015_Chlorate_alfredo_pr.pdf, accessed 12 November 2015).
 67. Gonce N, Voudrias EA (1994). Removal of chlorite and chlorate ions from water using granular activated carbon. *Water Res.* 28(5):1059-69.
 68. Tarone RE, Lipworth L, McLaughlin JK (2010). The epidemiology of environmental perchlorate exposure and thyroid function: a comprehensive review. *J Occup Environ Med.* 52(6):653-60.
 69. Tonacchera M et al. (2004). Relative potencies and additivity of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide on inhibition of radioactive iodide uptake by human sodium iodide symporter. *Thyroid.* 14:1012-9.
 70. NTP (2005). NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of sodium chlorate (CAS No. 7775-09-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). Research Triangle Park (MD): United States Department of Health and Human Services, National Institutes of Health, National Toxicology Program (NTP TR 517; http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt_rpts/tr517.pdf) [cited in WHO, 2008].

РОЗДІЛ 8 ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ДІОКСИДУ ХЛОРУ

8.1 Формування побічних продуктів дезінфекції у воді, обробленій діоксидом хлору

У дослідженні [1] вивчали ефективність дезінфекції діоксидом хлору (ClO_2), утворення побічних продуктів дезінфекції (DBP) і умови експлуатації.

8.1.1 Ефективність дезінфекції ClO_2

8.1.1.1 Вплив концентрації ClO_2

Дози ClO_2 1-5 мг/л інактивували мікроби за 1-2 хв. Однак, якщо рівень ClO_2 був нижчим за 0,1-0,5 мг/л, через 30 хвилин залишалася значна кількість колоній. Як показано на рис. 8.1, чим вищий рівень ClO_2 , тим менший коефіцієнт залишкових колоній. Як видно на графіку (рис. 8.2) константи k закону Чіка [$\ln(N/N_0) = -kt$], значення k і швидкість реакції досягли максимумів при концентрації ClO_2 вище 1,0 мг/л ClO_2 .

8.1.1.2 Вплив значення рН

Щоб зрозуміти вплив значення рН на ефективність дезінфекції, було використано дозу 0,5 мг/л ClO_2 . Через 30 хвилин залишкова кількість колоній впала до 15, 7 і 14 КУО/мл з початкового рівня $1,5 \times 10^5$ КУО/мл при рН 5, 7 і 9, а значення k становили 0,4214, 0,4208 і 0,4241 л/сек відповідно. Це вказує на те, що значення рН не є важливим фактором, що впливає на процедуру дезінфекції ClO_2 (рис. 8.3). Цей результат кореспондується із даними літератури [2, 3].

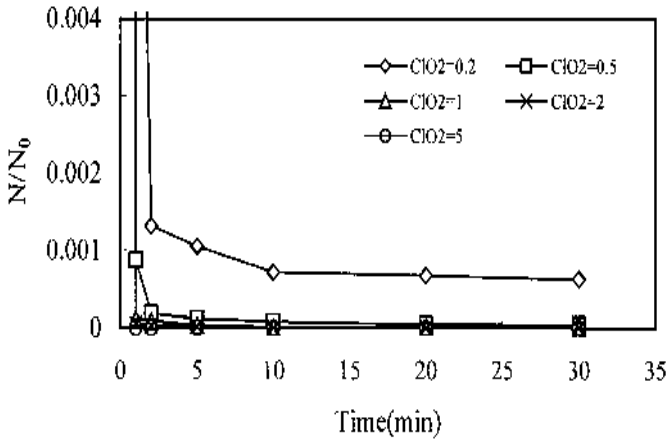


Рис. 8.1 Коефіцієнт залишкових колоній при різних дозах ClO_2 ($N_0 = 1,67 \times 10^5$ КУО/мл, $\text{DOC} = 10,0$ мг/л, $\text{pH} = 7$).

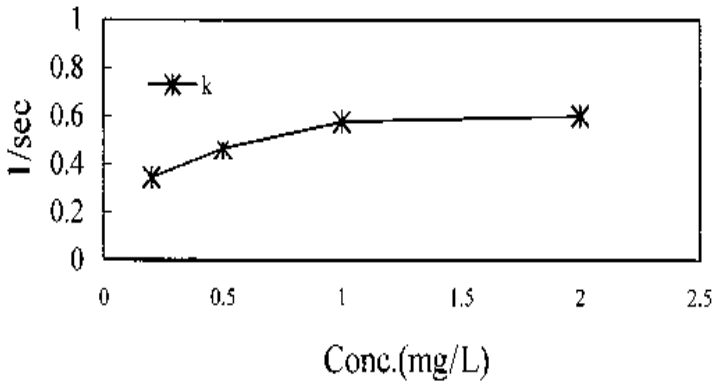


Рис. 8.2 Зміна значення k при різних дозах ClO_2 ($\text{pH} = 7$).

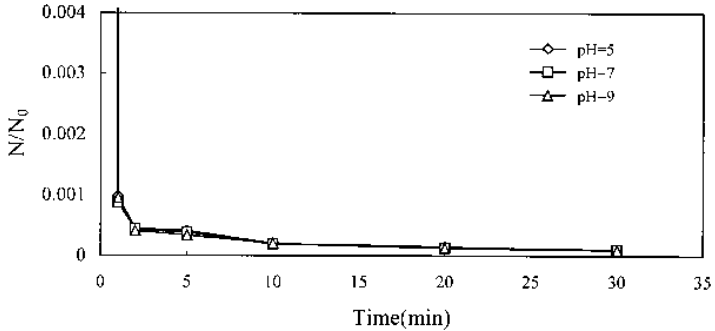


Рис. 8.3 Коефіцієнт залишкових колоній при різних значеннях pH ($N_0 = 1,67 \times 10^5$ КУО/мл, $\text{ClO}_2 = 0,5$ мг/л).

8.1.1.3 Вплив органічних речовин

Для тесту на дезінфекцію використовували гумінову кислоту (DOC 0-10 мг/л). Встановлено, що чим вище концентрація гумінової кислоти (НА), тим більше співвідношення N/N_0 . Передбачувана причина полягала в тому, що коли концентрація органічного прекурсора була підвищена, він реагує з більшою кількістю функціональних груп. Це зменшує ймовірність інактивації ClO_2 *E. coli* і, отже, ефективність дезінфекції. Як показано на рис. 8.4, концентрація органічного прекурсора була важливим фактором, який впливав на ефективність дезінфекції.

8.1.2 Побічні продукти дезінфекції

Щоб імітувати більш високі рівні органіки, наприклад, після злив, утворення DBP вивчалось за високих рівнів ClO_2 (15,0, 30,0 мг/л) замість нормальних рівнів (0,1-5 мг/л) з різними концентраціями НА (5 мг DOC/л, 10 мг DOC/л) при нейтральних (pH = 7) і слаболужних (pH = 9) умовах. Основними органічними DBP були ТГМ і НАА. Утворення неорганічних DBPs (хлориту ClO_2^- , хлорату ClO_3^- , хлориду Cl^-), показано на рис. 8.5.

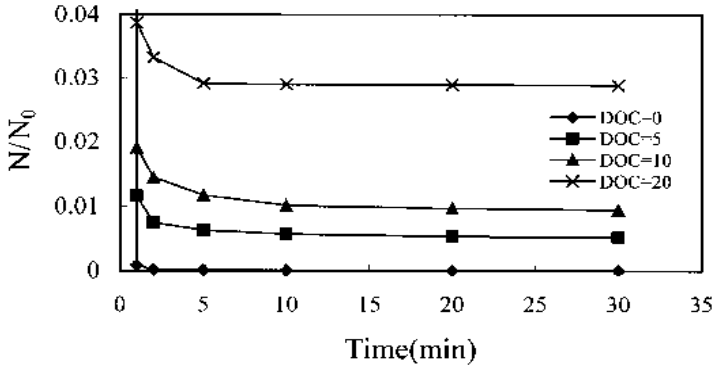


Рис. 8.4 Коефіцієнт залишкових колоній при різному рівні гумінових кислот ($N_0 = 1,67 \times 10^5$ КУО/мл, $\text{ClO}_2 = 0,5$ мг/л, $\text{pH} = 7$).

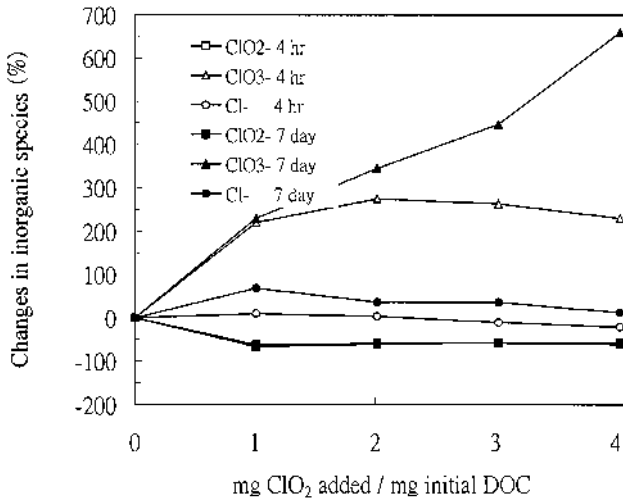
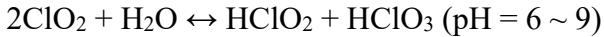


Рис. 8.5 Зміна неорганічних DBPs ($\text{HA} = 5$ мг DOC/л, $\text{pH} = 7$).

Це явище можна пояснити наступними основними реакціями діоксиду хлору у воді:



На рис. 8.6 показано, що кількість неорганічних DBPs збільшується разом із дозою (мг ClO_2 /мг DOC).

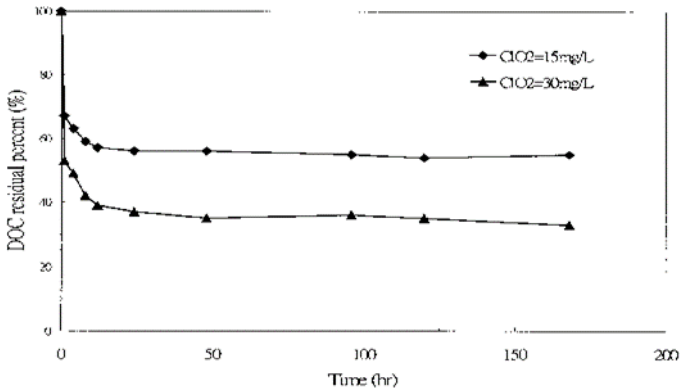


Рис. 8.6 Варіація DOC при різних дозах ClO_2 (pH = 7, DOC = 10 мг/л).

8.1.2.1 Вплив значення pH

Встановлено, що ClO_2/DOC виражає відношення споживання ClO_2 до елімінації DOC, а TTHM/DOC (або THAAs/DOC) окремо виражає співвідношення кількості кінцевого утворення ТТМ (або ТНАА) до кількості елімінації DOC. Дані досліджень показують відсутність суттєвої різниці в нейтральних або лужних умовах щодо споживання ClO_2 , коефіцієнта елімінації DOC, утворення ТТМ та НАА.

3.1.2.2 Вплив дози ClO_2

Порівняння двох доз ClO_2 (15 мг $\text{ClO}_2/\text{л}$, 30 мг $\text{ClO}_2/\text{л}$) на рис. 8.7 показує, що чим вище доза ClO_2 , тим вищий коефіцієнт елімінації DOC. Цей результат відповідає

даним літератури [2, 4]. У частині формування DBP кількість ТТНМ і ТНАА утворилася швидше в перші 24 години і їх кількість становила 81%-88% від загальної кількості за 7 днів реакції. Після початкової 24-годинної стадії утворення DBPs було повільним, як показано на рис. 8.7 і 8.8. Чим більша доза ClO_2 , тим менша кількість DBP (ТТНМ, ТНАА). Можлива причина полягає в тому, що з ростом дози ClO_2 підвищується ймовірність його взаємодії з групами $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ гумінової кислоти, що інгібує утворення галоорганічних побічних продуктів дезінфекції.

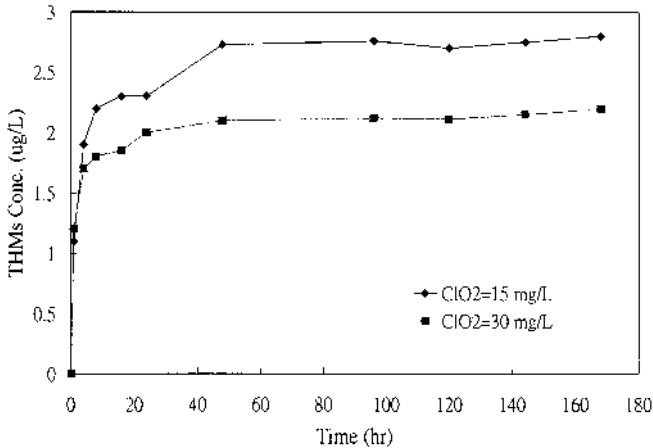


Рис. 8.7 Залишковий відсоток ТТНМ при різних дозах ClO_2 ($\text{pH} = 7$, $\text{DOC} = 10 \text{ mg/l}$).

8.1.2.3 Вплив концентрації органічних прекурсорів

Вибрано дві дози (5,0 мг-DOC/л, 10 мг-DOC/л) для імітації органічних прекурсорів у сирій воді при дозі $\text{ClO}_2 = 15 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 7$. Спостерігається більш високе співвідношення ClO_2/DOC при вищій концентрації органічних прекурсорів і кількість видалення DOC збільшується зі збільшенням концентрації органічних прекурсорів. Причина полягала в тому, що коли

концентрація органічних прекурсорів була підвищена, це могло забезпечити можливість для реакції між органічними прекурсорами та діоксидом хлору та підвищити коефіцієнт видалення DOC за відповідних кількостей ClO_2 . Загальна кількість ТНМ і НАА на одиницю кількості вилученого DOC (ТНМs/DOC і ТНААs/DOC) стала меншою зі збільшенням концентрації органічних попередників.

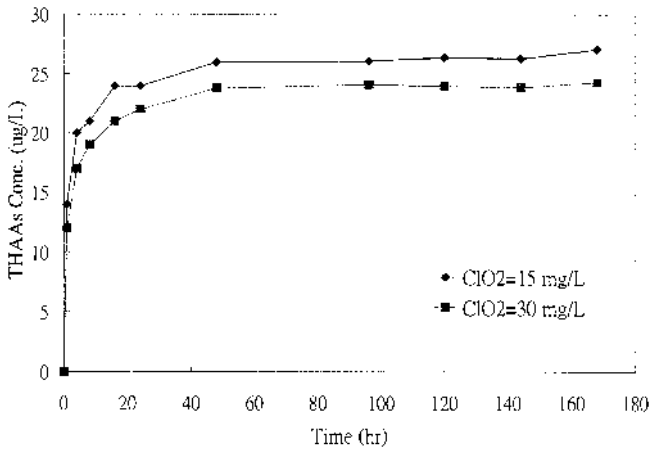


Рис. 7.8. Залишковий відсоток ТНАА при різних дозах ClO_2 (рН = 7, DOC = 10 мг/л).

8.1.2.4 Вплив бромід-іона

Дотримуючись процедур, описаних раніше, додавали іони броміду (0-2,0 мгВг/л), щоб спостерігати вплив на процес обробки. Як і очікувалося, коефіцієнт елімінації DOC, рівні ТНМs, ТНААs, ТНМs/DOC, ТНААs/DOC, ClO_2^- , ClO_3^- і Cl^- не змінились, а Br^- був додатковим утвореним неорганічним побічним продуктом (позитивно пов'язаним із доданою кількістю). Однак розподіл органічних побічних продуктів змінювався з рівнем бромід-іонів. Коли він був менше 0,5 мг/л розподіл

серед ТГМ був у порядку $\text{CHCl}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBr}_3$. Серед НАА як ТСАА, ДСАА, так і МСАА переважали МВАА та ДВАА. Коли рівень броміду був вище 1,0 мг/л порядок змінився на $\text{CHBr}_3 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$ і $\text{ДВАА} > \text{МВАА} > \text{ТСАА}, \text{ДСАА} \text{ і } \text{МСАА}$.

Висновки.

Ефективність дезінфекції ClO_2 була задовільною. При дозі 1-5 мг/л співвідношення залишкових колоній наближалось до нуля через 1-2 хв. На ефект не вплинуло значення рН.

ДВР (ТТНМ і ТНАА) з ClO_2 утворюються на рівнях набагато нижчих, ніж у процесі хлорування. Результати експериментальних даних для цих сполук були набагато нижчими за нормативи USEPA і Taiwan EPA. Також не були виявлені хлоровані ДВР хлорфенол і дихлорфенол.

Більша доза ClO_2 знижує кількість ТГМ і НАА, що утворюються з гумінової кислоти. Це забезпечує новий напрямок для досліджень контролю ДВР у процесах очищення води. При більш високих рівнях органічних прекурсорів ClO_2 не покращував коефіцієнт елімінації DOC. Результат був подібний до окислення озоном, оскільки ClO_2 міг розщеплювати лише великі молекули на дрібні частини, не впливаючи на вміст органічного вуглецю. Щодо розподілу ДВРs, чим вища концентрація бромід-іонів, тим більше утворюється кількість бромідвмісних ТТНМ та ТНАА. Бромід-іони можна розглядати як важливий параметр реакції.

8.2 Механізми утворення побічних продуктів при застосуванні діоксиду хлору

Як відомо, основним продуктом реакцій ClO_2 у воді є хлорит (ClO_2^-). Хлорит регулюється у питній воді з максимальним рівнем забруднення 0,7 мг/л (10 мкМ) ВООЗ

[5], 1,0 мг/л (15 мкМ) у Сполучених Штатах [6] і 0,2 мг/л (3 мкМ) у Німеччині [7]. Виходячи з припущення, що 30%-70% ClO_2 перетворюється на хлорит [7], максимальна доза ClO_2 обмежена від 1,2 (18 мкМ) до 1,4 мг/л (21 мкМ) [7]. Крім того, хлорат утворюється як інший неорганічний побічний продукт (норматив хлорату для питної води становить 0,7 мг/л [5]), але в нижчих концентраціях, ніж хлорит.

Варто зазначити, що високі варіації виходу хлориту та хлорату та відсутня частка в балансі хлору поки що навряд чи зрозумілі. Утворення цих неорганічних, а також органічних побічних продуктів може змінюватися залежно від реакційноздатних фрагментів реакційних партнерів ClO_2 .

Також повідомляється, що попереднє окислення ClO_2 може змінити утворення DBP у наступних процесах, таких як хлорування [8]. Крім того, роботи [9-15] показали, що механізми реакції ClO_2 набагато складніші, ніж очікувалося.

ClO_2 реагує з багатими на електрони фрагментами, включаючи феноли, аніліни, відновлену сірку, активовані аміни та подвійні зв'язки, а також деякі неорганічні сполуки, такі як Fe(II) та йод. З іншого боку, ClO_2 майже не реагує з первинними амінами та всіма позитивно зарядженими амінами [16, 17]. Як показано на рис. 8.9, швидкість реакції ClO_2 з різними фрагментами може змінюватися більш ніж на 10 порядків, що вказує на високу селективність ClO_2 .

Для практики очищення води це означає, що деякі активні компоненти, такі як феноли, будуть повністю розкладені протягом декількох секунд, а деякі, такі як первинні аміни, залишаться незмінними навіть через кілька годин. Різна кінетика реакції також призводить до внутрішньомолекулярної конкуренції.

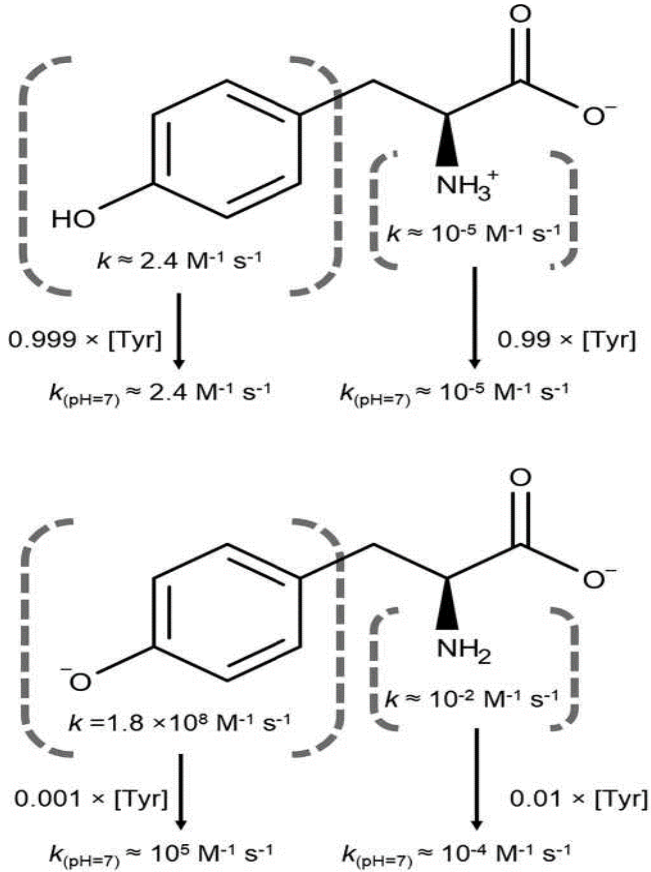


Рис. 8.9 Реактивні види та фрагменти тирозину при рН 7. Фенол і первинні аміни демонструють величезну різницю в реакційній здатності до ClO_2 . Швидкість реакції в обох частинах контролюється фенолятом і аміном, а не фенолом і амонієм, хоча останні два є основними при рН 7 (понад 99% загального тирозину). pK_a амонію 9,11 і pK_a фенолу 10,1.

Наприклад, у випадку тирозину ClO_2 в основному реагує з фенольним фрагментом, який випереджає менш

реакційноздатний амін (рис. 8.9). Тому вважається, що ClO_2 реагує лише через перенесення електронів і, таким чином, не реагує з фрагментами, які сприяють іншим реакціям, зокрема реакції через заміщення [18]. Низька кількість галогенованих DBP була також виправдана існуванням вільного доступного хлору (FAC) як домішки розчинів ClO_2 [19]. Однак нещодавно було доведено, що FAC також може утворюватися внутрішньо при відновленні ClO_2 , що також може призвести до галогенованих побічних продуктів [9, 10]. Тим не менш, ступінь утворення галогенованих побічних продуктів при застосуванні ClO_2 значно нижчий, ніж при хлоруванні [20]. Це пояснюється тим, що лише частина ClO_2 утворює FAC, а також завдяки невеликим концентраціям ClO_2 для мінімізації хлориту при обробці питної води.

Важливо знати, які сполуки реагують з ClO_2 . Розпад забруднювача та знезараження патогенів можна описати простою кінетикою першого порядку:

$$\ln([c_t]/[c_0]) = k \times \int [\text{ClO}_2] dt \quad (1)$$

де $\ln([c_t]/[c_0])$ = деградація забруднювача або інактивація патогену; $\int [\text{ClO}_2] dt$ = експозиція ClO_2 ($M \times c$); k = константа швидкості реакції другого порядку ($M^{-1}c^{-1}$).

Константи швидкості реакції ClO_2 з органічними сполуками численні, тоді як з неорганічними сполуками та патогенами досить обмежені.

З рівняння (1), можна побачити, що ефективність розкладання та інактивації забруднювача контролюється двома змінними: швидкістю реакції та експозицією. Беручи до уваги обидва параметри, можна оцінити кінетику деградації забруднюючих речовин при застосуванні ClO_2 . На рис. 8.10 показано розраховану деградацію забруднюючих речовин на основі швидкості їх реакції та дози ClO_2 3 мг/л (≈ 45 мкМ), що є типовим для попереднього

окислення [19].

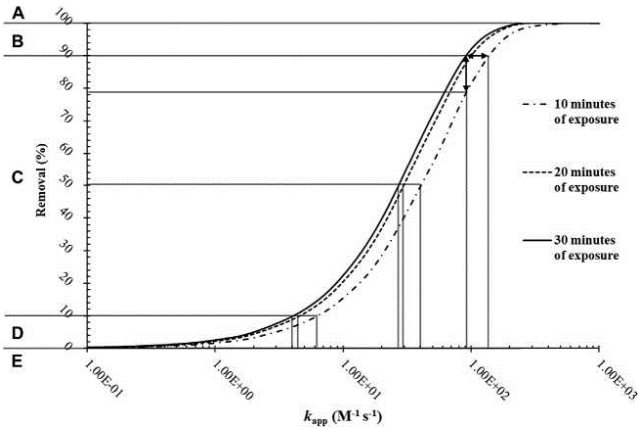


Рис. 8.10 Видалення реакційноздатних фрагментів як функція їхньої швидкості реакції при рН 7 у реакції з 3 мг/л ClO_2 у різних експозиціях.

Експозиція ClO_2 була розрахована для цієї дози ClO_2 , при цьому також було враховано вичерпування ClO_2 (кінетика першого порядку з k_{obs} для 95% вичерпування за 30 хвилин). Швидкості реакції забруднюючих речовин пов'язані з очікуваним ступенем їх деградації:

- A: $k \geq 600 M^{-1} s^{-1}$ легко розкладаються (видалення $\approx 100\%$);
- B: $90 < k < 600 M^{-1} s^{-1}$ значно погіршуються ($90\% < \text{видалення} < 100\%$);
- C: $4 \leq k \leq 90 M^{-1} s^{-1}$ помірно руйнуються ($10\% \leq \text{видалення} \leq 90\%$);
- D: $0,1 < k < 4 M^{-1} s^{-1}$ незначно руйнуються ($0\% < \text{видалення} < 10\%$);
- E: $k \leq 0,1$ не може бути знижено ($\approx 0\%$).

Це вказує на те, що сполуки зі швидкістю реакції вище $0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ цікаві з точки зору утворення DBP. Оскільки їх можна вважати реактивними по відношенню до ClO_2 , утворення токсичних DBP, навіть при низькому виході, може становити значний ризик через високу токсичність. Крім того, роль часу реакції може бути актуальною лише в певному діапазоні швидкості реакції. Наприклад, сполука зі швидкістю реакції приблизно $90 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ матиме близько 78% видалення за 10 хвилин, а збільшення цього часу реакції в три рази дасть лише на 12% більше розкладання.

Згідно з даними літератури щодо швидкості реакції деяких реакційноздатних фрагментів до швидкодіючих груп належать феноли, аніліни, тіоли та деякі азотовмісні гетероцикли (NCHs). Третинні аміни належать до групи, яка розкладається більше ніж на 50%, тоді як вторинні аміни та активовані подвійні зв'язки (наприклад, інден) елімінуються значно нижче 50%. Первинні аміни та подвійні зв'язки, які не сильно активовані, не реагують з ClO_2 (група E).

Варто також зазначити, що в реакціях окислення іноді один реагент витрачається швидше, ніж інший. Співвідношення цих швидкостей деградації визначається як стехіометричний фактор. Найбільш відомим стехіометричним фактором є 2 моль ClO_2 на 1 моль органічної сполуки (ClO_2 2:1 органічної сполуки), включаючи феноли [21], аміни [22], амінокислоти [23-25]. Однак у деяких випадках споживання ClO_2 відрізняється від двох (2), наприклад сірковмісними сполуками [26] або подвійними зв'язками [27]. Хоча стехіометрія реакції не має великого впливу на швидкореагуючі або повільно реагуючі сполуки, вона може зіграти певну роль у розпаді сполук із середньою швидкістю, таких як N-метилпіперидин, і її слід приймати до уваги.

8.2.1 Утворення вторинних окислювачів

Реакція окислювачів з органічними сполуками може призвести до утворення вторинних окисдантів. Прикладом цього є утворення гідроксильних радикалів при озонуванні [28]. Перші повідомлення щодо утворення вторинного окислювача для застосування ClO_2 у питній воді з'явилися в 1979 році [29]. Пізніше Wajon et al. спостерігали утворення хлорфенолів при надлишку фенолу над ClO_2 . Вони запропонували шлях реакції ClO_2 з фенолом з утворенням хлорноватистої кислоти (HOCl) [30]. Утворення HOCl також було запропоновано для реакцій аніліну з ClO_2 [31]. Нещодавно Terhalle та ін. кількісно визначили вихід HOCl ($\approx 40\%$) і хлориту ($\approx 60\%$) на спожитий у цій реакції ClO_2 [9]. Rouge та ін. виявили дещо різні виходи HOCl ($\approx 60\%$) і хлориту ($\approx 40\%$) [11]. Вони також показали, що цей утворений HOCl (внутрішній ФАС) може призвести до подібного рівня побічних продуктів дезінфекції (трихлорметану та дихлорацетонітрилу), як це спостерігається під час хлорування [11].

На відміну від ClO_2 , власний ФАС може реагувати з органічними речовинами з утворенням хлорованих або у присутності броміду бромованих побічних продуктів. ClO_2 і ФАС мають різні механізми окислення та дезінфекції і, таким чином, також можуть працювати синергетично. Прикладом є реакція з амінами. Кінетика реакції ClO_2 з амінами має наступний порядок: третинні аміни > вторинні аміни > первинні аміни. Однак кінетика реакції ФАС має такий порядок: первинні аміни > вторинні аміни > третинні аміни. Це вказує на те, що в застосуванні ClO_2 розпад забруднюючих речовин можна покращити за допомогою внутрішнього ФАС, як показано нижче. За даними Hurregich et al. [11] вихід внутрішнього ФАС складає 22%-25% на ClO_2 при окисленні природної органічної речовини річки Сувані

(SRNOM) при рН 7. Це узгоджується із даними Rouge et al. [11] для води верхнього притоку Міссісіпі (UMRNOM).

Очевидно, що сам по собі ClO_2 здатний лише розкласти триметиламін, тоді як диметиламін, метиламін і аміак не реагують з ClO_2 . Вихід 25% внутрішнього FAS повністю розкладає диметиламін, метиламін і аміак протягом 5 хв. Однак вплив внутрішнього утворення FAS на триметиламін є незначним. Згідно Terhalle та ін. [9] атенолол і метопролол розкладаються в матриці стічних вод під час застосування ClO_2 . Обидві сполуки мають залишки вторинного аміну та швидкість реакції близько $1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [9], тому вони стійкі до ClO_2 . Ці результати підтверджено додаванням гліцину (селективний поглинач FAS), який суттєво перешкоджає деградації атенололу та метопрололу.

8.2.2 Визначення власного FAS

Як згадувалося раніше, утворення FAS є важливим у реакціях ClO_2 . Однак бракує систематичних досліджень внутрішнього FAS при окислюванні на основі ClO_2 . Однією з причин є те, що визначення власного FAS у присутності ClO_2 досить складне. Потенційні методи будуть описані нижче.

Усі методи вимірювання внутрішнього FAS вимагають застосування селективного поглинача FAS. Як було показано вище, деякі аміновмісні сполуки, такі як гліцин і аміак, швидко реагують з FAS [32] і дуже повільно з ClO_2 [17]. При взаємодії FAS з амінами утворюються хлораміни. У разі аміаку або гліцину виходить монохлораміну або N-хлоргліцину відповідають утвореному FAS. Гліцин функціонує дещо краще як селективний поглинач, оскільки він має вищу швидкість реакції з FAS [33]. Монохлорамін також менш стабільний, ніж N-хлоргліцин [34], і може швидше реагувати з багатими на електрони фрагментами,

оскільки він є сильнішим окислювачем [35]. Однак у більшості останніх публікацій про вимірювання внутрішнього FAC при реакціях ClO_2 використовується аміак як поглинач [11, 13]. Це пояснюється тим, що доступно кілька методів визначення монохлораміну [11, 13]. Інші дослідники також запропонували методи, які або працюють лише для відповідної сполуки [9], або за певних умов реакції [14]. Наприклад, триметоксибензол (ТМБ), як поглинач вільного хлору, має низьку кінетику реакції з FAC порівняно з деякими іншими сполуками, такими як амінокислоти [32, 36]. Високий надлишок ТМБ також неможливий через дуже низьку розчинність [37].

Abdighahroudi та ін. [38] розробили метод, заснований на визначенні N-хлоргліцину за допомогою іонної хроматографії для визначення внутрішнього FAC. Цей метод менш схильний до помилок, оскільки він вимірює FAC безпосередньо (як N-хлоргліцин), на відміну від інших методів, які вимірюють FAC шляхом віднімання ClO_2 від загального окислювача. Цей метод також менш трудомісткий і дозволяє одночасно вимірювати FAC разом з іншими неорганічними побічними продуктами застосування ClO_2 . Він також застосовується при окисненні ClO_2 органічних модельних сполук і NOM [15].

8.2.3 Механізми реакцій ClO_2 з реакційноздатними фрагментами органічних сполук

8.2.3.1 Активовані ароматичні кільця

Фенол є слабкою кислотою і дисоціює у воді на фенолят і фенол ($pK_a = 9,99$ [37]). Фенол майже не реагує з ClO_2 ($k = 0,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), а фенолят реагує дуже швидко ($k = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [17]). Отже, за типових умов обробки води ($\text{pH} > 6$) фенолят є основним реакційноздатним компонентом і спостережувана швидкість реакції значно збільшується з рН

через збільшення частки феноляту. Іншими словами, оскільки швидкості реакції фенолу та феноляту відрізняються на кілька порядків, загальна швидкість реакції зростає на порядок на одиницю рН. Це робить рН водного розчину важливим параметром для розкладання сполук, які дисоціюють.

Wajon припустив, що після дисоціації фенолу в реакції переносу електрона утворюється радикал феноксиду, що призводить до перетворення ClO_2 у хлорит. На другому етапі феноксильний радикал реагує з ClO_2 з утворенням HOCl і хінону (перенесення кисню) [17]. Так, окиснення фенолу ClO_2 призводить до утворення *p*-хінону, хлориту та хлорноватистої кислоти (HOCl).

Для активованих ароматичних кілець, таких як фенол і анілін, утворення HOCl є двостадійною реакцією [27, 30, 31, 39, 40]:

- початковий перенос електрона та утворення карбонцентрованого радикала після депротонування;
- додавання іншого ClO_2 до карбонцентрованих радикалів і утворення карбонілу та розщеплення HOCl (або OCl^-).

Інші фенольні сполуки можуть утворювати різні продукти у своїй реакції з ClO_2 . Wajon та ін. показали, що реакція гідрохінону та ClO_2 утворює 100% хлорит, тобто 2 моль ClO_2 витрачається на 1 моль гідрохінону для отримання 2 моль хлориту. За аналогією з реакцією фенолу, ClO_2 може реагувати в два послідовних етапи. Це вказує на те, що вільна електронна пара є важливою для утворення хлориту, який все ще доступний після першої стадії окиснення [30].

Ni та ін. також повідомили про утворення HOCl для реакції деяких нефенольних сполук лігніну [41]. Швидкість реакції цих сполук з ClO_2 не така висока, як у фенольних сполук. Однак вони помітили, що додавання поглинача

HOCl зменшує утворення хлорованих органічних сполук. Вони також зазначили, що утворення *p*-хінону є сприятливим лише тоді, коли замісником у пара-положенні є водень або α -гідроксильна група через резонансну стабільність проміжного продукту.

В аніліні бензольне кільце активується первинним аміном. Як обговорювалося раніше, первинні аміни з ClO₂ реагують повільно. Однак це не стосується аніліну ($k = 4,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при pH 6,9 [42]). Aguilar та ін. досліджували механізм реакцій ClO₂ та анілін/*p*-заміщених анілінів [39]. Вони постулювали утворення HOCl і нейтрального аддукту в другому процесі переносу електронів.

Незважаючи на це, утворення аддукту OClO призводить до розщеплення HOCl та утворення кетону. ClO₂ реагує переважно з високореакційноздатними фенольними/аніліновими частинами органічної речовини, що також може призвести до FAC. Дійсно, Rouge та ін. і Hurreperich та ін. визначили утворення FAC під час окислення ClO₂ природної органічної речовини річки Suwannee (SRNOM) [11, 15]. Вони також помітили, що вміст фенолу в SRNOM нижчий, ніж власний вихід FAC [11]. Це ще одна ознака того, що деякі інші фрагменти, такі як нефенольні лігнін або анілінові сполуки, можуть сприяти утворенню внутрішнього FAC.

8.2.3.2 Аміни

У випадку амінів реакційна здатність ClO₂ залежить від порядку заміщення, як обговорювалося вище [20]. Крім того, катіон аміну має нижчу електронну щільність порівняно з нейтральною непротонованою аміногрупою. Це призводить до різниці в швидкості реакції до кількох порядків [43]. В нейтральних умовах бензиламін (первинний амін) дуже повільно реагує з ClO₂ ($k = 3 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [22]); діетиламін (вторинний амін) ($k = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

1) швидко реагує з ClO_2 ; триметиламін (третинний амін) реагує приблизно на два порядки швидше, ніж вторинні аміни ($k = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [44]).

Перше дослідження механізму реакції амінів з ClO_2 було проведено Rosenblatt et al. [44]. Виявлено, що стехіометрія реакції між ClO_2 і третинним аміном триметиламіном склала 2:1 з припущенням, що ClO_2 повністю перетворюється на хлорит і що в цій реакції утворюється проміжний вільний радикал, який може бути результатом або відриву H, або переносу одного електрона [44]. Автори надали докази того, що утворення радикалів, швидше за все, буде спричинено перенесенням електрона [44, 45]. На основі цих висновків Hull та ін. запропонували механізм реакції ClO_2 з третинними та вторинними амінами [22].

Цей шлях є двостадійним процесом перенесення електронів зі стехіометричною потребою 2 моль ClO_2 на 1 моль аміну [22, 45, 46]. Результатом першого процесу перенесення електронів, що визначає швидкість, є утворення катіон-радикалу та хлориту. На другому етапі процес перенесення електрона призводить до утворення катіону імінію (хімічна сполука, яка містить позитивно заряджений атом азоту) та ще однієї молекули хлориту [22]. Пізніше іміній гідролізується до альдегіду та вторинного або первинного аміну [22, 47]. Запропонований шлях реакції триметиламіну з ClO_2 представлений на рис. 8.11.

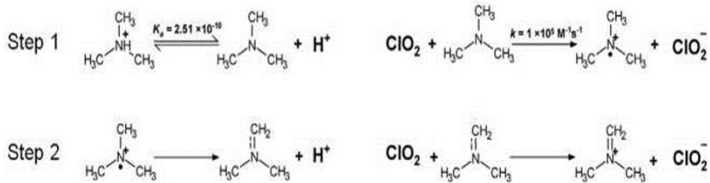


Рис. 8.11 Реакція триметиламіну з ClO_2 [22].

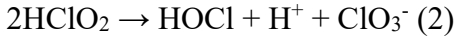
Амінокислоти як первинні аміни не виявляють реакційної здатності до ClO_2 , за винятком тих, що містять реакційноздатні фрагменти, такі як тіол, фенол або NCH [23, 24, 26]. Дослідження реакцій окислення амінокислот і пептидів показали, що заміщені тіольні групи цистеїну ($k = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ рН 7) мають найвищу реакційну здатність по відношенню до ClO_2 [26]. Тирозин з фенольним фрагментом має швидкість реакції $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [23] для феноляту. Триптофан з NCHs має швидкість реакції $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [47]. Однак, оскільки не існує специфікації NCH триптофану, його видима швидкість реакції при рН 7 лише на один порядок нижча, ніж у тирозину. Що більш важливо, запропонований шлях для цих двох сполук включає власне утворення FAC [23, 24].

8.2.3.3 Подвійні зв'язки

Для реакції подвійних зв'язків Rav-Acha et al. спостерігали, що електронодонорні замісники збільшують швидкість реакції. Крім того, у сумішах води та органічних розчинників, таких як етанол або 2-пропанол, швидкість реакції знижувалася зі збільшенням частки відповідного розчинника [27]. Це було пояснено утворенням позитивно зарядженого проміжного продукту при переносі електрона, який міг бути стабілізований у воді та менш стабільний у присутності менш полярних розчинників, що може сприяти перетворенню вихідного подвійного зв'язку [48]. Крім того, не спостерігалось ізотопного ефекту для дейтерованого індену [49]. Усі ці спостереження вказують на перенесення електрона, а не на H -абстракцію. (Абстракція атома водню або перенесення атома водню $/\text{HAT}/$ відноситься до класу хімічних реакцій, у яких вільний радикал водню $/$ нейтральний атом водню $/$ видаляється з субстрату, іншої молекули.). Однак деякі спостереження не відповідають

цьому шляху.

Першим і головним суперечливим спостереженням є вихід неорганічних побічних продуктів при окисленні подвійних зв'язків. Повідомляється, що при взаємодії ClO_2 із стирилом у суміші вода/органічний розчинник при рН від 2 до 6 [50] або циклогексеном, ізопреном і сорбіновою кислотою у воді при рН 7 [51] основним неорганічним побічним продуктом є хлорат, а не хлорит [50]. Rav-Acha та ін. віднесено хлорат до диспропорціонування хлористої кислоти згідно з рівнянням (2) [27] як кон'югату хлориту (HClO_2) $pK_a = 1,94$ [37].



Однак ця реакція не може пояснити утворення хлорату, оскільки вона, як правило, повільна порівняно з іншими реакціями ($k_{\text{app}(pH=1,94)} = 0,0275 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [52]). Це також суперечить існуванню хлориту як основного побічного продукту в реакції з іншими модельними сполуками.

По-друге, додавання хлориту до реакційного розчину не знижує початкову швидкість реакції [27], на відміну від інших реакційних шляхів, які включали перенесення електронів як першу стадію та були сповільнені додаванням хлориту, наприклад для амінів (рис. 8.12) [22]. Крім того, збільшення швидкості реакції окиснення індену при зниженні рН не може бути пояснено переносом електронів.

Щоб пояснити утворення хлорату, Kolar et al. [50] запропонували механізм відповідно до рис. 8.12.

Ця реакція починається з гомолітичного переносу кисню (двоелектронне оксидо-відновлення) з утворенням епоксиду та радикалу оксиду хлору (ClO) як першої стадії. Радикал оксиду хлору дуже реакційноздатний і може дуже швидко утворювати хлорат і гіпохлорит у реакції з ClO_2 [53]. Ці реакції можуть краще пояснити неорганічні продукти подвійних зв'язків з ClO_2 і вони відповідають

експериментальним даним [53].

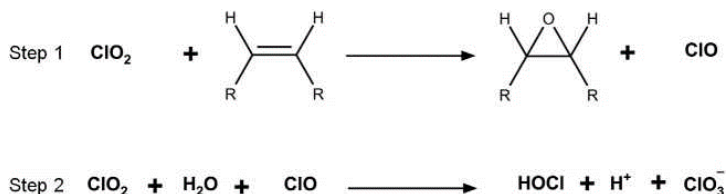


Рис. 8.12 Реакція подвійних зв'язків з ClO_2 [47].

Спільним для обох цих шляхів є утворення ФАС під час окислення подвійних зв'язків. Стирол і трисульфонат індиго утворюють близько 47% і 7% ФАС на спожитий ClO_2 [15, 50]. Крім того, утворення побічних продуктів від окислення індену ClO_2 показує утворення хлорованих побічних продуктів після реакції ФАС з інденом [48].

8.2.4 Неорганічні побічні продукти

Формування

Як описано вище, основними продуктами, що утворюються при обробці ClO_2 , є хлорит (ClO_2^-) і хлорат (ClO_3^-). Вихід хлориту може коливатися від 30% до 70% на спожитий ClO_2 [8, 20]. Повідомлені виходи хлорату набагато менші (<20%). Цей малий вихід також може включати хлорат, який утворюється під час генерування ClO_2 , у побічних реакціях з іншими невідомими хімічними речовинами, диспропорціонуванням ClO_2 [52] або фотореакціями залишкового ClO_2 у воді, яка піддається впливу сонячного світла [20].

Неорганічні побічні продукти у результаті реакції діоксиду хлору з різними сполуками наступні.

Аміни.

Очікується повне утворення хлориту. Однак 100% вихід стосується лише триметиламіну. В одному випадку було повідомлено про утворення власного ФАС з виходом 16,7% (монохлорамін) [13]. Загалом інформація про утворення неорганічних продуктів реакцій ClO_2 з амінами дуже обмежена, тому зробити певний висновок неможливо. Єдиними доступними даними Stewart та ін. для випадку NCH є триптофан, який показує 50% вихід хлориту та 50% хлориду [24].

Подвійні зв'язки.

Особливістю реакції подвійних зв'язків є утворення хлорату як одного з основних неорганічних побічних продуктів. Виявляється також, що в більшості випадків вихід хлориту становить менше 50%, за винятком димедону та індиготрисульфонату, що можна пояснити більш складним шляхом реакції [15]. Крім того, в одному випадку повідомляється про стехіометричний коефіцієнт 1 для подвійних зв'язків (інден при рН 4). Оскільки в цьому експерименті власне утворений ФАС не був видалений, можливе зниження стехіометрії до 1 через реакцію між власне утвореним ФАС і модельною сполукою [27].

Активовані ароматичні кільця.

Майже для всіх активованих ароматичних кілець спостерігався вихід 50% хлориту. Для метилвератрилового спирту спостерігається висока концентрація хлорованих органічних сполук при нижчому рН, яка знижується при більш високому рН на користь збільшення виходу хлориту. Крім того, коли до вератрилового спирту додається селективний поглинач ФАС, хлорована органічна сполука не утворюється, а власне утворення ФАС становить близько 50% [41].

Для фенольних сполук, гідрохінону та амінофенолу виявляється, що утворення ФАС стримується, коли пара-

позиція зайнята альдегідною групою (ваніліном) [15]. Проте метанольний пара-заміщений фенол показав високий вихід внутрішнього ФАС (у випадку ванілінового спирту) [41]. Ni et al. спостерігали, що утворення *p*-хінону повністю стримується, коли пара-позиція зайнята метильною групою (2-метокси-4-метилфенол), і пояснюють це резонансною стабільністю проміжної сполуки [37]. Однак, порівняння результатів Ni et al. [41] і Hupferich et al. [15] некоректне, оскільки ці експерименти проводилися при різних рН.

Сірковмісні сполуки.

Через високу реакційну здатність тіолів хлорит також здатний окислювати тіолат, і, таким чином, більшість неорганічних сполук, які виявляються в цьому випадку, складаються з повністю відновлених форм хлору (хлориду). Однак при збільшенні рН вище відповідного pK_a тіолу 10,2 [33]) ця реакція також сповільнюється, і спостерігається утворення 80% хлориту.

Неорганічна взаємодія

Іншим цікавим моментом утворення неорганічних побічних продуктів ClO_2 є взаємодія між цими побічними продуктами. Як було зазначено раніше, найбільш домінуючими побічними продуктами є хлорит, хлорат, хлорид і ФАС (HOCl або OCl). Помічено, що хлорит піддається фотолізу [8]. Таким чином, за відсутності світла в технології води хлорит стабільний. Однак, коли ФАС також присутній, він може реагувати як з хлоритом, так і з ClO_2 і змінювати вихід неорганічних речовин у системі.

HOCl і хлорит.

Reintler et al. повідомили про два різних шляхи взаємодії хлориту та HOCl , один для надлишку хлориту та інший для надлишку HOCl [54]. У першому випадку швидкість реакції для рівняння (3) дорівнює $1,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ і має перший порядок щодо кожного реагенту, а саме $[\text{HOCl}]$, $[\text{ClO}_2^-]$ і $[\text{H}^+]$.



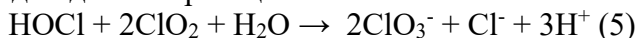
Якщо припустити, що буферна система має рН 7, швидкість споживання хлориту буде другим загальним порядком зі швидкістю $0,11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ щодо споживання хлориту.

У другому випадку при надлишку HOCl має місце кінетика реакції другого порядку щодо [HOCl] і першого порядку для $[\text{ClO}_2^{\text{T}}]$ з $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ згідно з рівнянням (4).



HOCl i ClO₂

HOCl, який утворюється внутрішньо, також може реагувати з надлишком ClO₂ при нейтральному рН відповідно до такої реакції:



Csordas та ін. [55] підтвердили, що це реакція першого порядку щодо кожного реагенту. Однак вони помітили, що швидкість реакції ClO₂ з різними видами ФАС різна в системі, тобто $k_{\text{HOCl}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ і $k_{\text{OCl}^-} = 0,91 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Це означає, що при рН 7, де доступні обидва види ($pK_a = 7,4$ [37]), спостережувана швидкість реакції для обробки води дорівнюватиме $0,26 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Існують також взаємодії між іншими неорганічними побічними продуктами ClO₂, такими як хлорид, хлорат або хлорит. Ці реакції не роблять великого внеску у вихід неорганічних побічних продуктів у водних технологіях, оскільки вони або відбуваються при екстремальних значеннях рН, або мають дуже низьку швидкість. Розділ книги Gordon та ін. [52] надає детальну інформацію про ці взаємодії. Тим не менш, вихід неорганічних побічних продуктів ClO₂ може бути дуже складним. Зображення цієї взаємодії для системи, яка містить HOCl як домішку або виробляє її, можна побачити на рис. 8.13.

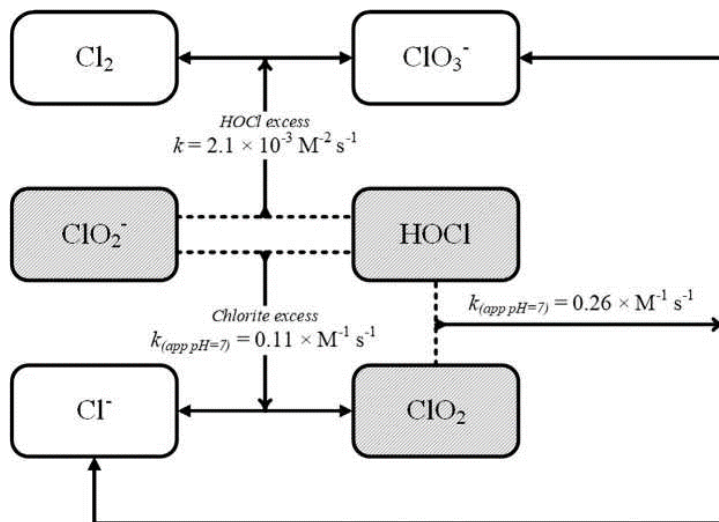
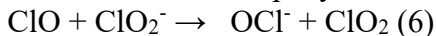


Рис. 8.13 Взаємодія між неорганічними побічними продуктами при окисненні ClO_2 із участю власної HOCl . Смугасті рамки показують основні реагенти; пунктирні лінії показують реакцію між двома неорганічними побічними продуктами, а жирні лінії показують шлях до утворення продукту.

Оксид хлору та хлорит.

Якщо в системі утворюються радикали оксиду хлору (наприклад, в реакції стиrolу з ClO_2), переважна неорганічна взаємодія відбуватиметься між цими сполуками, оскільки вони є дуже реактивними.

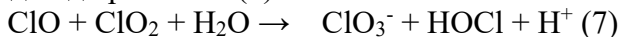
Ці радикали можуть реагувати з хлоритом з утворенням ClO_2 і гіпохлориту, згідно з рівнянням (6).



Alfassi та ін. [56] визначили швидкість цієї реакції, вимірявши утворення ClO_2 за допомогою імпульсного радіолізу ($k = 9,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Wang та ін. також розрахували цю швидкість як $3,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [57].

Оксид хлору та ClO_2^-

Ці радикали також реагують із самим ClO_2 відповідно до рівняння (7).



Однак немає повідомленого значення для швидкості, яке ґрунтується на прямому вимірюванні кінетики. Таким чином, ця швидкість розраховується відносно швидкості (рівняння 6) в літературі. Wang та ін. [57] повідомили, що реакція оксиду хлору з ClO_2 (рівняння 7) відбувається у 3,8 рази швидше, ніж з хлоритом (рівняння 6). Однак, оскільки це призвело до підвищення швидкості контролю дифузії, вони вважають реакцію контрольованою дифузією при $k = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. З іншого боку, Leigh et al. [53] використовували значення, визначене Alfassi et al. для моделювання окислення стиролу ClO_2 [56]. Вони виявили, що в їхній системі рівняння (7) в 4,2 рази швидше, ніж рівняння (6). Це дасть швидкість, що дорівнює $k = 3,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Загалом, отримані співвідношення між швидкостями цих двох реакцій подібні ($3,8 \approx 4,2$). Розглядаючи виміряну швидкість для рівняння (6), взаємодія між неорганічними побічними продуктами в такій системі буде такою, як показано на рис. 8.14.

Варто зазначити, що після повної реакції радикалів оксиду хлору реакції, які тепер включають HOCl , будуть проходити згідно з рис. 8.13.

8.2.5 Контроль утворення побічних продуктів

Утворення DBP в контексті окислення ClO_2 можна мінімізувати двома різними способами. Перший спосіб полягає у використанні варіантів попередньої обробки для мінімізації побічних продуктів, пов'язаних із ClO_2 , наприклад, попереднє озонування. Другий — використання ClO_2 як попереднього окислювача для мінімізації утворення

побічних продуктів інших дезінфікуючих засобів (наприклад, хлору, хлораміну).

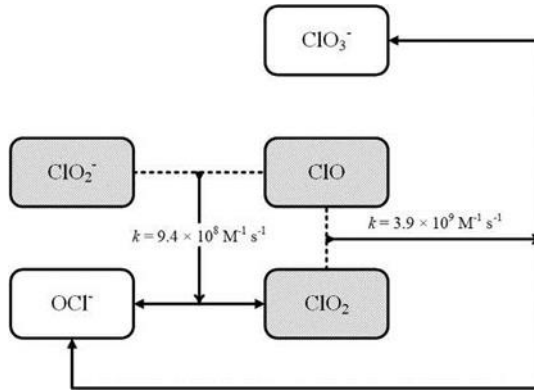


Рис. 8.14 Взаємодія між неорганічними побічними продуктами в системі окиснення ClO_2 , яка утворює радикали оксиду хлору. Смугасті рамки показують первинні реагенти; пунктирні лінії показують реакцію між двома неорганічними побічними продуктами, а лінії показують шлях до утворення продукту.

Нещодавно було досліджено вплив попереднього озонування на утворення неорганічних побічних продуктів окислення ClO_2 SRNOM. Показано, що зі збільшенням дози озону (0—80 мкМ) утворення FAC (22%-29% на спожитий ClO_2) зменшується. Це також може призвести до зменшення утворення побічних продуктів, пов'язаних з хлором, як обговорювалося раніше. Однак утворення хлориту збільшується (63%-72% на спожитий ClO_2) [15] внаслідок гідроксильовання фенольних сполук і субодиноць NOM шляхом окислення озоном і ОН-радикалами [58, 59]. Реакція ClO_2 з полігідроксильованими ароматичними частинами може сприяти утворенню хлориту. Слід звернути

увагу, що фенол дає $\approx 50\%$ хлориту [9, 30], тоді як гідрохінон 80% [15, 30]. Gan та ін. також повідомили про збільшення виходу хлориту зі збільшенням гідроксизамісників бензолу [12].

Декілька досліджень показали, що попередня обробка води ClO_2 перед хлоруванням зменшує побічні продукти дезінфекції, пов'язані з хлором (DBP), такі як ТНМ і НАА [60-63]. Наприклад, Yang et al. спостерігали зниження утворення ТГМ у діапазоні від 13% до 55% для попередньої обробки SRNOM (4 мг DOC/л) ClO_2 (2-10 мг/л) перед хлоруванням [10]. Gallard і von Gunten отримали подібні результати (близько 50% зменшення попередників ТГМ) для води Цюрихського озера, яка було попередньо окислено 21 мкМ ClO_2 і хлорована 220 мкМ Cl_2 [61]. Причиною мінімізації утворення ТНМ шляхом попередньої обробки ClO_2 може бути швидка реакція ClO_2 з попередниками ТНМ, такими як резорцин [64, 65], β -дикетони [66], β -кетокислоти [17, 67] і фенольні сполуки [68]. Основними DBPs при очищенні поверхневих вод ClO_2 є карбонові кислоти [61]; їх реакція з хлором зазвичай обмежена [32]. Ще одна перевага цього підходу полягає в тому, що подальше хлорування зменшує кількість хлориту, який утворюється під час попередньої обробки ClO_2 (приблизно на 90% у порівнянні з лише попередньою обробкою ClO_2) [69]. Утворення галоацетонітрилу (HAN) після хлорування також можна зменшити на $66 \pm 4\%$ за допомогою попередньої обробки ClO_2 води SRNOM (3 мг DOC/л) [62].

Попереднє окислення ClO_2 також здатне зменшити утворення нітрозодиметиламіну (NDMA) шляхом окислення попередників NDMA [70, 71]. Selbes та ін. досліджували попереднє окислення попередників NDMA перед хлорамінуванням. Вони помітили, що за 30 хвилин часу контакту 1 мг/л ClO_2 знижує перетворення N,N-

диметилізопропіламіну, ранітидину та N,N-диметилбензиламіну в NDMA приблизно з 80% до 0,6%, 2,3% і 1,4% відповідно. Однак обробка ClO_2 попередників з низьким виходом NDMA (N,N-диметиланілін, метиленовий синій, 1,1-диметилгідразин і дамінозид) призводить до підвищення виходу NDMA [71]. Одним із пояснень може бути утворення диметиламіну в результаті реакції ClO_2 з третинними амінами. Це може призвести до збільшення утворення NDMA під час хлорамінування, оскільки диметиламін менш реакційноздатний щодо ClO_2 [70-72]. Підсумовуючи, окислення ClO_2 як попередню обробку для запобігання утворенню NDMA слід використовувати, лише якщо NDMA при хлорамінуванні значно перевищує вихід диметиламіну при попередньому окисленні ClO_2 [71].

Утворення хлориту можна контролювати шляхом застосування додаткової обробки двовалентним залізом або сульфітом, який відновлює ClO_2 і хлорит до хлориду [73, 74]. Це дозволяє застосовувати більш високі дози ClO_2 для обробки мікробруднювачів.

Заключні зауваження

ClO_2 демонструє високу реакційну здатність щодо анілінів, тиолів і фенолів і від помірної до низької реакційної здатності щодо амінів і активованих подвійних зв'язків. Ці фрагменти є попередниками утворення DBP при окисленні ClO_2 . Крім того, власне утворення FAC як вторинного окислювача відіграє значну роль в утворенні галогенованих DBP. Майже в усіх вищезазначених групах певні сполуки можуть утворювати власний FAC під час реакції з ClO_2 . Однак механізми реакцій ClO_2 демонструють значні варіації навіть для структурно подібних сполук (наприклад, фенолу та гідрохінону).

Тим не менш, добре відомо, що при окисленні ClO_2

як початковій реакції відбувається перенесення електронів. Хоча це може бути справедливим для більшості реакцій, деякі спостереження щодо окислення подвійного зв'язку вказують на початковий перенос кисню та утворення радикалів оксиду хлору (двоелектронне оксидо-відновлення). У наступній реакції ClO_2 може реагувати з утвореними продуктами першої реакції шляхом перенесення електронів або кисню. Обидва види перенесення кисню можуть зрештою призвести до FAC , який також може ініціювати утворення галогенованих органічних побічних продуктів. Однак два механізми (первинний і вторинний перенос кисню) утворюють різні неорганічні побічні продукти, тобто, хлорат (первинний перенос кисню) і хлорит (первинний перенос електронів). Первинно утворені неорганічні побічні продукти також можуть реагувати один з одним з утворенням кінцевих продуктів, що робить реакційну систему, однак, непередбачуваною.

З цією метою механізми реакції ClO_2 є набагато складнішими, ніж вважають на даний момент. Тому, маючи сучасні знання про ці механізми, неможливо зробити цілісного висновку про те, як протікають ці реакції та який тип DBP очікується. Таким чином, необхідні подальші дослідження механізмів реакції ClO_2 [75].

Література

1. Chang C.-Y. et al. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide *Journal of Hazardous Materials* B79 (2000) 89-102.
2. Drenat M., Pouillot M. Theoretical and practical approach to the disinfection of municipal waste water using chlorine dioxide, *Water Sci. Technol.* 25 (1992) 145-154.

3. Edwards G.A., Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids, *J. AWWA* 77 (3) (1993) 50-62.
4. Lykins Jr. B.W., Griese M.H. Using chlorine dioxide for trihalomethane control, *J. AWWA* 78 (6) (1986) 88-93.
5. WHO, Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in Drinking-water, WHO/ FWC/WSH/16.49, 2016, p. 24. https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/chlorine-chlorate-chlorite/en/.
6. USEPA, National Primary Drinking Water Guidelines, EPA 816-F-09-004. 1, 2009, p. 7. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf.
7. Umweltbundesamt, Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung, 22nd, Bundesministeriums für Gesundheit, 2020, pp. 1-32.
8. Werdehoff K.S., Singer P.C. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP, and the formation of inorganic by-products, *J. Am. Water Works Assoc.* 79 (1987) 107-113. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1987.tb02908.x>.
9. Terhalle J. et al. Chlorine dioxide—pollutant transformation and formation of hypochlorous acid as a secondary oxidant, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 9964-9971. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01099>.
10. Yang X., Guo W., Lee W. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter, *Chemosphere* 91 (2013) 1477-1485. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.014>.
11. Rouge V., Allard S., Croue J.-P., von Gunten U. In situ formation of free chlorine during ClO₂ treatment: implications on the formation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 13421-13429.

- <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04415>.
12. Gan W. et al. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances, *Water Res.* 159 (2019) 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>.
 13. Hu Y. et al. Volatile organic chloramines formation during ClO₂ treatment, *J. Environ. Sci.* 92 (2020) 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.020>.
 14. Sun Y. et al. Oxidative degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated industrial soil using chlorine dioxide, *Chem. Eng. J.* 394 (2020), 124857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124857>.
 15. Hupperich K. et al. Reaction of chlorine dioxide with organic matter - formation of inorganic products, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 2597-2606. <https://doi.org/10.1039/d0ew00408a>.
 16. Lutze H.V. Water, 6. Treatment by oxidation processes, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.) 2016. https://doi.org/10.1002/14356007.o28_o17.pub2.
 17. Hoigne J., Bader H. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (ClO₂) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds, *Water Res.* 28 (1994) 45-55. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90118-X).
 18. Black & Veatch Corporation, Chlorine dioxide, in: *Black & Veatch Corporation (Ed.), White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009, pp. 700-766. <https://doi.org/10.1002/9780470561331.ch14>.
 19. Gordon G. Is all chlorine dioxide created equal? *J. Am. Water Works Assoc.* 93 (2001) 163-174. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09186.x>.
 20. Gates D.J., Ziglio G., Ozekin K. State of the Science of Chlorine Dioxide in Drinking Water, *Water Research*

- Foundation/Fondazione AMGA, 2009.
21. Tratnyek P.G., Hoigne J. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water— II. Quantitative structure-activity relationships for phenolic compounds, *Water Res.*(1994) 57-66. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90119-8).
 22. Hull L.A. et al. Oxidations of amines. III. Duality of mechanism in the reaction of amines with chlorine dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1163-1170. <https://doi.org/10.1021/ja00981a023>.
 23. Napolitano MJ., Green BJ., Nicoson J.S., Margerum D.W. Chlorine dioxide oxidations of tyrosine, N-acetyltyrosine, and dopa, *Chem. Res. Toxicol.* 18 (2005) 501—508. <https://doi.org/10.1021/tx049697i>.
 24. Stewart D.J., Napolitano M.J., Bakhmutova-Albert E.V., Margerum D.W. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1639-1647. <https://doi.org/10.1021/ic701761p>.
 25. Napolitano M.J., Stewart D.J., Margerum D.W., Chlorine dioxide oxidation of guanosine 50-monophosphate, *Chem. Res. Toxicol.* 19 (2006) 1451-1458. <https://doi.org/10.1021/tx060124a>.
 26. Ison A., Odeh I.N., Margerum D.W. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8768-8775. <https://doi.org/10.1021/ic0609554>.
 27. Rav-Acha C., Choshen E. Aqueous reactions of chlorine dioxide with hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 1069-1074. <https://doi.org/10.1021/es00164a004>.
 28. von Sonntag C., von Gunten U. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2012.
 29. Hedberg T. et al. *Oxidation Techniques In Drinking Water Treatment Drinking Water Pilot Project Report IIA*

- Advanced Treatment Technology Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1979, pp. 481-509. EPA 570/9-79-020.
30. Wajon J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P. Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 396-402. <https://doi.org/10.1021/es00101a006>.
 31. Aguilar C.A.H., Narayanan J., Singh N., Thangarasu P. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO₂: a combined experimental and computational study, *J. Phys. Org. Chem.* 27 (2014) 440-449. <https://doi.org/10.1002/poc.3281>.
 32. Deborde M., von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review, *Water Res.* 42 (2008) 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
 33. How Z.T. et al. Organic chloramines in chlorine-based disinfected water systems: a critical review, *J. Environ. Sci.* 58 (2017) 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.025>.
 34. Lee W., Westerhoff P. Formation of organic chloramines during water disinfection - chlorination versus chloramination, *Water Res.* 43 (2009) 2233-2239. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.009>.
 35. Amiri F., Andrews S. Development of a size exclusion chromatography-electrochemical detection method for the analysis of total organic and inorganic chloramines, *J. Chromatogr. Sci.* 46 (2008) 591-595. <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.7.591>.
 36. Lau S.S. et al. 1,3,5-Trimethoxybenzene (TMB) as a new quencher for preserving redox-labile disinfection byproducts and for quantifying free chlorine and free bromine, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018)

- 926-941. [https://doi.org/ 10.1039/C8EW00062J](https://doi.org/10.1039/C8EW00062J).
37. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ninetieth ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 2010.
 38. Abdighahroudi M.S., Lutze H.V. Schmidt T.C. Determination of free chlorine based on ion chromatography—application of glycine as a selective scavenger, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 7713-7722. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02885-1>.
 39. Aguilar C.A.H. et al. A much-needed mechanism and reaction rate for the oxidation of phenols with ClO₂: a joint experimental and computational study, *Aust. J. Chem.* 66 (2013) 814. <https://doi.org/10.1071/CH13101>.
 40. Kolar J.J., Lindgren B.O., Pettersson B. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching, *Wood Sci. Technol.* 17 (1983) 117-128. <https://doi.org/10.1007/BF00369129>.
 41. Ni Y., Van Heiningen A.R.P., Shen X. Studies on the reactions of phenolic and non-phenolic lignin model compounds with chlorine dioxide, *J. Wood Chem. Technol.* 14 (1994) 243-262. <https://doi.org/10.1080/02773819408003096>.
 42. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 17 (1988) 1027-1284. <https://doi.org/10.1063/1.555808>.
 43. Wang P., He Y.L., Huang C.H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: reaction kinetics, product and pathway evaluation, *Water Res.* 44 (2010) 5989-5998. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.053>.
 44. Rosenblatt D.H. et al. The reaction of chlorine dioxide with triethylamine in aqueous solution 1, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2790-2794. <https://doi.org/10.1021/jo01045a072>.

45. Rosenblatt D.H. et al. Oxidations of amines. II. Substituent effects in chlorine dioxide oxidations, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1158-1163. <https://doi.org/10.1021/ja00981a022>.
46. Dennis W.H., Hull L.A., Rosenblatt D.H. Oxidations of amines. IV. Oxidative fragmentation, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3783-3787. <https://doi.org/10.1021/jo01287a012>.
47. Memnyi G., Lind J., Shen X. Electron transfer from indoles, phenol, and sulfite (SO₂) to chlorine dioxide (ClO₂), *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 134-137. <https://doi.org/10.1021/j100312a029>.
48. Goldstein E.C., Elits R., Rav-Acha C. The formation of cation-radicals by the action of chlorine dioxide on p-substituted styrenes and other alkenes, *Tetrahedron Lett.* (1986) 5989-5992. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85380-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85380-0).
49. Rav-Acha C., Choshen (Goldstein) E., Sarel S. Chlorine dioxide as an electrontransfer oxidant of olefins. Preliminary communication, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1728-1733. <https://doi.org/10.1002/hlca.19860690729>.
50. Kolar J.J. et al. Oxidation of styrene by chlorine dioxide and by chlorite in aqueous solutions, *Acta Chem. Scand.* 36b (1982) 599-605. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.36b-0599>.
51. Gan W. et al. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances, *Water Res.* 159 (2019) 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>.
52. Gordon G., Kieffer R.G., Rosenblatt D.H. The chemistry of chlorine dioxide, in: S.J. Lippard (Ed.), *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., 1972, pp. 201-286. <https://doi.org/10.1002/9780470166161.ch3>.
53. Leigh J.K., Rajput J., Richardson D.E. Kinetics and

- mechanism of styrene epoxidation by chlorite: role of chlorine dioxide, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6715-6727. <https://doi.org/10.1021/ic500512e>.
54. Peintler G., Nagypal I., Epstein I.R. Systematic design of chemical oscillators. 60. Kinetics and mechanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2954-2958. <https://doi.org/10.1021/j100370a040>.
55. Csordas V., Bubnis B., Fabian I., Gordon G. Kinetics and mechanism of catalytic decomposition and oxidation of chlorine dioxide by the hypochlorite ion, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1833-1836. <https://doi.org/10.1021/ic001106y>.
56. Alfassi Z.B., Huie R.E., Mosseri S., Neta P. Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical, *Int.J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 85—88. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).
57. Wang L., Margerum D.W. Hypohalite ion catalysis of the disproportionation of chlorine dioxide, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6099-6105. <https://doi.org/10.1021/ic020440m>.
58. Pocostales J.P. et al. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): the role of ozone consumption by dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 8248-8253. <https://doi.org/10.1021/es1018288>.
59. Mvula E., Von Sonntag C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 1749-1756. <https://doi.org/10.1039/b301824p>.
60. Yang X., Guo W., Lee W. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter, *Chemosphere* 91 (2013) 1477-1485. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.014>.

61. Gallard H., Von Gunten U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation, *Water Res.* 36 (2002) 65-74. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00187-7).
62. Rouge V. et al. Comparison of the impact of ozone, chlorine dioxide, ferrate and permanganate pre-oxidation on organic disinfection byproduct formation during post-chlorination, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 2382-2395. <https://doi.org/10.1039/d0ew00411a>.
63. Gan W. et al. ClO₂ pre-oxidation changes the yields and formation pathways of chloroform and chloral hydrate from phenolic precursors during chlorination, *Water Res.* 148 (2019) 250-260. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.055>.
64. Jackson D.E., Larson R.A., Snoeyink V.L. Reactions of chlorine and chlorine dioxide with resorcinol in aqueous solution and adsorbed on granular activated carbon, *Water Res.* 21 (1987) 849-857. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90162-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90162-X).
65. Norwood D.L. et al. Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 187-190. <https://doi.org/10.1021/es60162a012>.
66. de Laat J., Merlet N., Dore M. Chloration de composés organiques demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes. Incidence de l'azote ammoniacal, *Water Res.* 16 (1982) 1437-1450. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90242-1).
67. Larson R.A., Rockwell A.L. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 325-329. <https://doi.org/10.1021/es60151a014>.
68. Richardson S.D. et al. Identification of new drinking

- water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine, *Water Air Soil Pollut.* 123 (2000) 95-102. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4369-1_9.
69. Rav-Acha C., Serri A., Choshen E.G., Limoni B., Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimizing the formation of undesirable by-products, *Water Sci. Technol.* 17 (1985) 611-621. <https://doi.org/10.2166/wst.1985.0164>.
70. Lee C., Schmidt C., Yoon J., von Gunten U. Oxidation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2056-2063. <https://doi.org/10.1021/es062484q>.
71. Selbes M., Kim D., Karanfil T. The effect of pre-oxidation on NDMA formation and the influence of pH, *Water Res.* 66 (2014) 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.015>.
72. Lee Y., von Gunten U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical), *Water Res.* 44 (2010) 555—566. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.045>.
73. Katz A., Narkis N. Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts, *Water Res.* 35 (2001) 101-108. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00250-5).
74. Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment, *Water Res.* 36 (2002) 330-342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00194-4)
75. Abdighahroudi M. S. et al. Mechanisms and byproduct

formation in the application of chlorine dioxide
Comprehensive Analytical Chemistry Volume 92, 2021,
Pages 51-83.

РОЗДІЛ 9
УТВОРЕННЯ ХЛОРИТУ ПРИ ОКИСЛЕННІ
ДІОКСИДОМ ХЛОРУ МОДЕЛЬНИХ СПОЛУК З
РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА
ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН

У роботі [1] досліджували реакції ClO_2 з 30 модельними сполуками та 10 гуміновими речовинами у 2 поверхневих водах. Виявлено, що вихід ClO_2^- залежить від розподілу функціональних груп. Окислення ClO_2 амінів, дита тригідроксibenзолів при рН 7,0 давало вихід $\text{ClO}_2^- >50\%$, тоді як окиснення олефінів, тіолів і бензохінонів $<50\%$. Вихід ClO_2^- з гумінових речовин залежав від дози ClO_2 , рН і змінювався з різними інтервалами реакції, що відповідало поведінці модельних сполук. Фенольні фрагменти служили домінуючими швидкорреагуючими прекурсорами (протягом перших 5 хвилин дезінфекції). Ароматичні прекурсори (наприклад, нефенольні лігніни або бензохінони) сприяли утворенню ClO_2^- протягом більш тривалого часу реакції (до 24 годин). Загальна антиоксидантна здатність (показник кількості електронодонорних фрагментів), визначена методом Folin-Ciocalteu, була хорошим індикатором ClO_2^- -реактивних попередників у водах, які корелювали з потребою води в ClO_2 . Води з високою загальною антиоксидантною здатністю мали тенденцію генерувати більше ClO_2^- при еквівалентному впливі ClO_2 .

Окислення ClO_2 зазвичай починається з відриву одного електрона від органічних фрагментів з утворенням органічних радикалів і ClO_2^\cdot . Подальше окислення відповідних органічних радикалів ClO_2 включає перенесення кисню з вивільненням HOCl або перенесення електронів з вивільненням ClO_2^- [2, 3]. Концентрації ClO_2^- у водах, оброблених ClO_2 , залежать від застосованої дози ClO_2 і властивостей води [4]. Перетворення ClO_2^- у

вираженні спожитого ClO_2 (представленого [утвореним ClO_2^-]/[спожитим ClO_2] $\times 100$ %) виявилось незалежним від концентрації DOC [5]. Широкий діапазон конверсій ClO_2^- — від 30% до 70% — спостерігався під час окислення ClO_2 або пілотних випробувань різних вод (рН 6,5-8,5, 4-25 °С, 0,5-48 годин час реакції) [5, 6] Це означає, що структури та кількість ClO_2 -реакційноздатних органічних частин у водах відіграють більш важливу роль у перетвореннях ClO_2^- під час обробки ClO_2 .

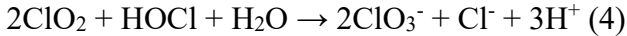
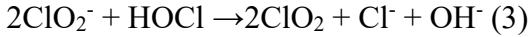
Гумінові речовини є всюдисущими у водному середовищі та складаються з різноманітних ClO_2 -реактивних центрів [7, 8]. ClO_2 переважно реагує з гідрофобними фракціями гумінових речовин і розкладає високомолекулярні фракції [9], що призводить до утворення деяких органічних і неорганічних побічних продуктів із ClO_2 як такого. Оцінено утворення органічних побічних продуктів після окислення ClO_2 . Наприклад, після обробки гумінових речовин ClO_2 спостерігалось збільшення утворення альдегідів і карбонових кислот [10, 11]. Кількість загального органічного галогену (ТОСІ), що утворюється під час окислення ClO_2 , як правило, у десять разів нижча у порівнянні із хлоруванням [12]. З іншого боку, дослідження утворення неорганічних побічних продуктів (тобто ClO_2^- і ClO_3^-) під час окислення ClO_2 досить розрізнені та обмежені. Механізми трансформації органічних компонентів (наприклад, третинних амінів, лігнінів, фенолів і олефінів) під впливом ClO_2 добре вивчені [13 -16]. Однак, зменшення ClO_2 per se в цих реакціях вивчене недостатньо. Слід визнати необхідними систематичні дослідження утворення ClO_2^- в результаті окислення ClO_2 сполук з різними функціональними групами та впливу різних умов окислення (тобто рН, дози та часу реакції). По-перше, окислення ClO_2 сполук з різними функціональними групами демонструє різноманітні перетворення ClO_2 .

Попередні дослідження показали, що приблизно 50% спожитого ClO_2 перетворювалося на ClO_2^- при молярному співвідношенні ClO_2 до фенолу 2, тоді як перетворення ClO_2^- майже на 70% спостерігалось при молярному співвідношенні ClO_2 до гідрохінону 6 [16]. Кінцевий продукт відновлення ClO_2 може відрізнитися залежно від відновних потенціалів прекурсорів, як у рівняннях (1) і (2) [17, 18]. Хоча ClO_2^- є основним продуктом окислення ClO_2 , деякі сполуки з сильною нуклеофільністю можуть додатково відновлювати ClO_2 до Cl^- . Наприклад, цистеїн може відновлювати ClO_2 до Cl^- у нейтральних або слабокислих умовах [19].



По-друге, залишається невідомим вплив умов реакції (тобто дози ClO_2 , рН і часу реакції) на вихід ClO_2 під час окислення ClO_2 органічних фрагментів. Специфікація органічного продукту змінюється залежно від доз ClO_2 . Наприклад, бензохінони були ідентифіковані як основні продукти окислення ClO_2 фенолу при молярному співвідношенні ClO_2 до фенолу менше 1 [16], тоді як карбонові кислоти утворюються при молярному співвідношенні ClO_2 до фенолу вище 3 [19]. Подібна тенденція спостерігалася під час окислення амінокислот із кільцевою структурою (наприклад, триптофану, гістидину та тирозину). Тут основні продукти переміщуються від кільцевих структур до малих ланцюгів, оскільки дози ClO_2 збільшуються від 0,25 до 4 молярних концентрацій цільових амінокислот [20, 21]. Вплив дози ClO_2 на структуру неорганічних продуктів потребує подальшого дослідження. Крім того, рН реакції впливає на перетворення ClO_2^- від окислення ClO_2 . Хоча ClO_2 стабільний у типовому діапазоні рН води (рН 6-8) [22], рН води впливає не лише на реакційну здатність певних прекурсорів щодо ClO_2 , але й на кінетику

побічних реакцій, пов'язаних із неорганічними побічними продуктами (ClO_2^- , ClO_3^- і HOCl) [23, 24]. Наприклад, депротоновані аміни швидше реагують з ClO_2 [13, 25]. Побічні реакції (рівняння 3, 4) під час окислення ClO_2 також залежать від умов рН [26].



Таким чином, цілями дослідження [1] були:

- (i) кількісна оцінка виходу ClO_2^- від окислення ClO_2 тридцяти ClO_2 -реакційноздатних модельних сполук, що містять різні функціональні групи, включаючи феноли, олефіни, аміни, тіоли та гетероциклічні сполуки;
- (ii) дослідження кінетики утворення ClO_2^- при окисненні ClO_2 десяти гумінових речовин і кореляції з їхніми фізико-хімічними властивостями;
- (iii) вивчення впливу умов реакції (тобто часу реакції, рН і дози ClO_2) на утворення ClO_2^- і ClO_3^- при окисненні модельних сполук і гумінових речовин;
- (iv) формулювання механізмів відновлення ClO_2 шляхом дослідження перенесення електронів під час окислення гумінових речовин на основі розподілу неорганічних побічних продуктів.

9.1 ClO_2 -окиснення модельних сполук.

На рис. 9.1 показано вихід ClO_2^- і ClO_3^- від окислення ClO_2 вибраних модельних сполук, коли молярне співвідношення ClO_2 до прекурсора становило 5:1. Виходи розраховуються шляхом ділення кількості утворених побічних продуктів на спожитий ClO_2 у молярних концентраціях.

Коли ClO_2 був у надлишку, вихід ClO_2^- при окислення фенолу становив близько 50% ($47,1 \pm 0,5\%$), що узгоджується з результатами попередніх досліджень [2, 16].

Незважаючи на різноманітність замісників, середня конверсія ClO_2 від окислення моногідроксибензолів становила $47 \pm 4,3\%$, за винятком 4-амінофенолу ($84 \pm 1,7\%$).

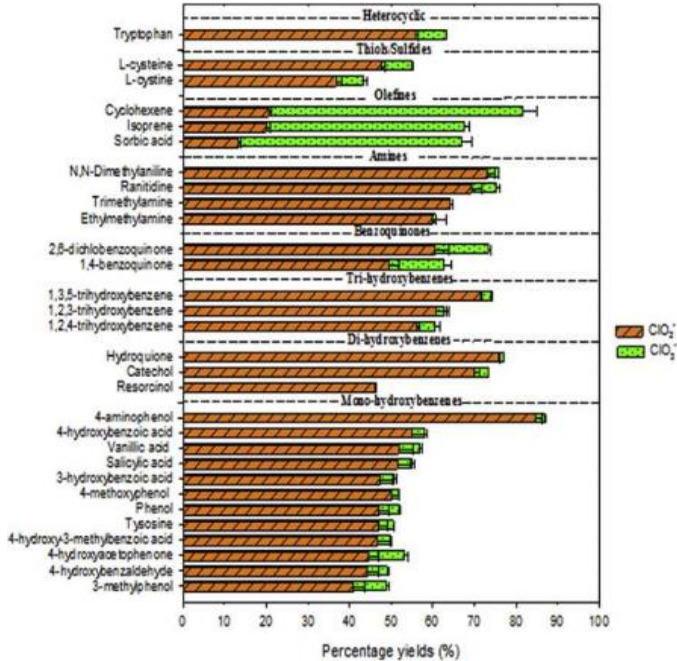


Рис. 9.1 Відсоткові виходи ClO_2^- і ClO_3^- від 2-годинного окислення ClO_2 модельних сполук. Модельні сполуки = 0,1 мМ, ClO_2 = 0,5 мМ, рН = 7,0. Відсоток виходу = [утворений побічний продукт, мМ]/[спожитий ClO_2 , мМ] x 100%. Смуги помилок представляють різницю в концентраціях дубльованих зразків.

Положення замісника на моногідроксибензолі, очевидно, не мало істотного впливу на вихід ClO_2^- . Наприклад, окислення ClO_2 4-гідроксибензойної кислоти

(пара-заміщеної), 3-гідроксибензойної кислоти (орто-заміщеної) і саліцилової кислоти (мета-заміщеної) продемонструвало порівнянний вихід ClO_2^- ($51 \pm 3,1\%$). Проте окислення ди- та тригідроксибензолів демонструвало значно вищі виходи ClO_2^- , ніж моногідроксибензолів ($p < 0,05$). Конверсії ClO_2^- за реакціями гідрохінону та катехолу досягали $76 \pm 0,1\%$ та $70 \pm 1,3\%$ відповідно. Конверсії ClO_2^- від окислення ClO_2 тригідроксибензолів перевищували 55%, а вихід ClO_2^- від окислення 1,3,5-тригідроксибензолу досягав $72 \pm 0,2\%$.

Відмінності у виході ClO_2^- від окислення фенолів ClO_2 можна пояснити різними шляхами їхнього розкладання. Згідно з опублікованими дослідженнями, бензохінони є основними органічними продуктами окислення фенолів ClO_2 шляхом утворення фенокиських радикалів після переносу одного електрона з подальшим переносом кисню до бензольних кілець [27, 28]. Конверсія ClO_2^- зі стадії утворення фенокиського радикалу теоретично становить 100% (тобто одна молекула ClO_2 відновлюється до однієї молекули ClO_2^-) [29]. Однак, як тільки HOCl , а не ClO_2^- , виділяється на етапі заміщення кисню, як показано в дослідженні Rogue et al. [2], спостережувана конверсія ClO_2^- зменшується.

Результати дослідження модельних сполук підтверджують теоретичний механізм, що описує утворення ClO_2^- в результаті реакцій між органічними сполуками та ClO_2 . Той факт, що більш високі конверсії ClO_2^- спостерігалися в реакціях з ди- і тригідроксибензолами, ніж з моногідроксибензолами, побічно демонструє, що переважання конверсії з гідроксильних груп у фенокиські радикали (а потім у карбонільні групи) призводить до вищих виходів ClO_2^- . Крім того, відмінності у виході ClO_2^- спостерігалися при різних молярних співвідношеннях ClO_2 до прекурсорів. При $[\text{ClO}_2]_0/[\text{P}] = 1:5$ вихід ClO_2^- від

окислення фенолу, 4-гідроксибензойної кислоти та гідрохінону досяг $61 \pm 2,0\%$, $60 \pm 1,3\%$ і $91 \pm 1,0\%$, відповідно. Окиснення цих фенольних сполук з дефіцитом ClO_2 показало вищі виходи ClO_2^- , ніж окиснення з надлишком ClO_2 ($[\text{ClO}_2]_0/[\text{P}] = 1:0,2$) ($47 \pm 0,5\%$, $55 \pm 2,7\%$ і $76 \pm 0,1\%$ відповідно). Тим часом бензохінони, основні органічні продукти окислення фенолів ClO_2 [2, 30], можуть далі реагувати з ClO_2 . Зміни характерних піків спостерігалися при розпаді 1,4-бензохінону ClO_2 за допомогою УФ-видимого спектру. Однак вихід ClO_2^- при окисненні 1,4-бензохінону був відносно низьким і становив $50 \pm 2,5\%$ (рис. 9.1). Цей результат показав, що подальша деградація хінонових фрагментів може призвести до нижчих виходів ClO_2^- , які спостерігаються при окисненні фенольних сполук із надлишком ClO_2 .

Виходи ClO_2^- з досліджуваних амінів були вище 60% при $[\text{ClO}_2]_0/[\text{P}] = 1:0,2$. Зокрема, вихід ClO_2^- становив $64 \pm 0,6\%$ для триметиламіну, $60 \pm 4,6\%$ для етилметиламіну, $69 \pm 2,7\%$ для ранітидину та $73 \pm 1,8\%$ для N,N-диметиланіліну. Навпаки, значно нижчі виходи ClO_2^- в діапазоні 10-20% спостерігалися в реакціях з олефінами. Попереднє дослідження показало, що окислення ClO_2 стиrolу, олефіну, призвело до незначного рівня ClO_2^- , особливо в кислому середовищі [31]. У випадку цистеїну та цистину (сірковмісних сполук) вищі виходи ClO_2^- спостерігалися, коли ClO_2 був у надлишку, що було протилежно спостереженням щодо фенольних сполук. Наприклад, при окисненні цистеїну вихід ClO_2^- становив $48 \pm 0,8\%$ при $[\text{ClO}_2]_0/[\text{P}] = 1:0,2$. Однак вихід ClO_2^- впав до $10 \pm 1,5\%$, коли цистеїн був у надлишку над ClO_2 . Сірковмісні групи (наприклад, тіоли та сульфіді) можуть додатково відновлювати ClO_2 до Cl^- через їх сильну нуклеофільність [32, 33], що пояснює значно нижчі виходи ClO_2^- при нижчих дозах ClO_2 .

Вихід ClO_3^- , іншого регульованого побічного продукту, від окислення ClO_2 модельних сполук був нижчим за 10%, за винятком бензохінонів і олефінів. Вихід ClO_3^- від окислення олефінів і бензохінонів становив близько 50% і 15% відповідно. Примітно, що приблизно 15-40% спожитого ClO_2 було перетворено на HOCl під час окислення модельних сполук, що може сприяти утворенню ClO_2^- згідно з рівнянням (4) [34]. Щоб перевірити це уявлення, утворення ClO_3^- в результаті окислення олефінів (сорбінової кислоти та циклогексену) і фенолів (ванілінової кислоти та тригідроксибензолу) порівнювали з присутністю або без присутності гліцину, селективного поглинача HOCl . Концентрації ClO_3^- були знижені на 20-40% за наявності гліцину, за винятком тригідроксибензолу. Це вказує на те, що утворення ClO_3^- було лише частково похідним від побічної реакції між ClO_2^- і HOCl (рівняння 4). Однак значна кількість ClO_3^- все ще виникала в присутності гліцину. Інші окислювальні речовини, що утворюються під час окислення ClO_2 , такі як Cl_2O_4 і ClO^* , також можуть сприяти утворенню ClO_3^- через реакцію дисмутації або реакції з ClO_2 або ClO_2^- [26, 31].

Диспропорціонування, дисмутації реакції (процеси) — перерозподіл атомів або їх груп між двома однаковими молекулами, в яких одна молекула отримує те, що втрачає друга, внаслідок чого речовина перетворюється на дві або більше сполук, з яких одні містять більшу, а інші — меншу кількість цих атомів або груп, ніж вихідна речовина.

Результати окислення ClO_2 модельних сполук показали, що вихід ClO_2^- залежить від характерних функціональних груп прекурсорів. Окислення амінів, ди- та тригідроксибензолів показало вихід $\text{ClO}_2^- > 50\%$, що вказує на те, що шлях перенесення одного електрона був домінуючим механізмом реакції. Окислення олефінів давало вихід ClO_3^- приблизно на 50% із участю HOCl та

інших проміжних сполук у його утворенні. Окислення тіолів мало найвищий вихід Cl^- (~32%) через їхні високі відновні потенціали, щоб мати змогу ще більше зменшувати ClO_2^- .

9.2 ClO_2 окиснення гумінових речовин і природних вод

9.2.1 Хлоритоутворення при окисленні гумінових речовин ClO_2

Десять гумінових речовин обробляли ClO_2 протягом 24 годин при масовому співвідношенні $\text{ClO}_2:\text{DOC}$ 2. Спостерігали за утворенням ClO_2^- , ClO_3^- , Cl^- , вільного хлору (HOCl/OCl) та TOCl . Сума проаналізованих побічних продуктів становила 88-98% спожитого ClO_2 при окисленні кожної гумінової речовини. Конверсії ClO_2^- з гумінових речовин через 24 години коливалися від 48% до 67% (медіана 62%). Крім того, 18,1-30,0% спожитого ClO_2 (медіана 23,1%) перетворювалося на Cl^- , другий за поширеністю відновлений продукт. Невеликі кількості спожитого ClO_2 перетворювалися на ClO_2^- і TOCl (4,8% і 2,5% відповідно).

Як показано на рис. 9.2а, концентрація ClO_2^- різко зросла в перші 5 хвилин реакції. Слід зазначити, що вихідний ClO_2^- , що утворився в перші 5 хв, становив 25-52% (в середньому 37%) кінцевих концентрацій ClO_2^- (через 24 години) від окислення ClO_2 гумінових речовин. Утворення ClO_2^- тривало з часом, але темпи утворення були набагато повільнішими. Таким чином, перші 5 хвилин окислення ClO_2 можна розглядати як фазу швидкої реакції, що характеризується коливанням утворення ClO_2^- .

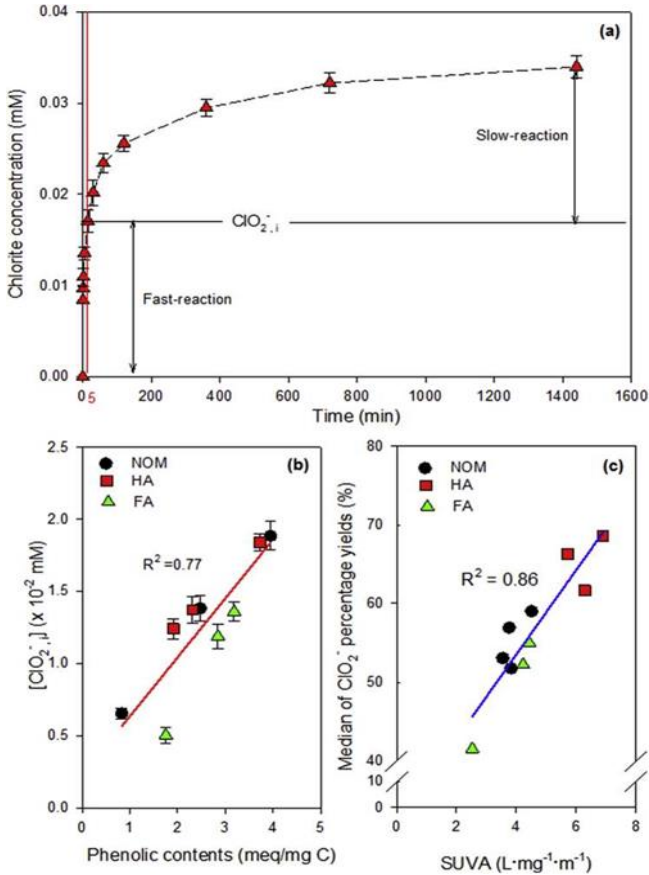


Рис. 9.2 (а) Кінетика утворення ClO_2^- при окисненні ClO_2 гумінових речовин; (б) кореляція між початковим утворенням хлориту ($[\text{ClO}_2^-]_i$) і вмістом фенолів у гумінових речовинах; (с) кореляція між значеннями SUVA гумінових речовин та їхнім середнім молярним відсотком виходу ClO_2^- ($\text{DOC} = 2$ мг/л, $\text{ClO}_2 = 0,06$ мМ, $\text{pH} = 7,0$). Смуги помилок представляють різницю в концентраціях дубльованих зразків.

Концентрація ClO_2^- , що утворюється в цій фазі ($[\text{ClO}_2^-, i]$), означає швидкореагуючі попередники в окисленні ClO_2 . Наступна фаза повільної реакції характеризується стабільним виходом ClO_2 і повільним утворенням ClO_2^- . Медіанні виходи ClO_2^- протягом 24-годинного періоду реакції свідчать про наявність повільно реагуючих прекурсорів при окисленні ClO_2 , що відповідає стабільним виходам ClO_2^- за тривалого часу реакції. Слід зазначити, що середні значення виходу ClO_2^- від окиснення гумінових речовин відрізняються від медіанних значень менше ніж на 3%.

Кореляція з $R^2 = 0,77$ спостерігалася між $[\text{ClO}_2^-, i]$ та вмістом фенолів у гумінових речовинах (рис. 9.2b), що свідчить про важливість фенольних фрагментів як швидко реагуючих попередників утворення ClO_2^- .

Була також позитивна кореляція ($R^2 = 0,84$) між питомим УФ-поглинанням при 254 нм (SUVA) гумінових речовин та середнім виходом ClO_2^- (рис. 9.2c), що підкреслює важливість ароматичних структур як попередників ClO_2^- . Гумінові кислоти продемонстрували вищі виходи ClO_2^- , ніж фульвокислоти ($p < 0,05$). Середній вихід ClO_2^- для різних вод становив 62%, 69% і 66% для перших і 42%, 52% і 55% для других. Як зазначено вище для модельних сполук, вихід ClO_2^- пов'язаний з розподілом функціональних груп (наприклад, фенолів, амінів, олефінів і гетероциклічних кілець), багато з яких є суміжними з ароматичними структурами. Тобто, високоароматичні гумусові речовини, як правило, мають більше ClO_2^- -реакційних центрів, що призводить до більш високого виходу ClO_2^- під час реакції. Повільно реагуючі прекурсорі (наприклад, олефіни та нефенольні лігніни) та окислені продукти швидко реагуючих прекурсорів, імовірно, відповідальні за утворення ClO_2^- у фазі повільної реакції [14, 15]. Наприклад, подальше окислення фрагментів

хінону, що утворюються в результаті окислення ClO_2 фенолів, сприяло виходу ClO_2^- у цей пізніший період [35]. Під час тривалого окислення ClO_2 гумінових речовин спостерігалось зниження значень SUVA [36, 37]. Це також підтверджує, що ароматичні фрагменти є важливими повільно реагуючими попередниками утворення ClO_2^- . Спостерігалися незначні кореляції між значеннями SUVA та $[\text{ClO}_2^-, \text{i}]$, а також між вмістом фенолу та середнім виходом ClO_2^- . Ці результати також підтвердили важливість прекурсорів з різними функціональними групами на різних фазах реакції.

Крім того, вихід ClO_2^- від окислення гумусових речовин залежить від дози ClO_2 . Середній вихід ClO_2^- з вибраного зразка поверхневої води протягом 24-годинної реакції становив 60% при масовому співвідношенні ClO_2 :DOC 1. Це було значно вище, ніж вихід при масовому співвідношенні ClO_2 :DOC 2 і 3. Подібні тенденції спостерігались для інших зразків — вихід ClO_2^- при меншій дозі ClO_2 був значно вищим, ніж при вищій дозі ($p < 0,05$), при цьому одночасно виявлено збільшення виходу HOCl . Це кореспондується із результатами нещодавнього дослідження: збільшення доз ClO_2 призвело до більшого утворення вільного хлору під час окислення ClO_2 гумінових речовин [2].

Також оцінювали вплив рН на утворення ClO_2^- і ClO_3^- при окисненні гумінових речовин. Концентрація ClO_2^- зростала зі збільшенням рН, при цьому утворення ClO_2^- у типових умовах попереднього окислення (тобто рН 6,0), було нижче, ніж у пост-окисненні (тобто рН $> 7,0$) при тій самій дозі ClO_2 . Підвищення рН викликало більше депротонованих попередників, таким чином дозволяючи ClO_2 краще окислювати органічні частини, щоб виробляти більше ClO_2^- . Наприклад, pK_a більшості фенольних фрагментів у гумусових речовинах знаходиться в діапазоні

8-10 [38]. Більшість ClO_2 -реакційних амінів у воді, ймовірно, мають значення $pK_a > 7,0$ [24]. При цьому вплив рН на утворення ClO_3^- був незначним, тому рівень ClO_3^- при різних значеннях рН також був невеликим ($< 0,3$ мг/л).

9.2.2 Антиоксидантні властивості та перенесення електронів під час окислення ClO_2

Окислення гумінової речовини ClO_2 включає перенесення електронів від органічних фрагментів до молекул ClO_2 . ClO_2 сприяє прийому лише одного електрона для утворення ClO_2^- . Одночасно також відбувається відновлення, що включає перенесення трьох і п'яти електронів, що призводить до вивільнення HOCl і Cl^- відповідно. Утворення відновлених продуктів під час окиснення ClO_2 тісно пов'язане з електродонорними властивостями (загальною антиоксидантною здатністю) прекурсорів. Аналіз базується на перенесенні електронів між водними матрицями та реактивом Folin-Сіocalteu [39], який подібний до механізму окислення ClO_2 . Аналіз охоплює більшість електродонорних компонентів, які містяться у воді, включаючи феноли, сірковмісні фрагменти, аміни, гетероциклічні сполуки (наприклад, піроли та піримідини) та деякі неорганічні іони (наприклад, Fe^{2+} , Mn^{2+} та I) [40], які збігаються з більшістю ClO_2 -реакційноздатних фрагментів. Таким чином, аналіз може кількісно визначити відновну активність щодо ClO_2 вод, що містять гумінові речовини. Слід зазначити, що значення ТАС (total antioxidant capacity) гумусових речовин не корелюють з їхніми значеннями SUVA, тобто ТАС може представляти реактивні електродонорні фрагменти, які не мають значного поглинання при 254 нм.

На рис. 9.3а показано загальний перенос електронів від гумінових речовин разом із їх загальною

антиоксидантною здатністю. Слід зазначити, що оцінка перенесених електронів базувалася на концентрації відновлених продуктів 24-годинної реакції, які являли собою більшість доступних попередників у тривалому окисленні ClO_2 .

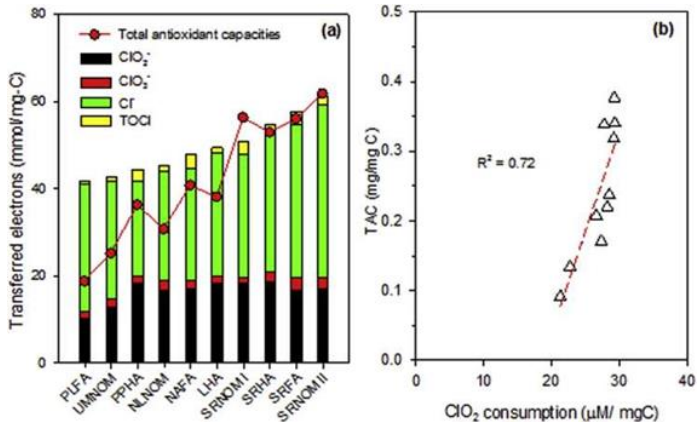


Рис. 9.3 (а) Розрахункова кількість перенесених електронів від гумінових речовин до ClO_2 після 24 год реакції; (б) кореляція між загальною антиоксидантною здатністю гумінових речовин і споживанням ClO_2 .

Гумінові речовини, екстраговані із води річки Suwannee (SRNOM I і II, HA і FA), продемонстрували найбільший перенос електронів на ClO_2 (51-61 мкмоль/мг С), тоді як PLFA і UMNOM найменший (42 і 43 мкмоль/мг С відповідно). Хороша кореляція ($R^2 = 0,86$) спостерігалася між розрахунковою кількістю перенесених електронів після 24-годинної реакції та ТАС гумусових речовин (рис. 9.3а). Крім того, ТАС гумусових речовин показали позитивну кореляцію з потребою гумусових речовин у ClO_2 ($R^2 = 0,72$) (рис. 9.3б). Однак не спостерігалася жодних кореляцій ТАС

з утворенням ClO_2^- або ClO_3^- окремо. Ці результати, як правило, підтверджують, що значення ТАС, кількісно визначені за допомогою аналізу Folin-Ciocalteu, можуть добре відображати загальну кількість реактивних попередників щодо ClO_2 .

Подальші експерименти проводилися на природних водах, SW1 і SW2. Потреба ClO_2 для SW1 при різних масових співвідношеннях $\text{ClO}_2:\text{DOC}$ була на 24-38% вищою, ніж у SW2, хоча значення DOC для SW1 було вдвічі менше, ніж для SW2. Це можна пояснити вищими значеннями ТАС SW1, ніж SW2.

9.2.3 Інтеграція утворення хлориту з впливом ClO_2

Враховуючи залежність утворення ClO_2^- від часу та дози, розраховано кумулятивну експозицію дезінфікуючого засобу (СТ) шляхом інтегрування залишкових концентрацій ClO_2 ($c(t)$) протягом часу реакції. На рис. 9.4а показано утворення ClO_2^- як функцію СТ для гумінових речовин і поверхневих вод.

Значення СТ, необхідне для досягнення порогового рівня ClO_2^- , дозволеного згідно з правилами USEPA (1 мг/л), було позначено як СТ_{MCL} . При масовому співвідношенні $\text{ClO}_2:\text{DOC}$, що дорівнює 2, значення СТ_{MCL} суттєво відрізнялися серед зразків. Значення СТ_{MCL} для гумусових речовин з ТАС вище 0,2 мг - мг С були нижче 50 мг-хв-л. PLFA і ULNOM з відносно низьким ТАС мали вищі значення СТ_{MCL} 225 і 900 мг-хв-л відповідно. Тобто, води з нижчими ТАС можуть мати вищі значення СТ_{MCL} . Однак утворення ClO_2^- з SW1 завжди було нижче MCL, хоча застосована доза ClO_2 (3,6 мг/л) була збільшена до 3-кратного рівня DOC. Менше утворення ClO_2^- може бути результатом низького значення DOC SW1, що вказує на обмежений вміст реакційноздатних прекурсорів.

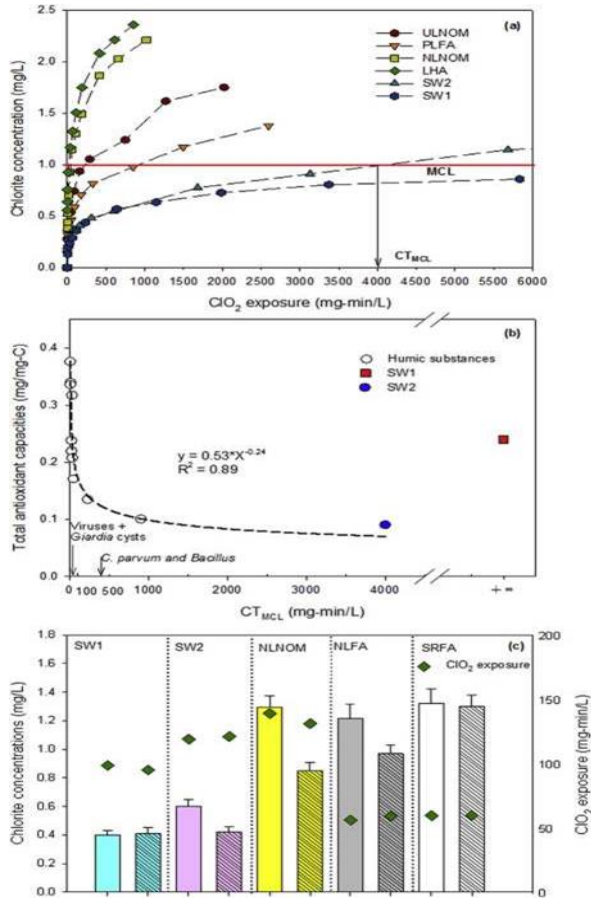


Рис. 9.4. (а) Хлоритоутворення при окисненні ClO₂ гумусових речовин і поверхневих вод (масове співвідношення ClO₂:DOC = 2:1, pH = 7,0); (б) кореляції між значеннями ТАС зразків і максимальним впливом ClO₂, що досягає ГДК хлориту. СТ, необхідні для інактивації певних мікроорганізмів, позначені стрілками; (с) утворення хлориту в різних схемах дезінфекції з однаковим впливом ClO₂ (високий C₀ відноситься до масового співвідношення ClO₂:DOC 3:1, а низький C₀ відноситься до масового співвідношення ClO₂:DOC 1:1). Смуги помилок представляють різницю в концентраціях дубльованих зразків.

У практиці дезінфекції значення $CT > 20$ мг-хв-л для ClO_2 повинно бути достатнім для досягнення 99,9% інактивації цист лямблій і 99,99% інактивації вірусів, згідно з керівництвом USEPA [41]. Однак для інактивації стійких до хлору мікроорганізмів, таких як ооцисти *S. parvum* і спори *Bacillus subtilis*, необхідне значення CT більше 400 мг-хв-л [42]. Таким чином, існує компроміс між надійною інактивацією та утворенням ClO_2^- як функції впливу ClO_2 . Очищення води з високим значенням ТАС призведе до утворення більшої кількості ClO_2^- для досягнення такої ж інактивації мікроорганізмів (рис. 9.4b). У випадку реальних вод ситуацію складніше визначити через наявність у воді різноманітних відновлюючих органічних компонентів та іонів.

Щоб досягти бажаного значення CT для інактивації патогенів, може знадобитися використовувати вищу концентрацію дезінфікуючого засобу протягом коротшого часу експозиції або нижчу концентрацію дезінфікуючого засобу протягом більшої експозиції. Враховуючи загальний період дезінфекції від 15 хвилин до 2 годин, який застосовується у практиці водоочистки, більша кумулятивна доза ClO_2 за коротший час впливу є кращою через зменшене (або еквівалентне) утворення ClO_2^- (рис. 9.4c). Подібна тенденція спостерігалася при утворенні ClO_3^- . Це свідчить про те, що на практиці контроль утворення ClO_2^- і ClO_3^- є більш оптимальним, коли ClO_2 використовується як попередній окислювач або основний дезінфікуючий засіб з відносно коротким часом контакту, як правило, 15-30 хвилин. Крім того, трохи більша доза ClO_2 може бути прийнятною для попередньої обробки ґрунтових вод, що містять $Fe(II)$ і $Mn(II)$ (зазвичай присутні в ґрунтових водах), враховуючи, що основним продуктом відновлення в таких випадках буде Cl^- , а не ClO_2^- [22]. Якщо ClO_2 використовується як вторинний дезінфікуючий засіб для

забезпечення залишків у системі розподілу, може утворитися більше ClO_2^- через подовжений час реакції при більш високих дозах ClO_2 .

Висновки

Вихід ClO_2^- при окисненні ClO_2 модельних сполук залежав від розподілу функціональних груп. Окислення амінів, ди- та тригідроксibenзолів ClO_2 дало вихід ClO_2^- понад 50%, тоді як окислення олефінів, тіолів і бензохінонів менше 50%. Виявлено, що фенольні фрагменти в гумінових речовинах є домінуючими швидкореагуючими попередниками, відповідальними за масивне утворення ClO_2^- у перші 5-хвилин реакції. Значення SUVA гумусових речовин корелюють із виходом ClO_2^- за тривалий час реакції. Це вказує на те, що інші ароматичні прекурсори є важливими повільно реагуючими попередниками утворення ClO_2^- . Застосування адсорбції активованим вугіллям, ультрафільтрації або попереднього окислення перманганатом або фератом для видалення фенольних фрагментів перед додаванням ClO_2 може ефективно зменшити утворення ClO_2^- . Порівняно з SUVA, значення ТАС може краще відобразити потребу води в ClO_2 , оскільки воно охоплює деякі ClO_2^- -реактивні фрагменти з незначним поглинанням ультрафіолетового випромінювання. Гумінові речовини з вищим ТАС мають тенденцію генерувати більше ClO_2^- при еквівалентному впливі ClO_2 . Тому значення ТАС можуть бути багатообіцяючим орієнтиром для збалансування компромісу між утворенням ClO_2^- та надійною інактивацією на практиці. У майбутньому дослідженні слід розглянути подальшу перевірку зразків природної води з різних джерел.

Література

1. Gan W. et al. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances Water Research 159 (2019) 348-357 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>
2. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.-P., von Gunten, U., 2018. In situ formation of free chlorine during ClO₂ treatment: implications on the formation of disinfection byproducts. Environ. Sci. Technol. 52 (22), 13421-13429.
3. Terhalle J. et al. 2018. Chlorine dioxide—pollutant transformation and formation of hypochlorous acid as a secondary oxidant. Environ. Sci. Technol. 52 (17), 9964-9971.
4. Korn, C., Andrews, R.C., Escobar, M.D., 2002. Development of chlorine dioxide related by-product models for drinking water treatment. Water Res. 36 (1), 330-342.
5. Schmidt, W., Bohme, U., Sacher, F., Brauch, H.-J., 2000. Minimization of disinfection by-products formation in water purification process using chlorine dioxide— case studies. Ozone Sci. Eng. 22 (2), 215-226.
6. Collivignarelli, C., Sorlini, S., 2004. Trihalomethane, chlorite and bromate formation in drinking water oxidation of Italian surface waters. J. Water Supply Res. Technol. - Aqua 53 (3), 159-168.
7. Pomes, M.L., Green, W.R., Thurman, E.M., Orem, W.H., 1999. DBP formation potential of aquatic humic substances. J. Am. Water Work. Assoc. 91 (3), 103-115.
8. Singer, P.C., 1999. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. Water Sci. Technol. 40 (9), 25-30.
9. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczyk-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter

- fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38 (3), 547-558.
10. Dabrowska, A., Swietlik, J., Nawrocki, J., 2003. Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Res.* 37 (5), 1161-1169.
 11. Raczyk-Stanislawiak, U., Swietlik, J., Dabrowska, A., Nawrocki, J., 2004. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂—case study. *Water Res.* 38 (4), 1044-1054.
 12. Hua, G.H., Reckhow, D.A., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res.* 41 (8), 1667-1678.
 13. Hull L. et al. 1967. Oxidations of amines. III. Duality of mechanism in the reaction of amines with chlorine dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (5), 1163-1170.
 14. Ni, Y., Shen, X., van Heiningen, A.R.P., 1994. Studies on the reactions of phenolic and non-phenolic lignin model compounds with chlorine dioxide. *J. Wood Chem. Technol.* 14 (2), 243-262.
 15. Rav-Acha, C., Choshen, E., Sarel, S., 1986. Chlorine dioxide as an electron-transfer oxidant of olefins. *Helv. Chim. Acta* 69 (7), 1728-1733.
 16. Wajon, J.E., Rosenblatt, D.H., Burrows, E.P., 1982. Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 16 (7), 396-402.
 17. Bard, A., 1985. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Routledge, New York.
 18. Haynes, W.M., 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press, Boca Raton, FL.
 19. Rav-Acha, C., 1998. *Quality and Treatment of Drinking Water II*, vols. 143-175. Springer, Berlin, Heidelberg.
 20. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2009. Chlorine dioxide reaction with selected amino acids in water. *J. Hazard Mater.* 164 (2), 1089-1097.

21. Stewart, D.J., Napolitano, M.J., Bakhmutova-Albert, E.V., Margerum, D.W., 2008. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan. *Inorg. Chem.* 47 (5), 1639-1647.
22. Aieta, E.M., Berg, J.D., 1986. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *J. Am. Water Work. Assoc.* 78, 62-72.
23. Baribeau, H. et al., 2002. Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems. *J. Am. Water Work. Assoc.* 94 (7), 96-105.
24. Uzun, H., Kim, D., Karanfil, T., 2018. Deactivation of wastewater-derived N-nitro- sodimethylamine precursors with chlorine dioxide oxidation and the effect of pH. *Sci. Total Environ.* 635, 1383-1391.
25. Rosenblatt D., et al. 1967. Oxidations of amines. II. substituent effects in chlorine dioxide oxidations. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (5), 1158-1163.
26. Kortvelyesi, Z., 2004. Analytical Methods for the Measurement of Chlorine Dioxide and Related Oxychlorine Species in Aqueous Solution. Doctoral Dissertation. Miami University, Oxford, OH.
27. Lindgren, B.O., Svahn, C.M., Widmark, G., 1965. Chlorine dioxide oxidation of cyclohexene. *Acta Chem. Scand.* 19 (1), 7-13.
28. Stevens, A.A., 1983. Reaction products of chlorine dioxide. *Environ. Health Perspect.* 46 (46), 101-110.
29. Tratnyek, P.G., Hoigne, J., 1994. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water—II. quantitative structure-activity relationships for phenolic compounds. *Water Res.* 28 (1), 57-66.
30. Gan, W. et al. 2019. ClO₂ pre-oxidation changes the yields and formation pathways of chloroform and chloral hydrate from phenolic precursors during chlorination. *Water Res.* 148, 250-260.

31. Kolar, J.J., Lindgren, B.O., 1982. Oxidation of styrene by chlorine dioxide and by chlorite in aqueous solutions. *Acta Chem. Scand.* 36 (9), 599-605.
32. Ison, A., Odeh, I.N., Margerum, D.W., 2006. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione. *Inorg. Chem.* 45 (21), 8768-8775.
33. Loginova, I.V., Rubtsova, S.A., Kuchin, A.V., 2008. Oxidation by chlorine dioxide of methionine and cysteine derivatives to sulfoxides. *Chem. Nat. Compd.* 44 (6), 752-754.
34. Son, H. et al. 2005. Enhanced disinfection efficiency of mechanically mixed oxidants with free chlorine. *Water Res.* 39 (4), 721-727.
35. Bogatu, C. et al. 2005. Studies concerning some phenolic compounds oxidation by chlorine dioxide in water solutions. *Chem. Bull. 'POLITEHNICA' Univ. (Timisoara)* 50 (64), 95-100.
36. Huang, S. et al. 2018. Differential UV-vis absorbance can characterize the reaction of organic matter with ClO₂. *Water Res.* 139, 442-449.
37. Wenk, J. et al. 2013. Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: effects on its optical and antioxidant properties. *Environ. Sci. Technol.* 47 (19), 11147-11156.
38. Dryer, D.J., Korshin, G.V., Massimiliano, F., 2008. In situ examination of the protonation behavior of fulvic acids using differential absorbance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 42 (17), 6644-6649.
39. Huang, D., Ou, B., Prior, R.L., 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J. Agric. Food Chem.* 53 (6), 1841-1856.
40. Everette, J.D. et al. 2010. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu

- reagent. *J. Agric. Food Chem.* 58 (14), 8139-8144.
41. USEPA, 1999b. *Microbial and Disinfection Byproduct Rules Simultaneous Compliance Guidance Manual*.
 42. Chauret C.P. et al. 2001. Chlorine dioxide inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and bacterial spore indicators. *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (7), 2993-3001.

РОЗДІЛ 10
КІНЕТИЧНЕ ТА МЕХАНІСТИЧНЕ РОЗУМІННЯ
ОКИСЛЕННЯ ХЛОРИТУ ПІД ЧАС ХЛОРУВАННЯ:
ОПТИМІЗАЦІЯ ПОПЕРЕДНЬОГО ОКИСЛЕННЯ
ДІОКСИДОМ ХЛОРУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ПОБІЧНИХ
ПРОДУКТІВ ДЕЗІНФЕКЦІЇ

Застосування діоксиду хлору (ClO_2) для очистки питної води обмежено утворенням хлориту (ClO_2^-), вміст якого регулюється в багатьох країнах. Однак, коли ClO_2 використовується як попередній окислювач, ClO_2^- може окислюватися хлором під час наступної дезінфекції. У цьому дослідженні [1] була розроблена кінетична модель реакції хлору з ClO_2^- для прогнозування долі ClO_2^- під час дезінфекції хлором. Встановлено, що реакція ClO_2^- з хлором сильно залежить від рН з утворенням ClO_3^- і ClO_2 в надчистій воді. Під час хлорування у присутності розчиненої органічної речовини (DOM) 60-70% ClO_2^- перетворювалося на ClO_3^- , тоді як регенований *in situ* ClO_2 швидко споживався в результаті реакції з DOM. Решта 30-40% ClO_2^- спочатку прореагувала із ClO_2 , який потім утворив хлор в результаті реакції DOM- ClO_2 . Оскільки лише частина ClO_2^- була перетворена в ClO_3^- , під час хлорування сума молярних концентрацій оксихлористих форм ($\text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^-$) зменшувалася. За допомогою кінетичного моделювання концентрація ClO_2^- через 24 години після хлорування була точно передбачена в синтетичних водах, але значною мірою переоцінена в природних водах, можливо, через розпад ClO_2^- , посилений високими концентраціями хлориду та бромиду, утвореного на місці з броміду. Розуміння механізму реакції хлор- ClO_2^- і відповідної кінетики дозволяє потенційно застосовувати більш високі дози ClO_2 під час етапу попереднього окислення. Це дозволяє зменшити утворення побічних

продуктів дезінфекції та забезпечити рівні ClO_2^- нижче нормативних меж. Крім того, продемонстровано, що ClO_2 ефективно розкладає попередники галоацетонітрилу, якщо його використовувати як попередній окислювач або регенерувати на місці під час хлорування.

Аналіз літератури показав складність кінетики та механізмів реакції між ClO_2^- і HOCl . Продуктами цієї реакції є ClO_2 , ClO_3^- і хлорид (Cl^-), але стехіометрія, кінетика та вихід сильно змінюються залежно від рН, буферних умов і початкових концентрацій реагентів [2-5]. В роботі [4] запропоновано модель (Модель 1 у табл. 10.1), яка передбачає утворення проміжної сполуки (Cl_2O_2 , рівняння (1) і (2), табл. 10.1), що призводить до утворення або ClO_2 , або ClO_3^- (Рівняння (4) і (5), табл. 10.1). Додаткова реакція веде безпосередньо до утворення ClO_3^- , щоб врахувати реакцію змішаного порядку в HOCl , отриману з надлишком HOCl та/або при вищому рН (рівняння (3), табл. 10.1).

Ліа та ін. (2000) [3] (модель 2, табл. 10.1) знову розглянули реакцію $\text{HOCl}-\text{ClO}_2^-$ і дослідили вплив фосфату й ацетату на початковий етап реакції (рівняння (6b), табл. 10.1, ацетат не показано) і на гідроліз Cl_2O_2 за допомогою основи (рівняння (8b), табл. 10.1, ацетат не показано). Крім того, Ліа et al. (2000) [3] вважали, що порядок реакції HOCl дорівнює 1, тоді як Peintler et al. [4] раніше запропонували рівняння (3), щоб пояснити варіації в порядку реакції HOCl і вихід ClO_2 . Ця різниця, ймовірно, пов'язана з великим надлишком ($[\text{ClO}_2^-]/[\text{HOCl}] > 10$), використаним Ліа et al. (2000) [3], тоді як рівняння (3), запропоноване Peintler et al. [4] (1990), в основному актуально, коли HOCl є в надлишку.

Таблиця 10.1

Рівняння та константи швидкості для реакцій FAC- ClO₂⁻: три моделі з літератури та скоригована модель, запропонована в поточному дослідженні. Модель 1: [4], Модель 2: [3], Модель 3: [2], Модель 4: це дослідження [1].

	Equations	Rate constants
Model 1		
1	$\text{ClO}_2^- + \text{HOCl} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_1 = 1.12 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
2	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$k_2 = 4.07 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
3	$\text{ClO}_2^- + 2\text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3 = 2.1 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
4	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^-$	$k_4 = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^a
5	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	$k_5 = 1.85 \text{ s}^{-1}$ ^b
Model 2		
6a	$\text{ClO}_2^- + \text{HOCl} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_{6a} = 2.56 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
6b	$\text{ClO}_2^- + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{6b} = 1.36 \times 10^1 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
7	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^-$	$k_7 = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^a
8a	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{Cl}^-$	$k_{8a} = 1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^b
8b	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$k_{8b} = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^b
Model 3		
9	$\text{HClO}_2 + 2\text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$k_9 = 4.37 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
Model 4 (this study)		
1'	$\text{ClO}_2^- + \text{HOCl} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_1' = 2.8 \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
2'	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$k_2' = 4.07 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
3'	$\text{ClO}_2^- + 2\text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3' = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
4'	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^-$	$k_4' = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^a
5'	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	$k_5' = 1 \text{ s}^{-1}$
10	$\text{DOM}_{\text{fast}} + \text{FAC} \rightarrow \text{Products}$	$k_{\text{DOM}_{\text{fast}}} = 17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
11	$\text{DOM}_{\text{slow}} + \text{FAC} \rightarrow \text{Products}$	$k_{\text{DOM}_{\text{slow}}} = 0.42 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
13b	$\text{ClO}_2 + \text{DOM}_{\text{slow}} \rightarrow 0.5\text{ClO}_2^- + 0.5\text{HOCl} + \text{DOM}_{\text{fast}}$	$k_{13b} = 1 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

а Фіксоване значення для запобігання накопиченню проміжного Cl₂O₂; б Константи швидкості гідролізу Cl₂O₂ доступні лише відносно констант швидкості реакції Cl₂O₂- ClO₂⁻ [3, 4]. Розраховані з використанням фіксованої константи швидкості Cl₂O₂- ClO₂⁻ (k₄ у моделі 1 та k₇ у моделі 2) та співвідношення констант швидкості (k₄/k₅ у моделі 1 та k₇/k₈ у моделі 2), у відповідних дослідженнях. У моделі 1 розраховане значення k₅ 1,85 знаходиться в діапазоні, який є реалістичним для проміжного гідролізу [4].

Gordon і Tachiyashiki (1991) [2] зосередилися виключно на утворенні ClO_3^- і запропонували спрощену модель (Рівняння (9), табл. 10.1). Константа швидкості (наведена в табл. 10.1) була розрахована на основі кінетичних даних утворення ClO_3^- при рН 8,8 і забезпечила задовільну відповідність утворенню ClO_3^- в діапазоні рН 6,4-10.

У всіх наведених вище дослідженнях використовувалися високі концентрації реагентів (на рівнях мМ або вище) і висока іонна сила (0,5-1 М), які не стосуються обробки питної води. Вичерпання ClO_2^- під час дезінфекції ФАС раніше вивчалася в більш реалістичних умовах очищення води (1,1-5,0 мг/л, рН 7). Показано утворення обмежених кількостей ClO_2^- та еквімолярних концентрацій ClO_3^- ($101 \pm 19\%$) [6]. Однак, наскільки відомо авторам [1], крім вищезгаданого дослідження [6], немає жодних даних щодо кінетики та виходу продукту реакції ФАС- ClO_2^- за реалістичних умов. Розуміння реакції ФАС- ClO_2^- під час обробки води є важливим для ефективного контролю за утворенням і зменшенням оксихлорових сполук (ClO_2^- , ClO_3^-) і оцінки впливу ClO_2 , який потенційно утворюється на місці. Зрештою, попереднє окислення ClO_2 можна оптимізувати, дозволяючи додаткове зменшення реакційноздатних фрагментів DOM і утворення регульованих DBP, утримуючи ClO_2^- і ClO_3^- нижче нормативних меж.

Метою дослідження [1] було моделювання реакції ФАС- ClO_2^- у контрольованих умовах, що стосуються обробки питної води. Кінетику реакції ФАС- ClO_2^- досліджували протягом 24 годин в діапазоні рН 6,6-8,1 і перевіряли на відомих моделях [2-4]. Крім того, була розроблена вдосконалена кінетична модель на основі експериментальних даних, яка застосована для прогнозування зменшення рівнів ClO_2^- , утворення ClO_2 і

ClO_2^- за наявності або відсутності DOM. Нарешті, простий сценарій обробки, попереднє окислення ClO_2 з наступним хлоруванням, було випробувано в реальних водах, при цьому еволюцію оксихлористих форм порівняли з прогнозами за допомогою скоригованої моделі. Було проведено моніторинг відповідних DBP (адсорбованих органічних галогенів, HAN і THM) і було оцінено компроміс між зниженням органічних DBP та утворенням оксихлорних форм.

10.1 Реакція FAS- ClO_2^- в надчистій воді

Три існуючі моделі, описані вище для системи FAS- ClO_2^- , позначені як Модель 1 (Peintler та ін., 1990) [4], Модель 2 (Jia та ін., 2000) [3] і Модель 3 (Gordon і Tachiyashiki, 1991) [2] (табл. 10.1), перевіряли на експериментальних даних.

10.1.1 Порівняння експериментальних даних і прогнозів з існуючими моделями

Реакцію FAS- ClO_2^- спостерігали протягом 24 годин у забуференій надчистій воді при різних значеннях рН у діапазоні від 6,6 до 8,1 і з концентраціями, відповідними етапу дезінфекції в обробці питної води, тобто 65 мкМ FAS (4,6 мг/л Cl_2) і 24 мкМ ClO_2^- (1,6 мг/л (кружечки, рис. 10.1). Концентрація ClO_2^- була вибрана такою, щоб бути вищою за рекомендації VOO_3 (0,7 мг/л), і відповідати дозі ClO_2 приблизно 2 мг/л (29,7 мкМ). Cl^- основного розчину гіпохлориту натрію також був присутній у розчині. Як показано на рис. 10.1, експериментальне зменшення утворення ClO_2^- корелювало зі збільшенням рН. ClO_2^- знизився на 54, 32 і 10% через 24 години при рН 6,6, 7,1 і 7,7 відповідно. Зниження ClO_2^- було незначним при рН > 7,7.

Повільніша реакція зі збільшенням рН добре встановлена, і це пояснюється, зокрема, зменшенням частки НОСІ [2-4].

Експериментальні дані ClO_2^- порівнювали з трьома моделями за допомогою кінетичного моделювання (рівняння (1-9) у табл. 10.1, лінії на рис. 10.1). Зменшення ClO_2^- було переоцінено моделями 1 і 3 і занижено моделлю 2 (рис. 10.1).

Як згадувалося раніше, усі моделі були визначені з використанням рівнів у мкМ ФАС та/або хлориту або вище та при високій іонній силі (0,5-1 М), що може пояснити розбіжність із експериментальними даними [1].

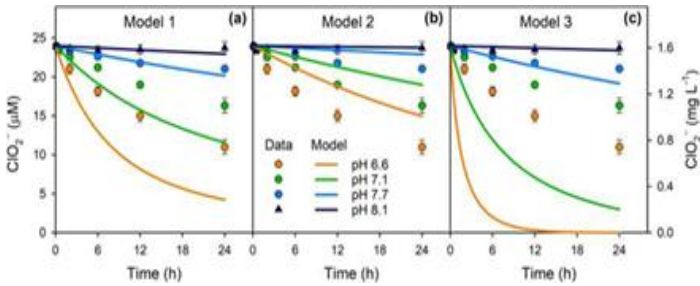


Рис. 10.1 Експериментальне (кружечки) та змодельоване (лінії) ClO_2^- -окислення в присутності ФАС. Були застосовані існуючі моделі, для яких рівняння та константи швидкості наведені в табл. 10.1. Експериментальні умови: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 23,7$ мкМ (1,6 мг/л), $[\text{FAC}]_0 = 65$ мкМ (4,6 мг/л Cl_2), рН 6,6-8,1 (10 мМ фосфат). Смуги похибок представляють стандартні відхилення для потрійних експериментів.

Крім того, причиною відмінностей між моделями можуть бути експериментальні варіації між дослідженнями. Наприклад, модель 2 була визначена з використанням лише великого надлишку ClO_2^- , що могло внести похибку порівняно з моделлю 1, яка була визначена з використанням

ФАС або надлишку ClO_2^- . Іншою помітною відмінністю були умови буферизації. Константи швидкості моделей 1 і 3 визначали в ацетатному (0,5 М) і фосфатному буфері (0,1 М) відповідно [2, 4], тоді як експерименти в цьому дослідженні проводилися в 10 мМ фосфату. Модель 2 [3] припустила, що реакція $\text{HOCl} - \text{ClO}_2^-$ каталізується оцтовою кислотою або H_2PO_4 , що може пояснити швидше зниження ClO_2^- , передбачене моделями 1 і 3. Для перевірки гіпотези щодо використання в цих експериментах фосфату [1], було оцінено актуальність окислення ClO_2^- за допомогою фосфату в моделі 2 (рівняння (6b) і (8b), табл. 10.1). Модель 2 передбачила 24-годинне зниження ClO_2^- у 2,5 рази вище при збільшенні концентрації фосфату від 5 до 20 мМ, чого експериментально не спостерігалось. Ці результати не виключають можливого впливу фосфату при використанні вищих концентрацій (до 0,2 М для моделі 2 і 0,1 М для моделі 3). Однак це не є значущим в експериментальних умовах, використаних у цьому дослідженні [1].

10.1.2 Розробка кінетичної моделі

На першому етапі константи швидкості, пов'язані з реакцією ФАС з ClO_2^- , були підігнані до експериментальних даних ClO_2^- при рН 6,6 за допомогою програми Kintecus® [7]. Були скориговані такі константи швидкості: k_1 для моделі 1, k_{6a} або k_{6b} для моделі 2 та k_9 для моделі 3 (табл. 10.1). У моделі 1 k_2 і k_3 не мали суттєвого впливу на результат моделі і тому не були змінені. Підібрані константи швидкості потім були застосовані для моделювання зниження ClO_2^- при рН 7,1, 7,7 і 8,1. Хорошу відповідність було отримано для моделей 1 і 2, тоді як модель 3 переоцінила вплив підвищення рН. Таким чином, Модель 3 не розглядалася далі в цьому дослідженні. Крім того, оскільки вплив фосфатів на розпад ClO_2^- було виявлено

незначним за умов цього дослідження, модель 2 далі не розглядалася, а модель 1 (рівняння 1-5) (табл. 10.1) була обрана для решти цього дослідження.

Для подальшого вдосконалення кінетичної моделі k_3 і k_5 були підігнані з використанням як зменшення ClO_2^- , так і утворення ClO_3^- . Подібно до першого кроку, k_1 було підігнано до експериментальних даних для ClO_2^- при рН 6,6 за допомогою Kintecus®, тоді як k_3 і k_5 спочатку були зафіксовані в діапазоні значень від 0 до $2,5 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ і від 0 до $2,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ відповідно. Потім була розрахована залишкова сума квадратів між експериментальними та змодельованими даними при всіх рН і застосована для визначення оптимальних констант швидкості: $k_3 = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, $k_5 = 1,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ і $k_1 = 2,9 \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Оптимізовані константи швидкості наведені в табл. 10.1 (рівняння 1-5), а порівняння змодельованих ClO_2^- , FAC , ClO_3^- і ClO_2 з експериментальними даними на рис. 10.2a-d. Хорошу відповідність експериментальним даним було отримано при всіх рН, крім 6,6, при якому була виміряна значно нижча концентрація ClO_2 порівняно з прогнозом моделі. Баланс молярної концентрації сполук оксихлору не був повним при цьому рН (приблизно 10% ClO_2^- не було відновлено у вигляді ClO_3^- або ClO_2 при рН 6,6). Це відхилення можна пояснити високою реакційною здатністю ClO_2 з потенційними домішками, що призвело до значних коливань між повторами експерименту (великі стовпчики похибок для ClO_2 на рис. 10.2d).

Вплив рівняння (2), яке включає Cl_2 , є незначним за даних експериментальних умов [1]. Cl_2 має значення лише при низькому рН і при наявності значних концентрацій Cl^- . У чистій і синтетичній воді концентрація Cl^- становила приблизно 0,13 мМ, що призвело до незначного впливу k_2 на існуючу модель при рН > 6,6.

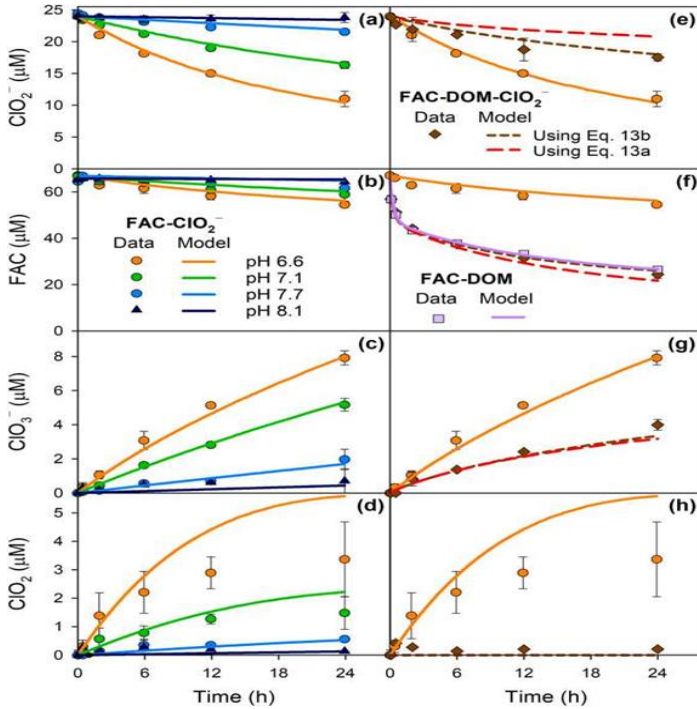


Рис. 2. Порівняння скоригованої моделі (лінії) та експериментальні дані (символи) для (а, е) ClO_2^- (b, f) FAC зменшення, (с, g) утворення ClO_2^- та (d, h) утворення ClO_2 . Діаграми (а - g) покажуть реакцію між FAC і ClO_2^- в чистій воді при різних значеннях рН. Діаграми (е-h) показують реакцію між FAC і ClO_2^- з і без DOM при рН 6,6. Рис. (f) - реакція між FAC і DOM у відсутності ClO_2^- показано фіолетовими квадратами. Рівняння і константи швидкості наведені в табл. 1 (модель 4). Експериментальні умови: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 23,7 \text{ мкМ}$ (1,6 мг/л), $[\text{FAC}]_0 = 65 \text{ мкМ}$ (4,6 мг Cl_2 /л), $[\text{UMRNOM}] = 0$ або 3 мгС/л, рН 6,6-8,1 (10 мМ фосфат). Смуги похибок представляють стандартні відхилення для потрійних експериментів.

Примітка. Тут і далі екстракти органічних речовин річки Верхня Міссісіпі (UMRNOM, кат. № 1R110N) і Північного озера (NLFA, кат. № 1R105F) були отримані від Міжнародного товариства гумінових речовин (IHSS, 2018).

Однак, оскільки реальні води можуть містити вищі концентрації Cl^- , рівняння (2) було збережено в моделі.

10.1.3 Реакція DOM-FAC в синтетичній воді

10.1.3.1 Реакція DOM-FAC

За реалістичних умов очікується, що присутність DOM суттєво впливає на реакцію $\text{FAC}-\text{ClO}_2^-$, споживаючи частину FAC. Щоб перевірити цю гіпотезу, було досліджено зниження FAC у присутності 3 мгС/л UMRNOM за відсутності ClO_2^- (рис. 10.2f, фіолетові квадрати) і змодельовано за допомогою швидких (DOM_{fast}) і повільних (DOM_{slow}) фракцій DOM, аналогічно до попередніх досліджень (рівняння 10, 11, табл. 10.1) [8,9].

Показано, що вміст ароматичних речовин у фульвокислотах корелює зі споживанням хлору [10], зі стехіометрією між споживанням FAC і концентрацією ароматичного вуглецю (c_{aromatic}) 1,1-1,4 FAC на ароматичну кислоту через 72 години. Ця стехіометрія близька до стехіометрії 1:1, яка використовується в рівняннях (10) та (11) (табл. 10.1). Таким чином, молярна сума швидко- та повільно реагуючих фракцій базувалася на c_{aromatic} UMRNOM, розрахованій за розподілом вуглецю ^{13}C ЯМР (15,8 мкМ мгС ароматичного вуглецю, IHSS). Таким чином, 3 мгС/л UMRNOM відповідає ~47 мкМ ароматичного вуглецю. Залежність норми споживання FAC є наступною:

$$\frac{d[\text{FAC}]}{dt} = k_{\text{FACDOMfast}} \times [\text{FAC}] [\text{DOM}_{\text{fast}}] + k_{\text{FACDOMslow}} \times [\text{FAC}] [\text{DOM}_{\text{slow}}]$$

Процес підгонки фракцій DOM_{fast} і DOM_{slow} і констант швидкості (рівняння 10 і 11) виконувався таким чином: DOM_{fast} спочатку був визначений як частка FAC, що реагує в межах перших 2 годин (приблизно 21 мкМ, 44% ароматичного вуглецю для UMRNOM). Константа швидкості реакції $\text{FAC}-\text{DOM}_{\text{fast}}$ (k_{DOMfast}) була підігнана за

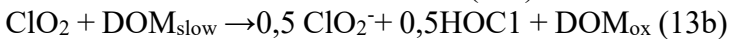
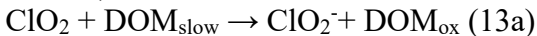
допомогою Kintecus® до розпаду FAC між 0 та 2 годинами, враховуючи, що термін $k_{\text{DOMslow}}[\text{FAC}][\text{DOM}_{\text{slow}}]$ був незначним. Залишок ароматичного вуглецю припадає на DOM_{slow} (приблизно 26 мкМ, 56% ароматичного вуглецю для UMRDOM). Константу швидкості реакції FAC- DOM_{slow} ($k_{\text{DOMslow}} = 0,42 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) було скориговано відповідно до зниження FAC між 2 та 24 год. На цій фазі частка DOM_{fast} уже була вичерпана, тому $k_{\text{DOMfast}}[\text{FAC}][\text{DOM}_{\text{fast}}] = 0$. Підігнаний k_{DOMslow} потім використовувався для розрахунку кількості FAC, спожитого DOM_{slow} протягом перших 2 годин (4 мкМ). Відсоток фракцій DOM_{slow} і DOM_{fast} був відповідно відкоригований. Скориговані фракції DOM_{fast} і DOM_{slow} , визначені цією процедурою, становили 36% (17 мкМ) і 64% (30 мкМ), відповідно, а підгонка до експериментальних даних показана фіолетовою лінією на рис. 10.2f. Оскільки реакція FAC-UMRNOM не залежить від pH (6,6-8,1), рівняння 10, 11 були сформульовані незалежно до специфікації HOCl/OCl. На реакцію FAC-DOM вже спостерігався незначний вплив pH і це може бути наслідком балансу між видами HOCl/OCl і видами DOM (наприклад, видами фенольних/фенолятних фрагментів) [11]. Реакцію FAC з NLFA моделювали з використанням тих самих фракцій і констант швидкості для DOM_{fast} і DOM_{slow} , а також $c_{\text{aromatic}} 25,8 \text{ мкМ мгС}$, оціненого за ^{13}C ЯМР розподілом вуглецю (IHSS). Модель узгоджується з експериментальним споживанням FAC 3 мгС/л NLFA через 24 години при pH 6,6 і 7,1.

10.1.3.2 Вплив DOM на кінетику реакції FAC- ClO_2^-

Реакцію FAC- ClO_2^- досліджували з і без 3 мг С/л UMRNOM при pH 6,6 (коричневі ромби та помаранчеві кружечки, відповідно на рис. 10.2e-h). У присутності DOM ClO_2^- знизився з 23,7 мкМ до 17,5 мкМ через 24 години (коричневі ромби, рис. 10.2e), тоді як до 11,0 мкМ за

відсутності DOM (помаранчеві кружечки, рис. 10.2e). Це було пов'язано зі швидким споживанням FAS DOM (фіолетові квадрати, рис. 10.2f), зменшуючи вплив FAS, таким чином пригнічуючи окислення ClO_2^- . Отже, утворення ClO_3^- було зменшене з 7,9 мкМ (відсутність DOM, помаранчеві кружечки) до 4,0 мкМ (наявність DOM, коричневі ромби) через 24 години (рис. 10.2g).

У присутності DOM ClO_2 не було виявлено в результаті його швидкої реакції з активованими ароматичними сполуками, такими як феноли, які є основними складовими DOM (рис. 10.2h) [12-14]. Раніше було показано, що реакція між DOM і ClO_2 утворює ClO_2^- і HOCl , причому останній становить максимум 50% спожитого ClO_2 на основі його механізму реакції з фенолом [15, 16]. Крім того, реакція DOM з ClO_2 відбувається набагато швидше, ніж з HOCl . Це означає, що під час хлорування в DOM все ще присутні достатні реакційноздатні центри ClO_2 . Було протестовано два рівняння для споживання ClO_2 , одне веде виключно до ClO_2^- (рівняння 13a), а друге веде до 50% HOCl і 50% ClO_2^- (рівняння 13b).



ClO_2 поступово витрачається протягом 24 годин цих експериментів [1] без DOM (рис. 10.2h), тому в рівняннях. (13a) і (13b) була використана фракція DOM_{slow} , визначена для реакції DOM-FAS. Обидва рівняння передбачають реакцію першого порядку в ClO_2 і DOM_{slow} , а їхні константи швидкості встановлено на рівні $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, що є достатньо високим, щоб запобігти накопиченню ClO_2 .

Моделювання FAS, ClO_2^- та ClO_3^- було перевірено за допомогою рівнянь (13a) або (13b), а результати показані на рис. 10.2e-h (червона лінія для рівняння 13a) і коричнева лінія для рівняння 13b). Використання рівняння (13a) або

(13b) дало незначні відмінності для моделювання FAC і ClO_3^- (рис. 10.2f і 10.2g). Однак рівняння (13b) забезпечило кращу відповідність для ClO_2^- (коричнева лінія на рис. 10.2e) і тому було обрано для моделі (табл. 10.1). Активовані ароматичні фрагменти, такі як феноли, реагують з ClO_2 з константами швидкості другого порядку вищими порівняно з FAC (для реакції з фенолом співвідношення констант швидкості другого порядку $k_{\text{ClO}_2}/k_{\text{FAC}} > 10^2$ при pH 6,6-8,1) [12, 17]. Тому ймовірно, що такі фрагменти залишаються інтактними під час хлорування та швидко реагують з утвореним *in situ* ClO_2 , вивільняючи еквімолярну кількість HOCl та ClO_2^- [15, 16].

10.1.3.3 Вплив pH, DOM (тип і концентрація) і дози FAC на реакцію FAC- ClO_2^-

Для підтвердження моделі було виміряно 24-годинне споживання ClO_2^- і FAC, а також утворення ClO_3^- в різних експериментальних умовах: різні концентрації UMRNOM (1, 3 і 5 мгС/л) і NLFA (3 мгС/л), при pH 6,6 або 7,1 і дозах FAC 40 або 65 мкМ.

Концентрації ClO_2^- , FAC і ClO_3^- через 24 години добре узгоджувалися з прогнозованими значеннями. Прогнозовані концентрації ClO_2^- і ClO_3^- були в межах $\pm 10\%$ від вимірних значень, за винятком низьких концентрацій ClO_3^- (< 2 мкМ), які були близькі до LOQ (1,3 мкМ). (Примітка: The limit of quantification (LOQ). Межа кількісного визначення (LOQ) - це найнижча концентрація речовини, яку можна з упевненістю виміряти за допомогою стандартних тестів). На практиці час контакту, ймовірно, буде коротшим, ніж 24 години, застосовані в цьому дослідженні. Однак, оскільки модель дала прийнятну відповідність еволюції концентрацій протягом 24 годин (рис. 10.2e-h), очікується хороша узгодженість між прогнозованими та експериментальними значеннями також

для часу контакту < 24 годин. Було помічено, що 59-62% ClO_2^- було окислено до ClO_3^- як для вимірних, так і для змодельованих даних. Ці виходи узгоджуються з окисленням ClO_2^- до ClO_2 (конкуруючої реакції - рівняння 4'), і з частковою реакцією ClO_2 з DOM, що призводить до утворення HOCl (рівняння 13b) [15]. Якби весь ClO_2 було відновлено до ClO_2^- (рівняння (13a)), вихід ClO_3^- з ClO_2^- становив би 100%, чого не було. Модель передбачила, що вищий pH і вища реакційна здатність матриці (вищі фракції DOM_{fast} і DOM_{slow}) пригнічують зменшення ClO_2^- та утворення ClO_3^- (модель 4 у табл. 10.1, рис. 10.3).

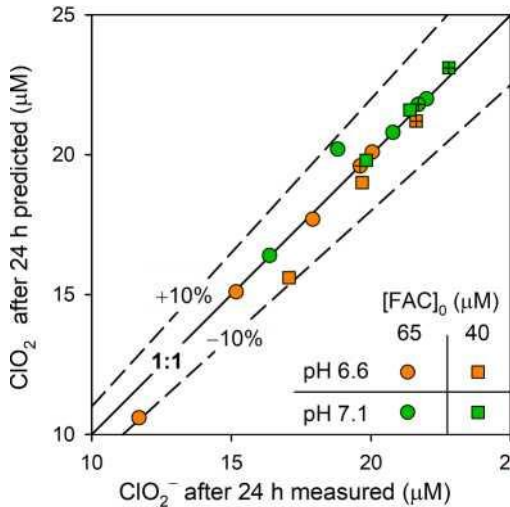


Рис. 10.3 Реакція $\text{FAC}-\text{ClO}_2^-$ в присутності DOM. Прогнозовані концентрації ClO_2^- як функція вимірних концентрацій після 24 годин часу реакції. Прості символи: UMRNOM; символи з хрестом: NLFA. Пунктирні лінії представляють різницю $\pm 10\%$ між вимірними та прогнозованими значеннями. Умови експерименту: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 23,7$ мкМ (1,6 мг/л), $[\text{FAC}]_0 = 40$ або 65 мкМ (2,8 або 4,6 мг Cl_2 /л), $[\text{UMRNOM}] = 1-5$ мгС/л, $[\text{NLFA}] = 3$ мгС/л, pH 6,6 або 7,1 (10 мМ фосфату).

10.2 Очищення природних вод шляхом попереднього окислення ClO_2 з наступним хлоруванням

10.2.1 ClO_2^- , утворення та зменшення.

Дози $\text{ClO}_2 > 1$ мг/л були застосовані до 3 підземних вод А, В і С (табл. 10.2), з подальшим 24-годинним хлоруванням. Попереднє окислення ClO_2 призвело до 60-65% ClO_2^- і незначних концентрацій ClO_3^- (близько 6%, дані не показані) у водах А і В (рис. 10.4а, б), що відповідає типовим виходам ClO_2^- у природних водах [18]. У воді С лише 14-38% ClO_2 було перетворено на ClO_2^- (рис. 10.4с). Нижчий вихід може бути пов'язаний з реакціями ClO_2^- з неорганічними сполуками, такими як Fe(II) і Mn(II) [19, 20], які були вищими у воді С, ніж у водах А. і Б (табл. 10.2).

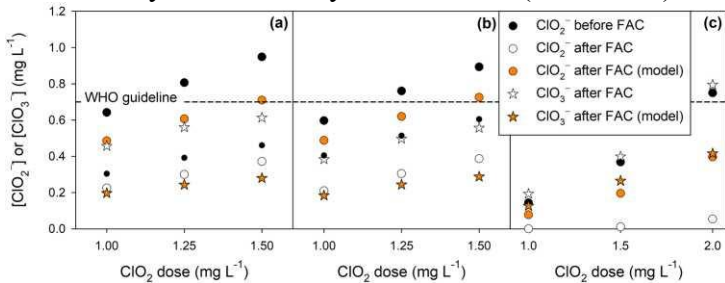


Рис. 10.4 Концентрації ClO_2^- (кружечки) та ClO_3^- (зірочки) після попереднього окислення ClO_2 з подальшим 24-годинним хлоруванням (а) води А, (б) води В та (в) води С. Експериментальні та змодельовані дані відображаються білим і оранжевим кольором відповідно. Утворення ClO_2^- після попереднього окислення ClO_2 і перед хлоруванням показано чорними колами. Рекомендації ВООЗ щодо питної води для ClO_2^- та ClO_3^- (0,7 мг/л) показано пунктирною лінією. Умови експерименту: $[\text{ClO}_2] = 15\text{-}30$ мкМ (1-2 мг/л), $[\text{FAC}] = 52\text{-}124$ мкМ (3,7-8,8 мг Cl_2 /л), характеристики реальних зразків води наведені в табл. 10.2.

Характеристики природних вод

Зразок води	pH	DOC, мгС/л	Загальний N, мгN/л	SUVA (л мгС/м)	Br ⁻ , мкг/л	Cl ⁻ , мг/л	Загальне Fe, мг/л	Загальний Mn, мг/л
A	6,5	3,0	0,11	2,3	190	46	0,12	<0,01
B	7,2	4,2	0,43	2,5	260	57	0,05	<0,01
C	6,6	6,8	0,35	3,5	219	316	0,25	0,13

Після попереднього окислення ClO_2 рівні ClO_2^- були вищими за рекомендації ВООЗ (0,7 мг/л), тобто 0,76-0,95 мг/л для доз ClO_2 1,25 мг/л і 1,5 мг/л у водах А і В (рис. 10.4а, б, чорні кола). У воді С ClO_2^- перевищував норму лише для найвищої дози ClO_2 2 мг/л (0,75 мг/л ClO_2^- , чорні кола на рис. 10.4с). Після хлорування рівні ClO_2^- знизилися нижче орієнтовного значення 0,7 мг/л у всіх зразках (білі кружечки, рис. 10.4а-с). Одночасно зі зниженням ClO_2^- у всіх зразках (білі зірочки, рис. 10.4) утворювався ClO_3^- , який становив близько 70% окисленого ClO_2^- , що відповідає експериментам із синтетичною водою. ClO_3^- наразі регулюється в ЄС на тому ж рівні, що й ClO_2^- (0,7 мг/л), але не в США. Концентрації ClO_2^- після хлорування були нижчими за рекомендації ЄС у всіх зразках, за винятком найвищої дози ClO_2 у воді С (рис. 10.4с).

10.2.2 Моделювання ClO_2^- , зниження при хлоруванні

Залишкові концентрації ClO_2^- за 24 години були передбачені за допомогою скоригованої моделі цього дослідження (табл. 10.1, Модель 4). Оскільки концентрація ароматичного вуглецю недоступна для реальних вод, вона була оцінена з використанням опублікованого співвідношення між ароматичністю та питомим поглинанням ультрафіолетового випромінювання при 254 нм [21]. Було отримано прийнятну відповідність між змодельованими та експериментальними залишковими концентраціями ФАС (в межах 15% для води А і С, і в межах 25% для води В). Порівняно з вимірними даними, кінцеві концентрації ClO_2^- були значною мірою переоцінені моделлю (білі та помаранчеві кружечки відповідно на рис. 10.4а-с). Це свідчить про те, що реакція ФАС- ClO_2^- була значно швидшою в усіх реальних водах порівняно з

синтетичною водою. Для дози ClO_2 1,5 мг/л модель передбачила кінцеву концентрацію ClO_2^- вище орієнтовного значення у водах А і В (0,74-0,80 мг/л, помаранчеві кола на рис. 10.4а, б). Однак виміряні рівні ClO_2^- були значно нижчими за рекомендації ВООЗ, тобто 0,37-0,38 мг/л (білі кружечки на рис. 10.4а, б). Отже, концентрації ClO_3^- були вищими, ніж передбачала модель (білі та помаранчеві зірочки на рис. 10.4а, с), але все ще були нижчими за рекомендації ВООЗ (0,7 мг/л), за винятком найвищої дози ClO_2 у воді С (0,80 мг/л, рис. 10.4в).

Рівні Cl^- , присутні в реальних водах, були на 1-2 порядки вище, ніж в умовах, використаних для розробки моделі (табл. 10.2). З такими рівнями Cl^- рівняння (2) стає актуальним, і занижена оцінка k_2 може бути частково причиною завищених змодельованих залишків ClO_2^- , показаних на рис. 10.4. Потрібне подальше дослідження, щоб оцінити точність k_2 за застосовуваних експериментальних умов, але практичні обмеження завадили таким експериментам. Зокрема, домішки, присутні в Cl^- (зокрема, бромід і метали), можуть внести зміщення, особливо при додаванні високих концентрацій Cl^- .

Бромід також був присутній у всіх досліджуваних природних водах у відносно високих концентраціях (190-260 мкг/л, табл. 10.2). Бромід демонструє низьку реакційну здатність до ClO_2 ($< 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) і не очікується, що він впливатиме на попереднє окислення ClO_2 [12]. Однак бромід може швидко окислюватися до вільного доступного броду (FAB) під час хлорування [22], який потім може реагувати як з DOM, так і з ClO_2^- [23-25]. Повідомлялося, що константи швидкості другого порядку для реакції ClO_2^- з FAB значно вищі, ніж для FAC ($k_{\text{FAB}}/k_{\text{FAC}} = 10^1\text{-}10^3$) [3], що було підтверджено для експериментальних умов у цьому дослідженні. Через велику частку броміду, включеного в DOM (від 80 до 97% вихідного броміду було відновлено у

вигляді АОВг після 24 годин хлорування, рис. 10.5а), важко точно змодельювати внесок броміду в посилене зниження ClO_2^- у присутності DOM, однак подальші дослідження виходили за рамки цієї роботи.

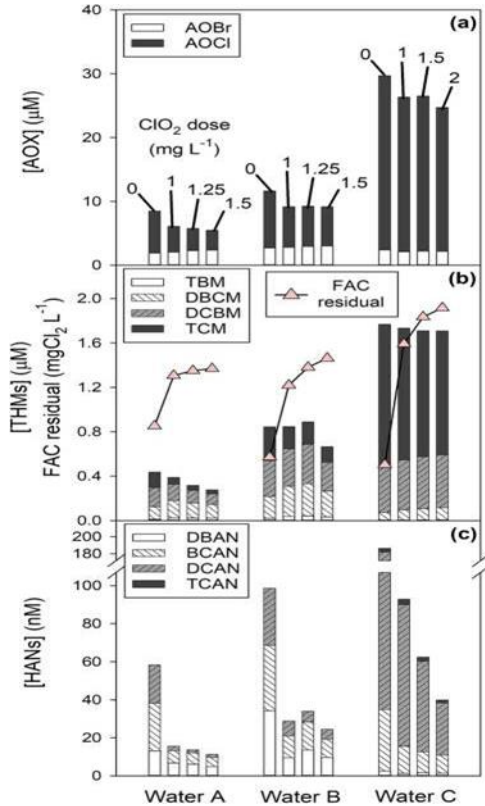


Рис. 10.5 (а) АОХ, (б) ТНМ та (с) НАН, утворені після хлорування природної води з або без попереднього окислення ClO_2 у різних дозах. Також показано залишкові концентрації FAC (трикутники) (рис. 10.5b). Умови експерименту: $[\text{ClO}_2^-] = 15\text{-}30$ μM (1-2 mg/l), $[\text{FAC}] = 52\text{-}124$ μM (3,7-8,8 mg/l), час реакції 24 години, характеристики реальних зразків води наведені в табл. 10.2. Кожна смужка представляє один експеримент.

Нарешті, участь карбонату, який зазвичай зустрічається в природних водах, була виключена, оскільки не було виявлено істотного впливу для концентрацій карбонату до 1,5 мМ (18 мгС/л).

10.2.3 Вплив збільшення дози ClO_2 при попередньому окисненні на зменшення DBP

Краще кінетичне та механістичне розуміння FAS-ClO_2^- -реакції дозволяє передбачити концентрації ClO_2^- та ClO_2 та потенційно використовувати більш високі дози ClO_2 під час обробки перед окисненням для зменшення утворення органічних DBP.

При цьому забезпечується регуляція неорганічних DBP. Щоб дослідити, чи є оптимізація попереднього окислення ClO_2 корисною для зменшення інших DBP, таких як АОХ, ТНМ і НАН, вони були відстежені в трьох підземних водах після 24-годинного хлорування з попереднім окисненням ClO_2 і без нього (рис. 10.5).

Примітка. АОХ (Adsorbable organic halides) адсорбовані органічні галогеніди (АОХ) є мірою навантаження органічних галогенів у місці відбору проб води. Процедура вимірює хлор, бром і йод як еквівалентні галогени, але не вимірює рівень фтору в зразку.

Як і очікувалося, утворення всіх DBP збільшувалося зі збільшенням концентрації DOC, тобто вода А (3 мгС/л) < вода В (4,2 мгС/л) < вода С (6,8 мгС/л) (рис. 10.5). Попередня окислювальна обробка 1 мг/л ClO_2 , яка забезпечує рівні ClO_2^- нижче рекомендацій ВООЗ, знизила АОХ приблизно на 30%, 20% і 10% у водах А, В і С відповідно (рис. 10.5a). Та сама доза ClO_2 1 мг/л зменшила утворення ТГМ приблизно на 10% у воді А, але не у водах В і С (< 2%, рис. 10.5b). Утворення НАН було зменшено приблизно на 70%, 70% і 50% у водах А, В і С відповідно

(рис. 10.5с). Попереднє окислення ClO_2 дозою 1 мг/л також збільшило залишкову кількість ФАС через 24 години приблизно на 50%, 110% і 215% у водах А, В і С відповідно (трикутники на рис. 10.5b). Це вказує на те, що на практиці дозу ФАС можна зменшити і, таким чином, потенційно знизити утворення DBP.

Оскільки ClO_2^- зменшується під час хлорування, можна використовувати дози ClO_2 , що перевищують 1 мг/л, при підтримці залишків ClO_2^- значно нижчих за рекомендації ВООЗ. Збільшення дози ClO_2 у водах А і Б до 1,5 мг/л призвело до підвищення концентрації як ClO_2^- , так і ClO_3^- на 0,15-0,18 мг/л після хлорування (рис. 10.4). Одночасно найвища доза ClO_2 (1,5 мг/л) дозволила значно зменшити утворення ТГМ (від -21 до -29% порівняно з 1 мг/л ClO_2 , рис. 10.5b) і зниження HAN (від -15 до -27% порівняно з 1 мг/л ClO_2 , рис. 10.5с) в обох водах А і В. Також виявлено деяке зменшення АОХ у воді А (приблизно -10% порівняно з 1 мг/л ClO_2 , рис. 10.5а). Для порівняння, збільшення дози ClO_2 з 1 до 2 мг/л у воді С не вплинуло суттєво на THMs або АОХ (< -5% порівняно з 1 мг/л ClO_2 , рис. 10.5а, б), але було дуже корисним для зниження HAN (приблизно -60% порівняно з 1 мг/л ClO_2 , рис. 10.5с). У воді С, хоча залишки ClO_2^- залишалися низькими (< 0,1 мг/л), ClO_3^- збільшився з 0,2 до 0,8 мг/л (що перевищує рекомендації ВООЗ) при збільшенні дози ClO_2 з 1 до 2 мг/л (рис. 10.4с).

10.3 Практичне значення

Зниження ClO_2^- під час постхлорування дозволяє значно збільшити дозу попереднього окислення ClO_2 і додатково знизити утворення органічних DBP, утримуючи ClO_2^- нижче нормативних меж. Слід зазначити, що окислення ClO_2^- за допомогою ФАС призводить до

утворення ClO_3^- , що також регулюється в ЄС [26], і його потрібно брати до уваги. На рис. 10.6 показано порівняльну діаграму утворення неорганічних DBP (ClO_2^- , ClO_3^-) та зниження органічних DBP (AOX, THMs, HAN) у воді А.

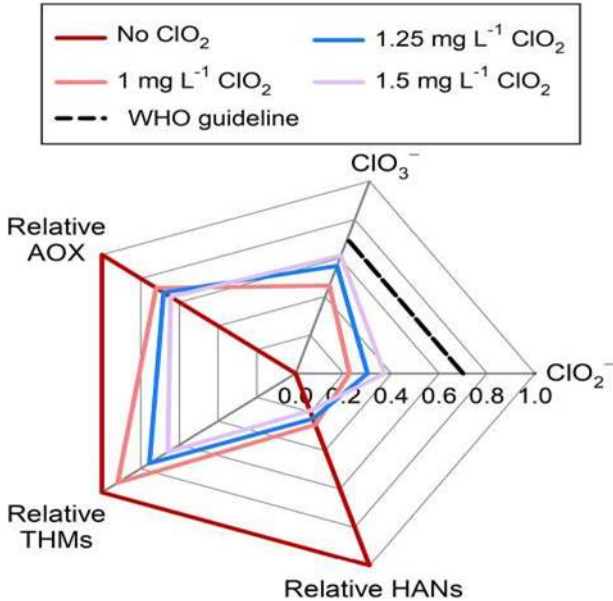


Рис. 10.6 Діаграма утворення AOX, THM, HAN, ClO_2^- і ClO_3^- після хлорування води А з попереднім окисленням або без попереднього окислення ClO_2 . Утворення органічних DBP розраховується відносно концентрацій, утворених у хлорованих зразках без попереднього окислення ClO_2 , а ClO_2^- та ClO_3^- показано як мг/л з цифровою шкалою. Відповідні дані для органічних і неорганічних DBP наведено на рис. 10.4а і 10.5а.

Збільшення дози попереднього окислення ClO_2 поступово призводить до переходу від органічних DBP до неорганічних (рис. 10.6). Однак вплив водної матриці (склад

DOM, бромід, рН тощо) значною мірою впливає на зміну форм DBP. Наприклад, на утворення АОХ не вплинуло збільшення дози ClO_2 (> 1 мг/л) у воді В, а на утворення ТГМ не вплинуло ClO_2 у воді С. І навпаки, на утворення ТНМ і НАН особливо вплинуло збільшення доз ClO_2 у воді В (лише для найвищої дози ClO_2) і С відповідно. Підвищення дози ClO_2 збільшило утворення ClO_2^- та ClO_3^- у воді В, але лише утворення ClO_3^- у воді С, до рівнів (0,80 мг/л), які можуть бути проблематичними в країнах, де ClO_3^- регулюється (наприклад, 0,7 мг/л в ЄС). Тим не менш, у країнах, де ClO_3^- не регулюється, наприклад у США, дози ClO_2 теоретично можуть бути додатково збільшені, оскільки норматив ClO_2^- для питної води США становить 1 мг/л [27].

Таким чином, компроміс між утворенням органічних і неорганічних DBP необхідно ретельно оцінити, щоб відповідати різним нормативним обмеженням у різних країнах і пов'язаній з ними токсичності води.

Поточні правила щодо органічних DBP зазвичай обмежуються ТНМ та НАА [26, 27], які не є адекватними заміниками для загального формування DBP. Зважені за токсичністю концентрації нерегульованих DBP, таких як галоацетальдегіди або НАН, значною мірою переважають ТНМ і НАА. Утворення/зменшення регульованих і нерегульованих DBP не обов'язково корелюють [28-30]. За відсутності нормативних значень ефективність даної очистки для контролю утворення DBP часто оцінюється як сукупна зважена токсичність з використанням кінцевих точок токсичності, таких як цитотоксичність або окислювальний стрес, які можна кількісно порівняти [30, 31]. Однак внесок ClO_2^- і ClO_3^- в ці кінцеві точки токсичності наразі невідомий через брак літератури. Тому існує гостра потреба у кількісному визначенні токсичності ClO_2^- та ClO_3^- за допомогою біоаналізів, порівнянних з тими, що використовуються для органічних DBP, щоб краще

оцінити компроміс між збільшенням ClO_2^- / ClO_3^- та зменшенням органічних DBP.

10.4 Роль регенерації ClO_2 in situ в зменшенні DBP

Як обговорювалося вище, реакція між ClO_2^- і FAC утворює ClO_2 in situ, який далі реагує з DOM. Виникає питання щодо його (ClO_2) впливу на посилення деградації попередників DBP. Тому було виміряно утворення ТММ за відсутності броміду (лише трихлорметану ТСМ) та НАН (тільки дихлорацетонітрилу DCAN) після 24 год хлорування 3 мгС/л UMRNOM з і без 1,6 мг/л ClO_2^- і при рН 6,6 (рис. 10.7).

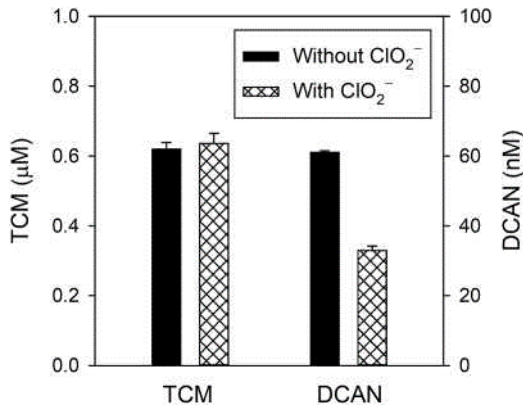


Рис. 10.7 Вплив відсутності/присутності ClO_2^- на утворення трихлорметану (ТСМ) і дихлорацетонітрилу (DCAN) під час хлорування. Умови експерименту: $[\text{ClO}_2^-] = 1,6$ мг/л, $[\text{FAC}] = 65$ мкМ (4,6 мг Cl_2 /л), $[\text{UMRNOM}] = 3$ мгС/л, рН 6,6 (10 мМ фосфат), час реакції 24 години. Смуги похибок представляють діапазон даних, отриманих у потрійних експериментах.

ТСМ і DCAN були обрані, оскільки відомо, що низькі дози ClO_2 ефективно знижують їх утворення [14, 32, 33]. Присутність ClO_2^- мала незначний вплив на експозицію FАC (43 проти 44 $\text{мМ} \cdot \text{хв}$ з або без ClO_2^-) і на утворення ТСМ ($0,64 \pm 0,03$ мкМ і $0,62 \pm 0,02$ мкМ з і без ClO_2^- , відповідно). Однак утворення DCAN було суттєво знижено ($33 \pm 0,2$ нМ і 61 ± 1 нМ з і без ClO_2^- відповідно) (рис. 10.7). Ці результати додатково підтверджують регенерацію ClO_2 під час реакції FАC- ClO_2^- та її роль у зменшенні утворення DBP.

Висновки.

У цьому дослідженні [1] була розроблена кінетична модель реакції між FАC і ClO_2^- і наступного утворення неорганічних побічних продуктів для різних доз FАC, часу контакту та характеристик води (DOC, SUVA_{254} і рН). Основними результатами на основі експериментальних даних і моделювання полягали у наступному.

Модель точно передбачила концентрації ClO_2^- , ClO_3^- і FАC у синтетичних водах, але значною мірою недооцінила окислення ClO_2^- у реальних водах. Хлорид і бромід, які були присутні у значних концентраціях у реальних зразках води, відіграють каталітичну роль в окисленні ClO_2^- шляхом утворення Cl_2 і FАВ відповідно. Їхній вплив потребує подальшого дослідження, щоб покращити прогнози концентрації ClO_2^- та ClO_3^- у реальних водах.

Побічні продукти ClO_2^- та ClO_3^- утворювалися з молярними виходами 60-70% і 30-40% відповідно. ClO_2 швидко споживався DOM, вивільняючи FАC. Розроблена модель забезпечує хорошу основу для більш комплексних моделей, включаючи вплив броміду та інших компонентів води, що дозволяє точно передбачити долю ClO_2^- та ClO_3^- під час хлорування реальної води.

Прогнозування реакції FАC- ClO_2^- допоможе

оптимізувати попереднє окислення ClO_2 . Це дозволяє застосовувати вищі дози для зменшення утворення галоорганічних DBP, таких як HAN, а в деяких випадках ТНМ і АОХ, утримуючи при цьому концентрацію ClO_2^- та ClO_3^- нижче поточних або майбутніх нормативних вказівок.

Більш високі дози ClO_2 також значно зменшують потребу в хлорі, що призведе до зменшення утворення галогенованих органічних DBP.

Існує потреба в токсикологічній оцінці $\text{ClO}_2^- / \text{ClO}_3^-$ за допомогою біологічних аналізів, порівнянних з тими, які використовуються для інших DBP, щоб оцінити компроміс між сполуками оксихлору та органічними DBP.

Література

1. Rouge, V., Leeb Y., von Gunten U., Allarda S. 2022. Kinetic and mechanistic understanding of chlorite oxidation during chlorination: Optimization of ClO_2 pre-oxidation for disinfection byproduct control. *Water Research* 220 () [118515https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118515](https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118515)
2. Gordon, G., Tachiyashiki, S., 1991. Kinetics and mechanism of formation of chlorate ion from the hypochlorous acid/chlorite ion reaction at pH 6-10. *Environ. Sci. Technol.* 25 (3), 468-474.
3. Jia, Z., Margerum, D.W., Francisco, J.S., 2000. General-acid-catalyzed reactions of hypochlorous acid and acetyl hypochlorite with chlorite ion. *Inorg. Chem.* 39 (12), 2614-2620.
4. Peintler, G., Nagypal, I., Epstein, I.R., 1990. Systematic design of chemical oscillators. 60. Kinetics and mechanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid. *J. Phys. Chem.* 94 (7), 2954-2958.
5. Tang, T., Gordon, G., 1984. Stoichiometry of the reaction

- between chorite ion and hypochlorous acid at pH 5. *Environ. Sci. Technol.* 18 (3), 212-216.
6. Singer, P.C., O'Neil, W.K., 1987. Technical note: the formation of chlorate from the reaction of chlorine and chlorite in dilute aqueous solution. *J. Am. Water Works Assoc.* 79 (11), 75-76.
 7. Ianni, J.C. 2018. Kintecus Version 6.51. IHSS. <https://humic-substances.org> (July 2018).
 8. Qualls, R.G., Johnson, J.D., 1983. Kinetics of the short-term consumption of chlorine by fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 17 (11), 692-698.
 9. Zhai, H. et al. 2014. Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: new polar species and overall kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 48 (5), 2579-2588.
 10. Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environ. Sci. Technol.* 24 (11), 1655-1664.
 11. Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H., 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Res.* 38 (6), 1502-1513.
 12. Hoigne, J., Bader, H., 1994. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water-I. Rate constants for inorganic and organic compounds. *Water Res.* 28 (1), 45-55.
 13. Houska, J., Salhi, E., Walpen, N., von Gunten, U., 2021. Oxidant-reactive carbonous moieties in dissolved organic matter: Selective quantification by oxidative titration using chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 207, 117790.
 14. Rouge, V., von Gunten, U., Allard, S., 2020a. Efficiency of pre-oxidation of natural organic matter for the mitigation of disinfection byproducts: electron donating

- capacity and UV absorbance as surrogate parameters. *Water Res.* 187, 116418.
15. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., von Gunten, U., 2018. In situ formation of free chlorine during ClO₂ treatment: implications on the formation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52 (22), 13421-13429.
 16. Terhalle J. et al. 2018. Chlorine dioxide-pollutant transformation and formation of hypochlorous acid as a secondary oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52 (17), 9964-9971.
 17. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res.* 42 (1-2), 13-51.
 18. Korn, C., Andrews, R.C., Escobar, M.D., 2002. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Res.* 36 (1), 330-342.
 19. Aieta, E.M., Berg, J.D, 1986. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (6), 62-72.
 20. Moore, E.R. et al. 2004. Kinetics and mechanism of the oxidation of iron(II) ion by chlorine dioxide in aqueous solution. *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (10), 554-564.
 21. Weishaar, J.L. et al. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37 (20), 4702-4708.
 22. Kumar, K., Margerum, D.W., 1987. Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid. *Inorg. Chem.* 26 (16), 2706-2711.
 23. Criquet, J. et al. 2015. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter

- extracts - electrophilic aromatic substitution and oxidation. *Water Res.* 85, 476-486.
24. Furman, C.S., Margerum, D.W., 1998. Mechanism of chlorine dioxide and chlorate ion formation from the reaction of hypobromous acid and chlorite ion. *Inorg. Chem.* 37 (17), 4321-4327.
 25. Langsa, M. et al. 2017b. Mechanistic aspects of the formation of adsorbable organic bromine during chlorination of bromide- containing synthetic waters. *Environ. Sci. Technol.* 51 (9), 5146-5155.
 26. European Union, 2020. Directive (EU) 2020/2184 of the european parliament and of the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption OJ L435. *Off. J. Eur. Union* 35.
 27. USEPA, 2006. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule; final rule. *Fed. Reg.* 71 (2), 388-493.
 28. Chuang, Y.-H., Szczuka, A., Mitch, W.A., 2019. Comparison of toxicity-weighted disinfection byproduct concentrations in potable reuse waters and conventional drinking waters as a new approach to assessing the quality of advanced treatment train waters. *Environ. Sci. Technol.* 53 (7), 3729-3738.
 29. Furst, K.E., Bolorinos, J., Mitch, W.A., 2021. Use of trihalomethanes as a surrogate for haloacetonitrile exposure introduces misclassification bias. *Water Res.* X 11, 100089.
 30. Lau, S.S. et al. 2020. Assessing additivity of cytotoxicity associated with disinfection byproducts in potable reuse and conventional drinking waters. *Environ. Sci. Technol.* 54 (9), 5729-5736.
 31. Stalter, D., O'Malley, E., von Gunten, U., Escher, B.I., 2020. Mixture effects of drinking water disinfection by-products: implications for risk assessment. *Environ. Sci.*

- Water Res. Technol. 6, 2341-2351.
32. Rouge, V. et al. 2020b. Comparison of the impact of ozone, chlorine dioxide, ferrate and permanganate pre-oxidation on organic disinfection byproduct formation during post-chlorination. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (9), 2382-2395.
 33. Yang, X., Guo, W., Lee, W., 2013. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter. *Chemosphere* 91 (11), 1477-1485.

РОЗДІЛ 11
ПОРІВНЯННЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ПИТНОЇ ВОДИ
ХЛОРОМ І ДІОКСИДОМ ХЛОРУ:
ОЦІНКА УТВОРЕННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ
ДЕЗІНФЕКЦІЇ ЗА ОДНАКОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ
ДЕЗІНФЕКЦІЇ

Ефективність дезінфекції та утворення побічних продуктів дезінфекції (DBP) є двома важливими аспектами, які заслуговують на уважну увагу при оцінці різних протоколів дезінфекції. Однак більшість попередніх досліджень щодо вибору методів дезінфекції шляхом порівняння утворення DBP проводилися за однакової початкової/залишкової дози та часу контакту різних дезінфікуючих засобів і така практика може спричинити передозування або недостатню дозу певного дезінфікуючого засобу. У дослідженні [1] було проведено всебічне та кількісне порівняння дезінфекції хлором (Cl_2) та діоксидом хлору (ClO_2) з огляду на утворення DBP за однакової ефективності дезінфекції. Розроблено моделі мікробної інактивації, а також моделі попиту на Cl_2 і ClO_2 . На цій основі були визначені інтегральні значення СТ (ICT), які використовувалися для зв'язку ефективності дезінфекції та формування DBP. Для 3- \log_{10} і 4- \log_{10} інактивації *Pseudomonas aeruginosa* ClO_2 мав у 1,5 і 5,8 разів вищу здатність до інактивації, ніж Cl_2 відповідно. За умов однакової ефективності дезінфекції (тобто ICT співвідношення Cl_2 до $\text{ClO}_2 = 1,5$ і 5,8), рівні загального органічного хлору, загального органічного брому та загального органічного галогену, що утворилися під час дезінфекції Cl_2 , були значно вищими, ніж утворені в дезінфекції ClO_2 . Серед 35 цільових аліфатичних DBP тригалометани (ТГМ) і галооцтова кислота (НАА) були домінуючими видами, що утворилися як при дезінфекції

Cl_2 , так і ClO_2 . Загальні рівні ТГМ, що утворилися при дезінфекції Cl_2 , були в 14,6 і 30,3 рази вищими, ніж при дезінфекції ClO_2 відповідно. Загальні рівні ГУК, що утворилися при дезінфекції Cl_2 , були в 3,5 і 5,4 рази вищими, ніж при дезінфекції ClO_2 відповідно. Утворення цільових 48 ароматичних DBP було також більшим при дезінфекції Cl_2 , ніж при дезінфекції ClO_2 і рівень утворення визначався часом контакту. Це дослідження продемонструвало, що ClO_2 має значні переваги над Cl_2 , особливо при вищій інактивації мікроорганізмів і нижчих рівнях утворення DBP.

Ефективність дезінфекції та формування DBP є двома важливими аспектами, які заслуговують на уважний розгляд при оцінці різних протоколів дезінфекції. Ефективність дезінфікуючого засобу щодо мікроорганізмів (наприклад, бактерій, вірусів, грибків, протозоа тощо) зазвичай представляється його значенням СТ (тобто добуток дози дезінфікуючого засобу C і часу контакту T) і нижче значення СТ свідчить про більшу ефективність дезінфікуючого засобу [2-5]. Наприклад, необхідні значення СТ для ClO_2 і Cl_2 для зниження 3-log_{10} мишачого норовірусу при $20\text{ }^\circ\text{C}$ становили $0,055\text{ хв} \times \text{мг/л}$ і $0,179\text{ хв} \times \text{мг/л}$ відповідно [3]. Це свідчить про те, що ClO_2 мав у 3,3 рази вищу ефективність дезінфекції, ніж Cl_2 , щодо мишачого норовірусу. Можна очікувати, що для досягнення такої ж швидкості інактивації мишачого норовірусу слід застосовувати менші дози та/або коротший час контакту ClO_2 , ніж Cl_2 .

Більшість попередніх досліджень щодо вибору методів дезінфекції шляхом порівняння утворення DBP проводилися при однаковій дозі (початковій або залишковій дозі) та тривалості контакту різних дезінфікуючих засобів [6-9] і така практика може спричинити передозування певного дезінфікуючого засобу, що призводить до неточної оцінки дезінфекції. Наприклад, утворення ТНМ

порівнювали при дозах Cl_2 і ClO_2 1,65 і 2,20 мг/л відповідно за час контакту 1 год [7]. Було очевидно, що в цьому випадку було передозовано ClO_2 , оскільки його ефективність дезінфекції була набагато вищою, ніж у Cl_2 , і слід очікувати ще менше утворення ТГМ, якщо доза дезінфікуючого засобу та час контакту були обрані з огляду на ту саму швидкість інактивації мікробів. Відповідно, при оцінці різних протоколів дезінфекції дуже важливо встановити порівняння на основі постійної швидкості мікробної інактивації.

Для різних дезінфікуючих засобів однаковий рівень інактивації може бути досягнутий шляхом ретельного підбору їхньої дози та комбінації часу контакту (тобто значення СТ). Повідомлялося про серію моделей, що відображають взаємозв'язок швидкості інактивації, дози дезінфікуючого засобу та часу контакту, включаючи модель Chick, модель Chick-Watson, модель Hom, модель Selleck тощо [10-12]. Однак ці моделі не повністю враховували концентрацію дезінфікуючих засобів і час контакту як варіанти і розрахунок значення СТ може бути ускладненим, якщо С і Т встановлені окремо. Значення СТ також є важливими параметрами, що домінують у формуванні DBP, які можна розрахувати шляхом вимірювання розпаду дезінфікуючого засобу [13, 14]. Беручи до уваги розпад дезінфікуючих засобів і точний вплив дезінфікуючих засобів на патогени, значення СТ можна розглядати як міст для зв'язку між ефективністю дезінфекції та формуванням DBP. Тому оцінка протоколів дезінфекції на основі тієї самої швидкості мікробної інактивації дуже важлива для практики дезінфекції води.

У цьому дослідженні [1] моделі мікробної інактивації Cl_2 і ClO_2 ґрунтувались на оцінці інактивації *Pseudomonas aeruginosa* (хлоростійкої бактерії, яка зазвичай виявляється в системах розподілу та часто використовується

як модель бактерій в експериментах з інактивації) [15-17]. Розпад Cl_2 і ClO_2 з часом контакту і значення їх СТ для певних швидкостей інактивації були визначені на основі моделей. Моделі попиту на Cl_2 і ClO_2 були додатково розроблені для уточнення значень СТ і моделювання дезінфекції Cl_2 і ClO_2 за однакової її ефективності. На цій основі було проведено порівняння дезінфекції Cl_2 і ClO_2 шляхом комплексної та кількісної оцінки утворення DBP, включаючи загальний органічний галоген (TOX), 35 аліфатичних DBP та 48 ароматичних DBP.

11.1 Інактивація синьогнійної палички Cl_2 і ClO_2

Щоб розробити моделі мікробної інактивації, інактивацію *P. aeruginosa* різними концентраціями Cl_2 або ClO_2 проводили у фосфатному буфері (PBS). Повідомлялося, що кінетика інактивації у сирій воді та PBS статистично не відрізнялася при використанні вільного хлору, якщо враховувати розпад дезінфікуючого засобу [18]. Щоб спростити систему, в експерименті використовувався PBS, а не імітована питна вода. На рис. 11.1а показано, що для Cl_2 і ClO_2 вищий рівень інактивації *P. aeruginosa* був досягнутий за більш тривалого часу контакту та вищої початкової концентрації дезінфікуючого засобу. Порівняно з Cl_2 , ClO_2 досягав вищої швидкості інактивації *P. aeruginosa* за нижчої початкової концентрації та коротшого часу контакту. Це свідчить про те, що ClO_2 має сильнішу інактиваційну здатність щодо *P. aeruginosa*, ніж Cl_2 . Наприклад, зниження на $4,27\text{-log}_{10}$ було досягнуто за допомогою 1 мг/л ClO_2 протягом 6 хв, тоді як для 2 мг/л Cl_2 на $3,89\text{-log}_{10}$ за 15 хв. Попередні дослідження порівняння Cl_2 і ClO_2 продемонстрували, що ClO_2 був більш ефективним, ніж Cl_2 під час інактивації мікроорганізмів, що узгоджувалося з результатами цього дослідження [19, 20].

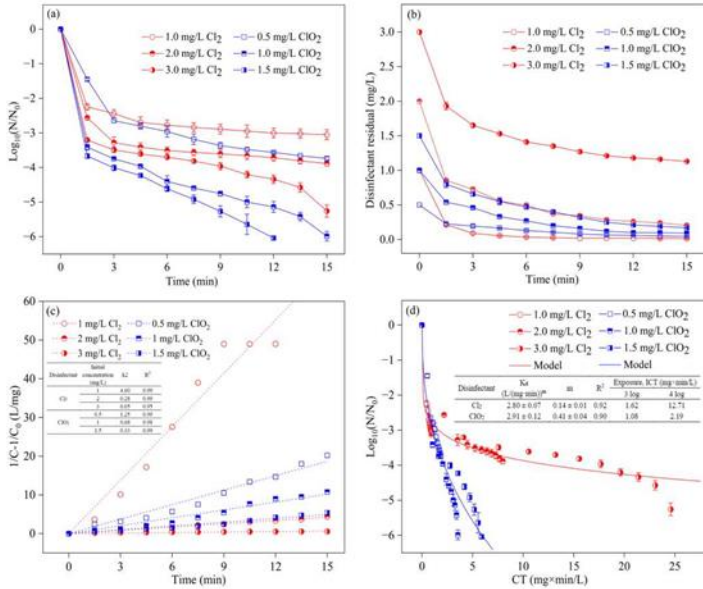


Рис. 11.1 (а) Вплив Cl_2 і ClO_2 на *P. aeruginosa* з часом; (б) Розпад Cl_2 і ClO_2 з часом контакту при різних концентраціях; (с) Підгонка кривих і даних розпаду Cl_2 і ClO_2 (діаграма б) з використанням кінетики другого порядку (рівняння 3); (д) Фітінгові криві та дані інактивації *P. aeruginosa* (діаграма а) з використанням моделі Chick-Watson з модифікованим параметром m (рівняння 1).

На рис. 11.1b показано концентрації Cl_2 і ClO_2 у різний час контакту під час інактивації *P. aeruginosa*. На початку інактивації концентрації Cl_2 і ClO_2 показали швидке зниження. Високі потреби в Cl_2 і ClO_2 можуть бути наслідком реакції між дезінфікуючими засобами та позаклітинними полімерними речовинами, що виробляються бактеріями під час окисного стресу [21]. Попит на дезінфікуючі засоби поступово зменшувався зі

збільшенням часу контакту, що що свідчило про повільну інактивацію бактерії.

11.2 Розробка моделей мікробної інактивації.

Відомо, що інактивація мікроорганізму є процесом, який регулюється як залежною від часу концентрацією дезінфікуючого засобу, так і часом контакту (тобто значенням СТ) [22]. Значення СТ в експерименті з мікробної інактивації визначали інтегральним методом, визначеним як значення ІСТ. Значення ІСТ (закодовані як ІСТ_x в експерименті з інактивації *P. aeruginosa*) можуть бути визначені як площа під кривою розпаду Cl₂ або ClO₂, як показано в рівнянні (1).

$$ІСТ_x = \int_0^{t_x} C_{t-x} dt \quad (1)$$

де C_{t-x} — концентрація Cl₂ або ClO₂ в експерименті з інактивації мікроорганізмів у момент часу t_x.

Як показано на рис. 11.1с, дані концентрації Cl₂ і ClO₂ за різного часу контакту були добре підігнані з використанням кінетики другого порядку. Відповідно до кінетики другого порядку, концентрація Cl₂ і ClO₂ в момент часу t_x може бути виражена рівнянням (2).

$$C_{t-x} = \frac{C_{0-x}}{k_2 C_{0-x} \times t_x + 1} \quad (2)$$

де t_x — час контакту t в експерименті з інактивації мікробів; k₂ — константа швидкості другого порядку; C_{0-x} і C_{t-x} — концентрації Cl₂ або ClO₂ у початковий час і час контакту t_x відповідно.

Рівняння (3) було додатково отримано з рівнянь (1) і (2), які можна використовувати для розрахунку значень ІСТ_x.

$$ICT_x = \int_0^t C_{t-x} dt = \int_0^t \frac{C_{0-x}}{k_2 C_{0-x} \times t_x + 1} dt = \frac{\ln(k_2 \times t_x \times C_{0-x} + 1)}{k_2} \quad (3)$$

Відповідно, як показано на рис. 11.1d, моделі мікробної інактивації можуть бути розроблені з використанням ICT_x шляхом застосування моделі Chick–Watson на основі ICT_x з модифікованим параметром m , вираженим рівнянням (4) [23].

$$\log_{10} \frac{N}{N_0} = K_d \times ICT_x^m = K_d \times \left(\frac{\ln(k_2 \times t_x \times C_{0-x} + 1)}{k_2} \right)^m \quad (4)$$

де N_0 і N – концентрації *P. aeruginosa* в початковий і контактний час t_x відповідно; ICT_x – це експозиція Cl_2 або ClO_2 , інтегрована за часом; K_d — дозозалежна константа швидкості інактивації ICT для диспергованої *P. aeruginosa*, m — параметр для опису ефекту плеча ($m > 1$) або ефекту затримки ($m < 1$) [24].

Далі автори [1] підтвердили наведену вище модель, замінивши експериментальні дані двох різних дезінфікуючих засобів. Для Cl_2 значення k_2 були розраховані як 4,60, 0,28 і 0,05 мг л/ хв при концентраціях Cl_2 1, 2 і 3 мг/л відповідно. Для ClO_2 значення k_2 - 1,25, 0,68 і 0,33 мг л/ хв при концентраціях ClO_2 0,5, 1 і 1,5 мг/л відповідно. Значення k_2 як Cl_2 , так і ClO_2 зменшувалися зі збільшенням концентрації дезінфікуючого засобу.

Дані інактивації на рис. 11.1a були нанесені на графік у порівнянні з ICT_x . Базована на ICT модель Chick–Watson з параметром m добре відповідала експериментальним даним Cl_2 і ClO_2 і були визначені константи швидкості мікробної інактивації на основі ICT K_d і параметру m . Для Cl_2 та ClO_2 значення m становили 0,14±0,01 та 0,41±0,04 відповідно. Параметр $m < 1$ свідчить про те, що як Cl_2 , так і ClO_2 мали ефект сповільнення в процесі інактивації, ймовірно, через зниження концентрації дезінфікуючого

засобу та відкладення аддуктів на мікроорганізмах [25]. Примітно, що моделі інактивації можуть досить добре передбачити інактивацію *P. aeruginosa* Cl_2 і ClO_2 ($R^2 > 0,90$), дозволяючи розрахувати передбачувані моделлю вимоги ІСТх для певної швидкості інактивації *P. aeruginosa*. Інактивація *P. aeruginosa* на 3-log_{10} вимагала 1,62 і 1,08 мг/л хв Cl_2 і ClO_2 відповідно, тоді як на 4-log_{10} - 12,71 і 2,19 мг/л хв відповідно. Співвідношення ІСТх Cl_2 до ClO_2 зросло з 1,5 до 5,8 зі збільшенням швидкості інактивації з 3-log_{10} до 4-log_{10} . Це вказує на те, що ClO_2 мав більшу дезінфекційну ефективність, ніж Cl_2 , особливо при високих вимогах до \log інактивації.

11.3 Розробка моделей попиту на Cl_2 та ClO_2

Паралельна функція розпаду першого порядку (описана рівнянням 5) широко використовувалася для моделювання попиту на дезінфікуючі засоби у водах [26, 27]. Функція мала два кінетичних члени, один з яких представляв швидкий розпад, а інший — повільний розпад, і вони відбувалися одночасно.

$$\frac{C_{t-w}}{C_{0-w}} = a \times e^{-k_R t_w} + (1 - a) \times e^{-k_S t_w} \quad (5)$$

де t_w — час контакту t у змодельованій питній воді; C_{0-w} і C_{t-w} — концентрації Cl_2 або ClO_2 у початковий час і час контакту t_w відповідно; a — частка потреби в Cl_2 або ClO_2 , пов'язана з швидкими реакціями ($0 < a < 1$); k_R і k_S — константи швидкості першого порядку для швидких і повільних реакцій відповідно.

На рис. 11.2а зображено розпад Cl_2 і ClO_2 у змодельованій питній воді. Подібно до розпаду в експерименті з інактивації *Pseudomonas aeruginosa*, розпад Cl_2 і ClO_2 також показав тенденцію від швидкого до повільного. Швидкі реакції з дезінфікуючим засобом,

ймовірно, пов'язані з неорганічними речовинами, такими як бромід. Повільні реакції з дезінфікуючими засобами, ймовірно, пов'язані з NOM, але швидкість їх реакції з дезінфікуючими засобами змінювалася відповідно до характеристик NOM [28]. Як показано на рис. 11.2b, дані концентрації Cl_2 і ClO_2 за різний час контакту в змодельованих зразках питної води були підібрані за допомогою рівняння (5).

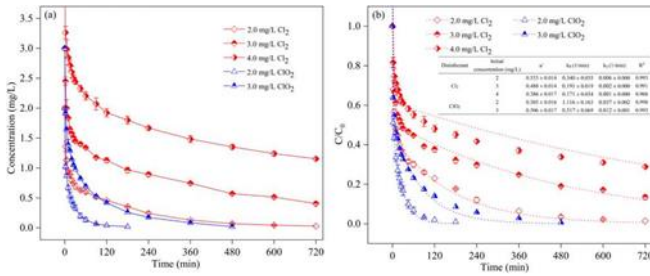


Рис. 11.2 (а) Криві розпаду Cl_2 і ClO_2 у змодельованих зразках питної води з часом; (б) Підгонка кривих і даних з використанням паралельних моделей розпаду першого порядку (рівняння 5).

Значення ІСТ у змодельованій питній воді (закодовані як ІСТ_w у формуванні DBP і TOX) також можуть бути визначені як площа під кривою розпаду Cl_2 або ClO_2 , як показано в рівняннях (6) і (7).

$$\text{ICT}_w = \int_0^t C_{t-w} dt \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{ICT}_w &= \int_0^t C_{0-w} \\ &\times [a \times e^{-k_R t_w} + (1-a) \times e^{-k_S t_w}] dt = \frac{C_{0-w} \times a}{k_R} (1 - e^{-k_R t_w}) \\ &+ \frac{C_{0-w} \times (1-a)}{k_S} (1 - e^{-k_S t_w}) \end{aligned} \quad (7)$$

Як показано на рис. 11.2b, значення k_R і k_S зменшувалися зі збільшенням концентрації дезінфікуючого засобу. Значення k_R і k_S для ClO_2 були вищими, ніж для Cl_2 , що свідчить про більшу окиснювальну здатність ClO_2 , ніж Cl_2 . Відповідно до рівняння (7), значення ICT_w можна добре передбачити ($R^2 > 0,95$) та надалі застосовувати як ключові параметри для аналізу DBPs.

11.4 Утворення TOX і DBP при однакової ефективності дезінфекції Cl_2 і ClO_2

Щоб порівняти утворення TOX і DBP в умовах однакової ефективності дезінфекції Cl_2 і ClO_2 , для зниження на $3-\log_{10}$ і $4-\log_{10}$ були прийняті $ICT_w Cl_2 / ICT_w ClO_2$ 1,5 і 5,8 відповідно. Група 1 відповідала $ICT_w Cl_2 / ICT_w ClO_2$ 1,5, Група 2 - $ICT_w Cl_2 / ICT_w ClO_2$ 5,8. Було протестовано чотири комбінації дози ClO_2 і часу контакту, включаючи 2 мг/л початкового ClO_2 з часом контакту 30 хв, 2 мг/л - 60 хв, 3 мг/л - 60 хв і 3 мг/л - 120 хв. Відповідно, $ICT_w Cl_2$ для груп 1 і 2 було розраховано як $ICT_w ClO_2$ вищезазначених чотирьох комбінацій, помножених на 1,5 і 5,8 відповідно (для забезпечення однакової ефективності дезінфекції). Для порівняння в групі 1 і 2 були отримані шість і дев'ять комбінацій дози Cl_2 і часу контакту відповідно. Для кожної комбінації в цих підгрупах (наприклад, Група 1-1, Група 2-1 тощо) ефективність дезінфекції була однаковою.

11.4.1 Утворення TOX

Як показано на рис. 11.3, рівні $TOCl$, $TOBr$ і TOX при дезінфекції Cl_2 були значно вищими, ніж при дезінфекції ClO_2 . Оскільки було доведено, що TOX позитивно корелює з токсичністю [29], значно вищі рівні TOX свідчать про вищі ризики токсичності, спричинені дезінфекцією Cl_2 , ніж

дезінфекцією ClO_2 . Зі збільшенням $\text{ICT}_{\text{wCl}_2} / \text{ICT}_{\text{wClO}_2}$ співвідношення TOX , що утворюється при дезінфекції Cl_2 , до того, що утворюється при дезінфекції ClO_2 , стає вищим. Наприклад, утворення TOX при дезінфекції Cl_2 було приблизно в 2,3 і 3,0 рази вище, ніж при дезінфекції ClO_2 при $\text{ICT}_{\text{wCl}_2} / \text{ICT}_{\text{wClO}_2}$ 1,5 і 5,8 відповідно. Ці результати свідчать про те, що дезінфекція ClO_2 має переваги перед дезінфекцією Cl_2 , особливо при вищих вимогах до інактивації мікроорганізмів.

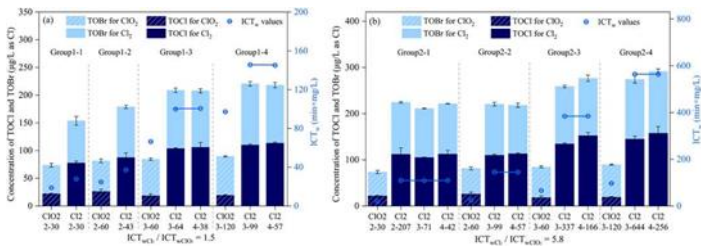


Рис. 11.3 Утворення TOX у змодельованих зразках питної води, оброблених Cl_2 та ClO_2 з різними комбінаціями початкової концентрації та часу контакту при $\text{ICT}_{\text{wCl}_2} / \text{ICT}_{\text{wClO}_2}$ 1,5 (a) та 5,8 (b) («2-30» відноситься до 2 мг/л початкової концентрації та часу контакту 30 хв).

Було додатково досліджено вплив початкової концентрації та часу контакту ClO_2 і Cl_2 на TOX . Для дезінфекції ClO_2 , коли значення ICT_{w} зросли, рівні TOX істотно не підвищилися ($p > 0,05$). Із збільшенням ICT_{w} з 18,8 до 97,2 рівні TOX помітно підвищилися з 73,6 до 89,6 µг/л (рис. 11.3). Для дезінфекції Cl_2 у міру збільшення ICT_{w} рівні TOX поступово зростали. Наприклад, 3 мг/л початкового Cl_2 із часом контакту 377 хв спричинили більше TOX , ніж 3 мг/л початкового Cl_2 із часом контакту 64 хв ($p < 0,05$). Однак, коли час контакту був близьким, відносно більший час контакту спричинив більший TOX , але

відмінності були незначними, що могло бути пов'язано з низькою швидкістю розпаду Cl_2 . Наприклад, 2 мг/л початкового Cl_2 з часом контакту 43 хв спричинив вищий ТОХ, ніж 2 мг/л початкового Cl_2 з часом контакту 30 хв, але відмінності не були значущими ($p > 0,05$). При досягненні однакових значень ICT_w рівні ТОХ, що утворилися в зразках з різними комбінаціями початкових концентрацій Cl_2 і часу контакту, істотно не відрізнялися ($p > 0,05$). Однак, коли значення ICT_w були низькими (групи 1-3, 1-4, 2-1 і 2-2 на рис. 11.3), рівні ТОХ корелювали зі значеннями ICT_w , але не корелювали з початковою концентрацією та часом контакту. Коли значення ICT_w були достатньо високими (групи 2-3 і 2-4 на рис. 11.3), початкова концентрація Cl_2 мала дещо більший вплив на утворення ТОХ, ніж час контакту. Розподіл ТОХ у змодельованій питній воді, обробленій Cl_2 і ClO_2 з різними початковими концентраціями та часом контакту при $\text{ICT}_w\text{Cl}_2/\text{ICT}_w\text{ClO}_2$ 1,5 і 5,8, показано на рис. 11.4.

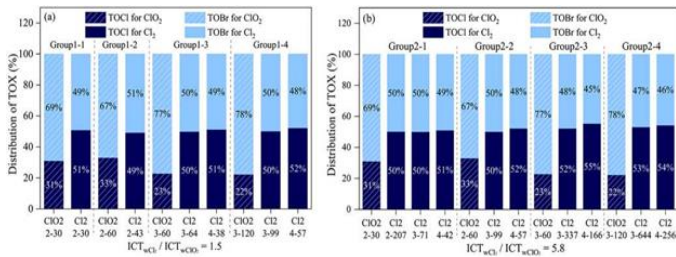


Рис. 11.4 Розподіл ТОХ у змодельованих зразках питної води, дезінфікованих Cl_2 та ClO_2 з різними комбінаціями початкової концентрації та часу контакту при $\text{ICT}_w\text{Cl}_2/\text{ICT}_w\text{ClO}_2$ 1,5 (а) та 5,8 (б).

На розподіл ТОХ впливав тип дезінфікуючого засобу. Для дезінфекції ClO_2 ТОВг становив 72,7 % ТОХ і цей відсоток зростав із збільшенням значення ICT_w . Для

дезінфекції Cl_2 як TOCl , так і TOBr становили $\sim 50\%$ TOX , і частка TOCl до TOX поступово збільшувалася зі збільшенням значення ICT_w , що могло бути наслідком швидкої реакції між HOCl і Br з утворенням NOBr . Причому, швидкість взаємодії NOBr з NOM з утворенням TOBr була набагато вищою, ніж швидкість взаємодії HOCl з NOM з утворенням TOCl [29]. Однак із збільшенням часу контакту надлишок HOCl реагуватиме з бромованими DBP з утворенням хлорованих DBP , що призводить до того, що TOX стає менш хлорованим до більш хлорованого [30]. Вивчення зв'язку між значеннями ICT та утворенням DBP дозволило точніше регулювати концентрацію та час контакту дезінфекційних засобів у процесі дезінфекції.

11.4.2 Утворення аліфатичних DBP

Серед 35 цільових аліфатичних DBP домінуючими виявленими типами були THM та HAA (азотисті аліфатичні DBP були в основному нижче межі виявлення). Як показано на рис. 11.5, дезінфекція Cl_2 генерувала значно вищі загальні рівні THM і HAA , ніж дезінфекція ClO_2 ($p < 0,05$).

Рівні TGM при дезінфекції Cl_2 були в 14,6 і 30,3 рази вищими, ніж при дезінфекції ClO_2 при $\text{ICT}_w\text{Cl}_2/\text{ICT}_w\text{ClO}_2$ 1,5 і 5,8 відповідно. Загальні рівні HAA при дезінфекції Cl_2 були в 3,5 і 5,4 рази вищими, ніж при дезінфекції ClO_2 при $\text{ICT}_w\text{Cl}_2/\text{ICT}_w\text{ClO}_2$ 1,5 і 5,8 відповідно. Загальні рівні THM і HAA швидко зростали при дезінфекції Cl_2 , але залишалися стабільними при дезінфекції ClO_2 , що свідчить про те, що ClO_2 є кращим при тривалій дезінфекції.

Вплив початкової концентрації та часу контакту ClO_2 і Cl_2 на THM і HAA було додатково досліджено. Для дезінфекції ClO_2 , коли значення ICT_w зросли, рівні THM та HAA істотно не зросли ($p > 0,05$). Для дезінфекції Cl_2 у міру зростання значень ICT_w рівні THM та HAA поступово

зросли ($p < 0,05$). Час контакту Cl_2 мав більший вплив на рівні ТНМ і НАА, ніж початкова концентрація.

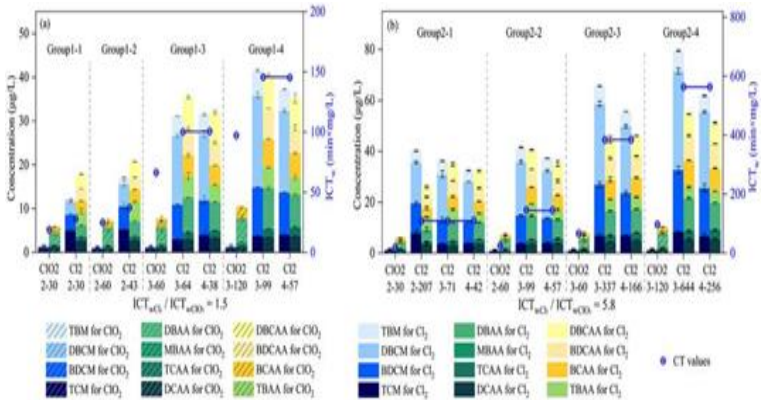


Рис. 11.5 Утворення чотирьох ТНМ та восьми НАА у змодельованих зразках питної води, дезінфікованих Cl_2 та ClO_2 з різними комбінаціями початкової концентрації та часу контакту при $ICT_w Cl_2 / ICT_w ClO_2$ 1,5 (а) та 5,8 (б). («2-30» відноситься до 2 мг/л початкової концентрації та часу контакту 30 хв).

При досягненні однакових значень ICT_w нижча початкова концентрація та довший час контакту в основному призвели до більш високих рівнів ТНМ та НАА, за винятком НАА у групі 2-1, що могло бути наслідком низьких залишкових рівнів Cl_2 після 207 хв. Повідомлялося, що ТНМ і НАА є кінцевими продуктами перетворення високомолекулярних та ароматичних DBP [31]. Коли час контакту подовжувався, ТНМ і НАА продовжували утворюватися шляхом розкладання високомолекулярних DBP. Відповідно, час контакту є ключовим параметром дезінфекції Cl_2 . На рис. 11.6 показано частку ТНМ і НАА в ТОХ імітованої питної води, обробленої Cl_2 і ClO_2 з різними початковими концентраціями та часом контакту при

ICT_wCl_2/ICT_wClO_2 1,5 і 5,8.

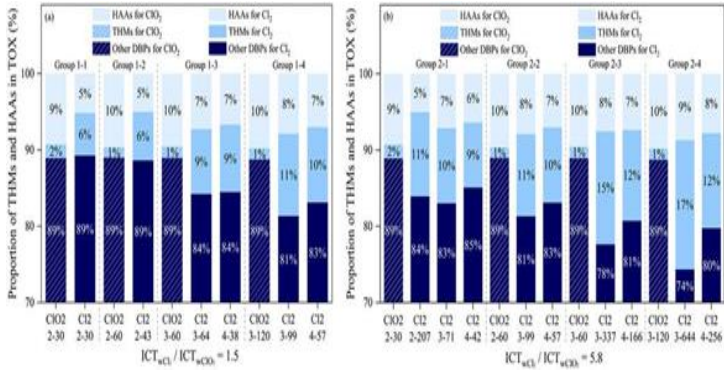


Рис. 11.6 Частка ТНМ та НАА в ТОХ змодельованих зразків питної води, дезінфікованих Cl_2 та ClO_2 з різними комбінаціями початкової концентрації та часу контакту при ICT_wCl_2/ICT_wClO_2 1,5 та 5,8.

НАА були основними аліфатичними DBP, які утворювалися під час дезінфекції ClO_2 (у середньому становили 9,6 % ТОХ), що були результатом Cl_2 , утвореного ClO_2 in situ [32]. Для дезінфекції ClO_2 початкова концентрація та час контакту мало вплинули на частку ТНМ та НАА у ТОХ. Для дезінфекції Cl_2 частка ТНМ і НАА в ТОХ зростала зі збільшенням початкової концентрації та часу контакту. Короткий підсумок утворення DBP при дезінфекції Cl_2 і ClO_2 у попередніх дослідженнях показав, що ТНМ і НАА є домінуючими DBP при дезінфекції Cl_2 і ClO_2 , а при більших часах контакту рівні ТНМ і НАА в Cl_2 були у десятки разів вище, ніж при дезінфекції ClO_2 [20, 30, 33].

Крім того, швидкість збільшення частки ТНМ була швидшою, ніж частка НАА. Це сталося через швидку реакцію дезінфікуючих засобів з NOM на початку

дезінфекції [34]. При досягненні однакових значень ICT_w пропорції ТНМ і НАА у зразках із низькою початковою концентрацією та тривалим часом контакту були дещо вищими, ніж у зразках із високою початковою концентрацією та коротким часом контакту. Відповідно, ТНМ і НАА вимагали уваги під час тривалої дезінфекції при низькій початковій концентрації.

11.4.3 Утворення ароматичних DBP

У пробах води були виявлені 11 із 48 цільових ароматичних DBP 11 (рівні галонітрофенолів і галобензохінонів були нижче меж виявлення). Як показано на рис. 11.7, утворення ароматичних DBP було набагато нижчим, ніж утворення аліфатичних DBP, причому більше при дезінфекції Cl_2 , ніж ClO_2 . Галофеноли були домінуючими ароматичними видами. Зі збільшенням значень ICT_w рівні ароматичних DBP показали спочатку тенденцію до збільшення, а потім до зниження при дезінфекції Cl_2 (рис. 11.7), що могло бути результатом «проміжних» властивостей ароматичних DBP. Ці проміжні продукти зазвичай були нестабільними і могли розкладатися з утворенням низькомолекулярних DBP і загальновідомих DBP (включаючи ТНМ і НАА) шляхом подальшого заміщення, окислення та гідролізу [31, 35].

Було визначено вплив початкової концентрації та часу контакту на ароматичні DBP. Як показано на рис. 11.7, для дезінфекції Cl_2 початкова концентрація мала більший вплив, ніж час контакту, на рівні ароматичних DBP за низьких значень ICT_w . Однак час контакту став домінуючим параметром при вищих значеннях ICT_w . На початку процесу дезінфекції попередники в NOM були атаковані Cl_2 для отримання проміжних ароматичних DBP за допомогою різних реакцій [36], і початкова висока концентрація Cl_2

відіграла важливу роль у формуванні ароматичних DBP. З подовженим часом контакту ароматичні DBPs були додатково окислені залишковим Cl_2 , і його рівень швидко впав. Відповідно, час контакту став домінуючим фактором для концентрації ароматичних DBP.

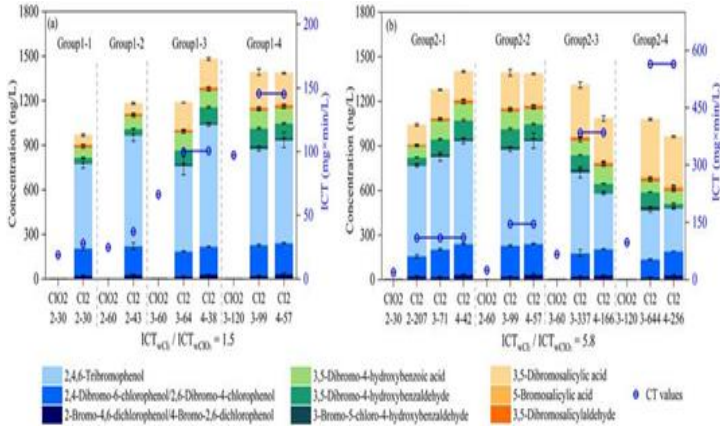


Рис. 11.7 Утворення ароматичних DBP у зразках питної води, знезаражених Cl_2 та ClO_2 з різними комбінаціями початкової концентрації та часу контакту при $\text{ICT}_{\text{wCl}_2}/\text{ICT}_{\text{wClO}_2}$ 1,5 та 5,8. («2-30» відноситься до 2 мг/л початкової концентрації та часу контакту 30 хв).

У заключенні автори [1] висловлюють такі думки.

За допомогою експериментів з інактивації мікроорганізмів можна передбачити значення ICT, необхідне для певної швидкості інактивації дезінфікуючим засобом, і розрахувати співвідношення ICT для різних дезінфікуючих засобів. Вимірюючи потребу в дезінфікуючому засобі зразка води, можна визначити співвідношення початкової концентрації дезінфікуючого засобу, часу контакту та значень ICT. На цій основі утворення TOX і DBP різними дезінфікуючими засобами

можна оцінити за певним співвідношенням ІСТ для досягнення однакової ефективності дезінфекції. Завдяки цьому підходу показано, що ClO_2 має значні переваги над Cl_2 , особливо при вищій інактивації мікроорганізмів і нижчих вимогах до утворення DBP. Відповідно, ClO_2 можна використовувати послідовно з Cl_2 у практичних операціях, і застосувати кілька методів, таких як адсорбція активованим вугіллям для видалення ClO_2^- [37]. В комплексному аспекті слід визнати необхідність оцінки дезінфекційної здатності різних патогенів, а також рекомендувати порівняння існуючих дезінфікуючих засобів у різних сценаріях. У майбутніх дослідженнях очікується розробка нових методів дезінфекції з високою здатністю інактивації патогенів, а також низьким/відсутнім утворенням DBP.

Література

1. Wang D. et al. 2024. Comparison of chlorine and chlorine dioxide disinfection in drinking water: Evaluation of disinfection byproduct formation under equal disinfection efficiency. *Water Research* 260. 121932
2. Wen G. et al. 2017. Inactivation of three genera of dominant fungal spores in groundwater using chlorine dioxide: effectiveness, influencing factors, and mechanisms. *Water Res.* 125, 132-140.
3. Lim, M.Y., Kim, J.M., Ko, G., 2010. Disinfection kinetics of murine norovirus using chlorine and chlorine dioxide. *Water Res.* 44, 3243-3251.
4. Cho, M. et al. 2010. Mechanisms of *Escherichia coli* inactivation by several disinfectants. *Water Res.* 44, 3410-3418.
5. Corona-Vasquez, B., Samuelson, A., Rennecker, J.L., Marinas, B.J., 2002. Inactivation of cryptosporidium

- parvum oocysts with ozone and free chlorine. *Water Res.* 36, 4053-4063.
6. Pan, Y., et al. 2016. Formation and occurrence of new polar iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Chemosphere* 144, 2312-2320.
 7. Sorlini, S., Collivignarelli, C., 2005a. Chlorite removal with granular activated carbon. *Desalination* 176, 255-265.
 8. Yang, X., Shang, C., Westerhoff, P., 2007. Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. *Water Res.* 41, 1193-1200.
 9. Zhao, J., et al. 2022. Multi-angle comparison of UV/chlorine, UV/monochloramine, and UV/chlorine dioxide processes for water treatment and reuse. *Water Res.* 217, 118414.
 10. Jia, S., et al. 2020. Disinfection characteristics of *Pseudomonas peli*, a chlorine-resistant bacterium isolated from a water supply network. *Environ. Res.* 185, 118414.
 11. Kahler, A.M., Cromeans, T.L., Roberts, J.M., Hill, V.R., 2011. Source water quality effects on monochloramine inactivation of adenovirus, coxsackievirus, echovirus, and murine norovirus. *Water Res.* 45, 1745-1751
 12. Chen, Z., et al. 2023. Quantitative models and potential surrogates for rapid evaluation and surveillance of chlorine disinfection efficacy in reclaimed water. *Sci. Total Environ.* 866, 161372.
 13. Furst, K.E., Pecson, B.M., Webber, B.D., Mitch, W.A., 2018. Tradeoffs between pathogen inactivation and disinfection byproduct formation during sequential chlorine and chloramine disinfection for wastewater reuse. *Water Res.* 143, 579-588.
 14. Zhang, X.R., et al. 2005. Effects of temperature and

- chemical addition on the formation of bromoorganic DBPs during ozonation. *Water Res.* 39, 423-435.
15. Yin, T., et al. 2020. Anion-exchange resin adsorption followed by electrolysis: a new disinfection approach to control halogenated disinfection byproducts in drinking water. *Water Res.* 168, 115144.
 16. Luo, L., et al. 2021. Evaluating method and potential risks of chlorine-resistant bacteria (CRB): a review. *Water Res.* 188, 116474.
 17. Schoenen, D., 2002. Role of disinfection in suppressing the spread of pathogens with drinking water: possibilities and limitations. *Water Res.* 36, 3874-3888.
 18. Barbeau, B., Desjardins, R., Mysore, C., Prevost, M., 2005. Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters. *Water Res.* 39, 2024-2033.
 19. Huang, J., et al. 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Res.* 31, 607-613.
 20. Rand, J.L., et al. 2007. A field study evaluation for mitigating biofouling with chlorine dioxide or chlorine integrated with UV disinfection. *Water Res.* 41, 1939-1948.
 21. Helbling, D.E., VanBriesen, J.M., 2007. Free chlorine demand and cell survival of microbial suspensions. *Water Res.* 41, 4424-4434.
 22. Maffettone, R., et al. 2020. Performic acid disinfection of municipal secondary effluent wastewater: inactivation of murine norovirus, eecal coliforms, and enterococci. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12761-12770.
 23. Balachandran, S., et al. -2021. Simultaneous inactivation of multidrug-resistant *Escherichia coli* and enterococci by peracetic acid in urban wastewater: exposure-based kinetics and comparison with chlorine. *Water Res.* 202, 117403.

24. Haas, C.N., Joffe, J., 1994. Disinfection under dynamic conditions: modification of Hom's model for decay. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1367-1369.
25. Sigstam, T., Rohatschek, A., Zhong, Q., Brennecke, M., Kohn, T., 2014. On the cause of the tailing phenomenon during virus disinfection by chlorine dioxide. *Water Res.* 48, 82-89.
26. Moradi, S., et al. 2017. Chloramine demand estimation using surrogate chemical and microbiological parameters. *J. Environ. Sci.* 57, 1-7.
27. Gang, D.C., Clevenger, T.E., Banerji, S.K., 2003. Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. *J. Hazard. Mater.* 96, 1-12.
28. Warton, B., Heitz, A., Joll, C., Kagi, R., 2006. A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated waters. *Water Res.* 40, 2877-2884.
29. Zhu, X., Zhang, X., 2016. Modeling the formation of TOCl, TOBr and TOI during chlor (am)ination of drinking water. *Water Res.* 96, 166-176.
30. Hua, G., Reckhow, D.A., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res.* 41, 1667-1678.
31. Liu, X., et al. 2020. The occurrence, characteristics, transformation and control of aromatic disinfection by-products: a review. *Water Res.* 184, 116076.
32. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., von Gunten, U., 2018. In situ formation of free chlorine during ClO₂ treatment: implications on the formation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13421-13429.
33. Zhong, Y., et al. 2019. Disinfection byproducts and their toxicity in wastewater effluents treated by the mixing oxidant of ClO₂/Cl₂. *Water Res.* 162, 471-481.
34. Hung, Y., Waters, B.W., Yemmireddy, V.K., Huang, C., 2017. pH effect on the formation of THM and HAA

- disinfection byproducts and potential control strategies for food processing. *J. Integr. Agric.* 16, 2914-2923.
35. Zhai, H., Zhang, X., 2011. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2194-2201.
 36. Pan, Y., et al. 2017. Detection, formation and occurrence of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water. *Water Res.* 112, 129-136.
 37. Sorlini, S., Collivignarelli, C., 2005b. Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters. *Desalination* 176, 103-111.

РОЗДІЛ 12

УТВОРЕННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ПРИ ПОПЕРЕДНЬОМУ ОКИСЛЕННІ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ПОДАЛЬШИМ ХЛОРУВАННЯМ АБО ХЛОРАМІНУВАННЯМ

Автори роботи [1] досліджували утворення регульованих і нових побічних продуктів дезінфекції (DBP) у послідовних процесах ClO_2 -хлорування та ClO_2 -хлорамінування. Для з'ясування взаємозв'язку між утворенням DBP та характеристиками природної органічної речовини (NOM), зміни у властивостях NOM до та після окислення ClO_2 були охарактеризовані за допомогою флуоресцентної ЕЕМ, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR), а також техніки фракціонування (Процес фракціонування заснований на селективній адсорбції різнорідних сполук на твердій фазі. Кожен продукт має різну спорідненість до твердої фази, так що вони більш-менш утримуються, і їх можна розділити. Тверда фаза являє собою адсорбуючу смолу у формі кульок з дуже великою площею поверхні). Попереднє окислення ClO_2 руйнувало ароматичні та кон'юговані структури NOM і перетворювало великі ароматичні та довгі аліфатичні ланцюгові органічні речовини в дрібні та гідрофільні органічні речовини. Обробка лише ClO_2 не призвела до утворення значної кількості тригалометанів (THM) і галогеноцтової кислоти (HAA), але утворила хлорит. Попереднє окислення ClO_2 зменшувало THM, HAA, галогенацетонітрили (HAN) і хлоралгідрат (CH) під час подальшого хлорування, але не спостерігалось зменшення THM під час хлорування. Збільшення доз ClO_2 посилювало зниження більшості DBP, за винятком галонітрометанів (HNM) і галокетонів (HK). Присутність броміду

збільшувала утворення загальної кількості DBP, а також зміщувала DBP до більш бромованих. Включення броду було вищим у зразках, оброблених ClO_2 . Результати показали, що попереднє окислення ClO_2 перед хлоруванням може бути застосоване для контролю THM, HAA і HAN у чистих та забруднених водах.

Окислення ClO_2 перед хлоруванням може знизити рівень утворення THM і утворення загального органічного галогену (TOX) [2, 3]. Повідомлялося про змішані результати щодо утворення HAA. Концентрація HAA залишалася постійною після додавання 2 мг/л ClO_2 з подальшим хлоруванням [4]. Але Griese [5] повідомляв, що попередня обробка ClO_2 зменшує утворення HAA. Незважаючи на те, що ClO_2 може зменшити утворення THM, HAA та TOX, утворення нових DBP не було належним чином вивчено. Повідомлялося, що ClO_2 окислював природну органічну речовину (NOM) з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот [6], які були попередниками DBP під час подальшого хлорування або хлорування [7, 8]. Наприклад, деякі альдегіди утворюють хлоралгідрат, а кетони — галокетони під час хлорування [9]. Тим часом ClO_2 окислював NOM і створював більш гідрофільні та низькомолекулярні (MW) органічні речовини [10], які також впливали на утворення DBP під час наступного хлорування або хлорування. Комбінування діоксиду хлору та хлораміну посилює виробництво броміду ціану [11]. Повідомлялося, що із гідрофільного NOM утворюється більше галонітромаганів (HNM), ніж гідрофобного NOM [12]. Таким чином, застосування ClO_2 у поєднанні з хлоруванням або хлорамінуванням для контролю DBP заслуговує на систематичне вивчення, особливо щодо нових DBP.

ClO_2 також є хорошим первинним дезінфікуючим засобом для вод, багатих бромідом. Хлорування та

озонування можуть бути проблематичними для вод, багатих бромідом, через утворення бромовмісних DBP, які, як правило, більш токсичні, ніж хлоровані аналоги [13, 14]. Бромід природним чином міститься в сирих водах прибережних міст через проникнення морської води, а також у деяких підземних водах. Рівень бромиду в деяких водах досягає кількох мг/л [15]. Richardson et al. [16] повідомили про утворення бромованих DBP під дією ClO_2 і в поєднанні з хлоруванням у водах з високим вмістом броду (2 мг/л). Однак фактори, що впливають на формування DBP, такі як дози ClO_2 і властивості NOM, не були повністю досліджені. Ідентичність і кількість бромованих DBP з попередньою обробкою ClO_2 і без неї досі не з'ясовані. Таким чином, завдання цього дослідження [1] полягали в тому, щоб дослідити (1) зміни властивостей NOM з попередньою обробкою ClO_2 , (2) утворення регульованих і нових DBP в результаті попереднього окислення ClO_2 і в поєднанні з хлоруванням або хлорамінуванням, і (3) вплив попередньої обробки ClO_2 на утворення DBP у водах, багатих бромідом.

12.1 Зміна властивостей органічної речовини при попередній обробці ClO_2

12.1.1 Розмір і гідрофобність

Розчини SRNOM (Suwannee River RO NOM isolate /Cat. No. 1R101N, International Humic Substances Society/) з обробкою ClO_2 і без неї були фракціоновані за допомогою ультрафільтраційних мембран і методів фракціонування смоли XAD-8 для отримання інформації про розподіл молекулярної маси та гідрофобність NOM (рис. 12.1). На основі розрахунку концентрації DOC фракції SRNOM з молекулярною масою <1 кДа, 1-10 кДа, 10-30 кДа і >30 кДа

становили 39%, 22%, 15% і 24% відповідно. Після обробки 2 мг/л ClO_2 розподіл NOM за розміром змінився і фракції з молекулярною вагою < 1 кДа, 1-10 кДа, 10-30 кДа та > 30 кДа становили 53%, 16%, 17% і 14% відповідно. Результати показали, що ClO_2 перетворює великі молекулярні фракції NOM у малі молекулярні фракції, особливо до молекулярної маси < 1 кДа.

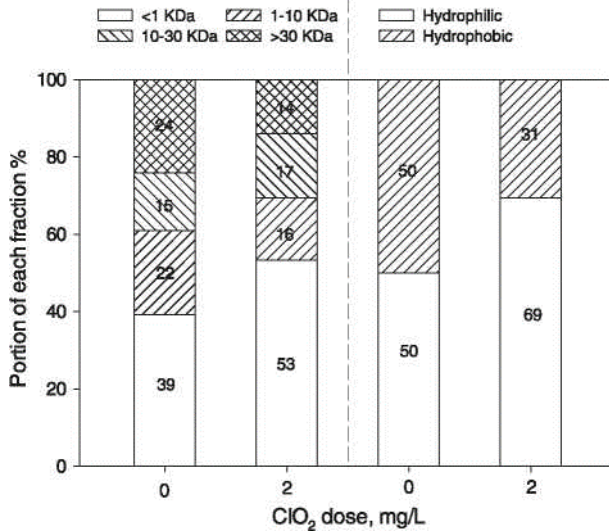


Рис. 12.1 Розподіл молекулярної маси (дві смужки зліва) і коефіцієнти гідрофобності (дві смужки справа) SRNOM при попередньому окисненні 2 мг/л ClO_2 (DOC = 4 мг/л, рН 7,5, час реакції = 30 хв).

Результати фракціонування показали, що окиснення ClO_2 збільшило частку гідрофільної фракції з 50% до 69% (рис. 12.1). Гідрофобна органічна речовина характеризується великою часткою ароматичних структур, а гідрофільна - більшою кількістю аліфатичних вуглецевих та азотистих сполук (таких як вуглеводи, цукри та

амінокислоти) [8]. Зміни в молекулярній масі та гідрофобності підтвердили, що ClO_2 може окислювати NOM до більш гідрофільних і менших фракцій молекулярної маси.

12.1.2 Флуоресцентна ЕЕМ

За даними Chen et al. [17], показники ЕЕМ поділяються на п'ять областей на основі флуоресценції модельних сполук: ароматичний білок (області I і II, $\lambda_{\text{ex}} < 250$ нм, $\lambda_{\text{em}} < 350$ нм), фульвокислотний (область III, $\lambda_{\text{ex}} < 250$ нм, $\lambda_{\text{em}} > 350$ нм), розчинні мікробні побічні продукти, включаючи тирозин-, триптофаноподібні та протеїноподібні компоненти (область IV, 250 нм $\lambda_{\text{ex}} < 280$ нм, $\lambda_{\text{em}} < 380$ нм), гумінові кислоти (область V, $\lambda_{\text{ex}} > 280$ нм, $\lambda_{\text{em}} > 380$ нм). Встановлено, що у SRNOM домінують фульво- та гумінові кислоти. Інтенсивність флуоресценції зросла після обробки ClO_2 , що можна пояснити утворенням молекул з меншими молекулярними розмірами [18]. Коли дози ClO_2 збільшувалися від 2 до 10 мг/л, інтенсивність поступово зменшувалася, оскільки залишковий ClO_2 додатково окислював фракції меншого молекулярного розміру.

12.1.3 Спектри FTIR

Встановлено зниження рівня $\text{C}=\text{C}$ сполук, таких як алкени та ароматичні сполуки. Показано, що ароматичні центри були схильні до атаки ClO_2 з утворенням продуктів з відкритим кільцем, таких як карбонова кислота, альдегіди та складні ефіри. У поєднанні з результатами інших методів було зроблено висновок, що ClO_2 в першу чергу руйнує ароматичну та сполучену структуру NOM і перетворює великі ароматичні та довгі аліфатичні ланцюгові органічні структури на дрібні та гідрофільні органічні речовини.

12.1.4 Формування DBP

12.1.4.1 ClO₂ окремо

На рис. 12.2 показано утворення хлориту, ТНМ та НАА після окислення ClO₂. Концентрації хлориту становили відповідно 1,2, 2,0, 2,9 і 5,0 мг/л при дозах ClO₂ 2, 4, 6 і 10 мг/л відповідно.

Оскільки дози ClO₂ були підвищені до 2 мг/л або вище, концентрація хлориту перевищувала 1 мг/л, максимальний рівень згідно з правилом D/DBP США [19]. Тому ClO₂ слід застосовувати в дозах менше 2 мг/л, щоб відповідати нормам, або хлорит слід зменшити шляхом додавання солі заліза [20, 21], сполук сірки [22] або гранульованого активованого вугілля [23]. Хлорат не аналізувався в цьому дослідженні.

Сам по собі ClO₂ не виробляв значної кількості ТНМ; концентрації були нижчими за 2 мкг/л (4 нМоль мг DOC) при всіх дозах ClO₂. Присутність броміду не посилювала утворення ТНМ, за винятком дози ClO₂ 10 мг/л. НАА утворювалися на більш високому рівні, ніж ТНМ. DCAA був єдиним видом НАА, виявленим за відсутності броміду, і його концентрації коливалися від 3,5 до 5,2 мкг/л. У водах, що містять бромід були ідентифіковані дигалогеновані НАА, включаючи DCAA, DBAA та ВСАА, серед яких DBAA був домінуючим. Слід зазначити, що ВСАА може бути домінуючим видом у зразках реальної води з концентраціями броміду менше ніж 2 мг/л. Концентрації загальних НАА були вищими за присутності броміду, ніж за його відсутності. Збільшення доз ClO₂ не обов'язково посилювало утворення НАА. Концентрації інших DBPs, включаючи СН, HANs, TCNM, були нижчими межі виявлення (<0,2 мкг/л).

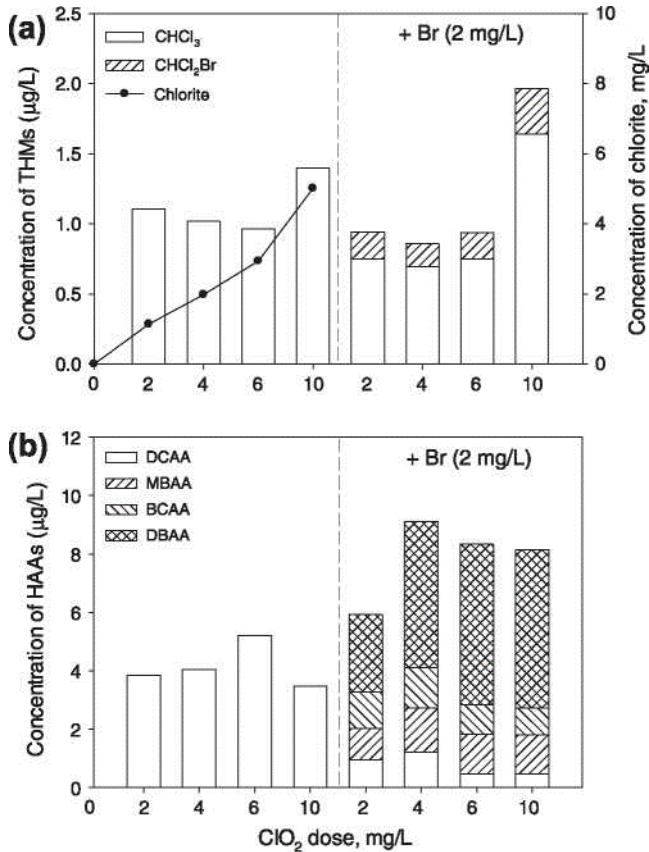


Рис. 12.2 Утворення: (а) ТНМ і хлориту, (б) НАА при додаванні різних доз ClO_2 до розчинів SRNOM ($\text{DOC} = 4$ мг/л, $\text{pH} = 7,5$, час реакції = 30 хв). Показане значення є середнім між експериментальними дублікатами зразків (відносна процентна різниця $< 10\%$).

Було виявлено утворення 1,1-дихлорпропану (1,1-DCP) у діапазоні від 0,4 до 1,0 мкг/л. Результати показали, що ClO_2 не виробляв значної кількості регульованих DBP (ТНМ і НАА) і нових DBP. ClO_2 відіграє роль окислювача, а

не заміщувача, як вільний хлор [24]. Хлорит був основним DBP при застосуванні ClO_2 .

12.1.4.2 Попередня обробка ClO_2 з подальшим хлоруванням або хлорамінуванням

На рис. 12.3 показано утворення DBP під час хлорування та хлорамінування SRNOM з попередньою обробкою 2 мг/л ClO_2 і без неї.

При застосуванні 2 мг/л ClO_2 перед хлоруванням утворення хлороформу було зменшено на 15%. І DCAA, і TCAA були знижені на 7%, а CH – на 9%. Концентрація DCAN була знижена з 2 до 0,9 мкг/л (55% зниження). Зменшення 1,1,1-ТСР не виявлено. Концентрація TCNM була дуже низькою, але спостерігалось збільшення від майже межі виявлення (0,2 мкг/л) до 0,25 мкг/л. У воді ВJ (річка Weijiang, яка є джерелом для водоочисних споруд Шакоу в провінції Гуандун, Китай) застосування ClO_2 зменшило утворення загальних ТНМ, НАА, HAN і СН приблизно на 30%. Але TCNM залишався постійним.

Під час хлорамінування SRNOM хлороформ, TCAA і DCAA існували в концентраціях 2,5, 1,0 і 21 мкг/л відповідно. Концентрації DCAN і 1,1-DCP становили 1,6 і 2,2 мкг/л відповідно, але СН і 1,1,1-ТСР не виявлено. Не було виявлено жодного зниження DBPs після попередньої обробки ClO_2 , за винятком DCAN, концентрація якого була знижена на 39%. Під час хлорамінування води ВJ спостерігалось зниження НАА на 20% і утворення HAN на 56% із застосуванням попередньої обробки ClO_2 . Очевидно, що хлорамінування виробляло набагато менше ТНМ і НАА, ніж хлорування. Попередня обробка ClO_2 зменшила утворення ТНМ і НАА під час подальшого хлорування, але вони залишалися постійними під час подальшого хлорамінування. Відомо, що гідрофобні ароматичні органічні речовини є попередниками ТНМ і НАА під час

хлорування [25, 26]. Попередня обробка ClO_2 перетворила гідрофобну фракцію NOM на гідрофільну фракцію (рис. 12.1), утворюючи, таким чином, менше ТНМ і НАА під час хлорування.

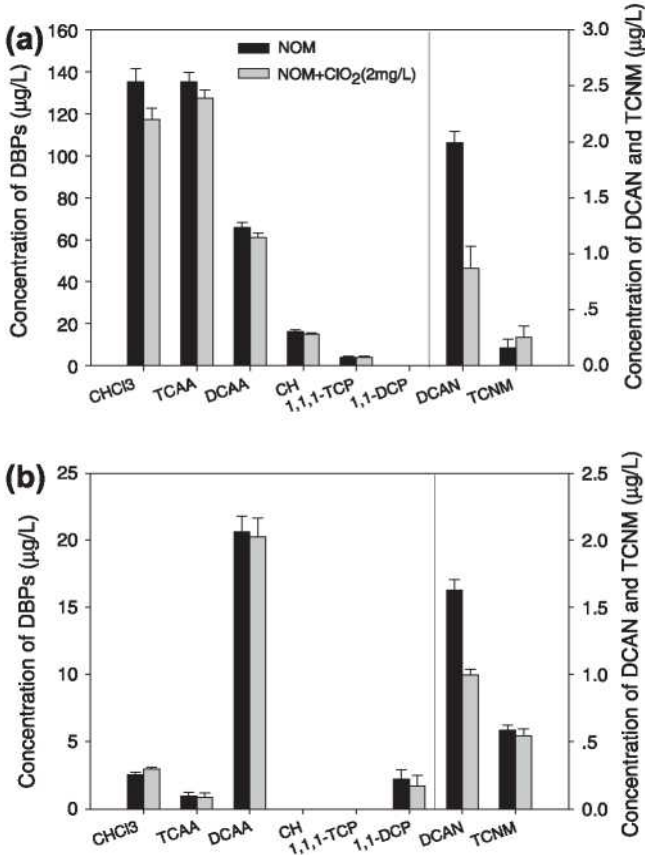


Рис. 12.3 Утворення DBP під час: (а) хлорування та (б) хлорамінування SRNOM з попередньою обробкою 2 мг/л ClO_2 і без неї (DOC = 4 мг/л, рН = 7,5, час хлорування = 1 день, хлорамінування час = 3 дні) (пояснення абрєвіатур представлено нижче).

Зменшення DCAN спостерігалось як при хлоруванні, так і при хлорамінування. Амінокислоти можуть реагувати з хлором або хлораміном з утворенням DCAN. Одне дослідження показало, що діоксид хлору може атакувати багаті електронами ароматичні компоненти, а також неподілену електронну пару атома азоту в амінокислотах. Було ідентифіковано невеликі продукти вуглецевого ланцюга [27]. Тим часом амінокислоти, особливо аспарагінова кислота, також є важливими попередниками DCAA.

Утворення DCAA та DCAN є механічно пов'язаним [28]. Таким чином, руйнування амінокислотних структур у NOM за допомогою ClO_2 може призвести до меншого утворення DCAN. На відміну від DCAN, зниження TCNM не було чітким після обробки ClO_2 , ймовірно, через збільшення частки гідрофільної фракції (рис. 12.1). Hu et al. (2010) виявили, що в гідрофільному NOM утворюється більше HNM, ніж у гідрофобному NOM. Тим часом попереднє окислення озonom і УФ-опроміненням також може посилити утворення TCNM під час наступного хлорування та хлорамінування [28-30].

12.1.4.3 Дія броміду

На рис. 12.4 показано утворення DBPs під час хлорування SRNOM у присутності різних концентрацій броміду з попередньою обробкою ClO_2 і без неї. У присутності броміду було виявлено чотири THM (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 і CHBr_3). Коли концентрація броміду зростає з 0,1 до 2 мг/л, загальні концентрації коливалися від 144 до 424 мкг/л. З дев'яти проаналізованих HAA були виявлені дихлороцтова кислота (DCAA), трихлороцтова кислота (TCAA), монобromoоцтова кислота (MBAА), дибromoоцтова кислота (DBAA), трибromoоцтова кислота (TBAA), bromохлороцтова кислота (BCAA),

бромдихлороцтова кислота (BDCAA) і дибромохлороцтова кислоти (DBCAA). Загальні концентрації коливалися від 185 до 358 мкг/л. З чотирьох проаналізованих HAN, виявлено дихлорацетонітрил (DCAN), бромхлорацетонітрил (BCAN) і дибромацетонітрил (DBAN). Підвищення концентрації броміду підвищило вихід ТНМ, НАА та HAN, але зменшило вихід СН, 1,1,1-ТСП та ТСНМ, оскільки їхні бромовані аналоги не аналізувалися.

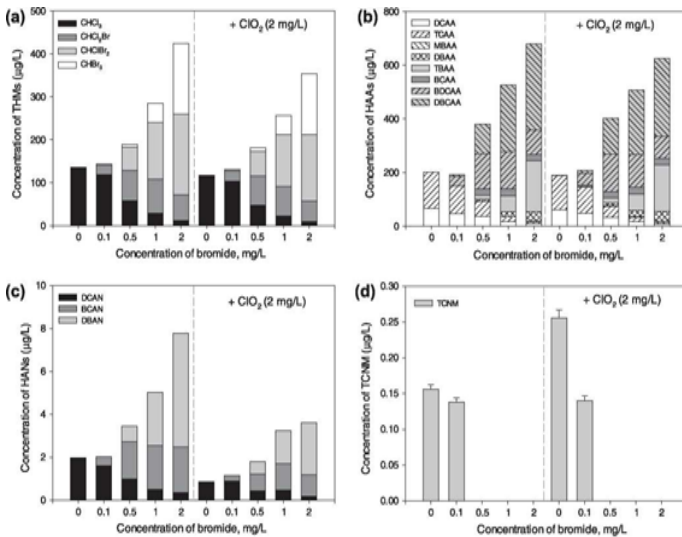


Рис. 12.4 Вплив концентрацій броміду на утворення DBP під час хлорування SRNOM з попереднім окисленням ClO_2 і без нього: (a) ТНМс, (b) НААс, (c) HANс, (d) ТСНМ (DOC = 4 мг/л, pH = 7,5; час хлорування = 1 день). Показане значення є середнім між експериментальними дублікатами зразків (відносна процентна різниця < 10%).

Подібні тенденції формування DBP також спостерігалися у зразках води ВJ.

Один цікавий висновок полягав у тому, що дигалогеновані НАА (ДХАА) залишалися постійними при різних концентраціях броміду, але концентрації тригалогенованих НАА (ТХАА) зростали зі збільшенням концентрації броміду. Рівні зниження після попередньої обробки ClO_2 залишалися постійними для ДХАА, але змінювалися для ТХАА. Це чітко продемонструвало, що ДХАА і ТХАА були з різних попередників. Попередні дослідження показали, що фенольні гідроксильні та кон'юговані подвійні зв'язки є важливими попередниками для утворення ТХАА, а аміно- та спиртові гідроксильні групи є важливими попередниками для ДХАА [31]. Схема утворення ДХАА і ТХАА в результаті підвищення концентрації броміду відрізнялася від хлорування гумінових фракцій природної води [32] і хлорування стічних вод [33]. Різниця між цими спостереженнями може полягати в різній природі органічної речовини.

Присутність броміду не тільки підвищила загальний DBP, але також зрушила DBP до більш бромованих видів. Застосовано коефіцієнт включення броміду (BIF), щоб вказати ступінь заміщення броміду в DBP. BIF розраховували для кожної групи DBP за допомогою наступного рівняння [34, 35]:

$$BIF = \frac{\text{Number of bromide atom} \times \text{DBP molar concentration}}{\text{Total DBP molar concentration}}$$

Вищі значення BIF вказують на вищу реакційну здатність з бромом, ніж з хлором. Значення BIF зростали зі збільшенням концентрації броміду, як і очікувалось. Наприклад, значення BIF становили 0,14, 0,19 і 0,16 у ТНМ, НАА і НАН при концентрації броміду 0,1 мг/л, і вони були відповідно 2,1, 1,9 і 1,5 при концентрації броміду 2 мг/л. Порівняння BIF з попередньою обробкою ClO_2 для всіх зразків води показано на рис. 12.5. Це вказує на більше

включення брому в ТНМ і утворення НАА після попередньої обробки ClO_2 . Бром був більш реакційноздатним із гідрофільними попередниками та попередниками з низькою молекулярною масою, як виміряно утворенням ТНМ або НАА, ніж їхні відповідні гідрофобні попередники з високою молекулярною масою [8]. ClO_2 мав тенденцію до утворення більш гідрофільних фракцій NOM з низькою молекулярною масою. Однак слід зазначити, що застосування попередньої обробки ClO_2 знизило рівні бромованих ТНМ, НАН і НАА. Відсотки зменшення, як правило, були вищими при вищих концентраціях бромиду.

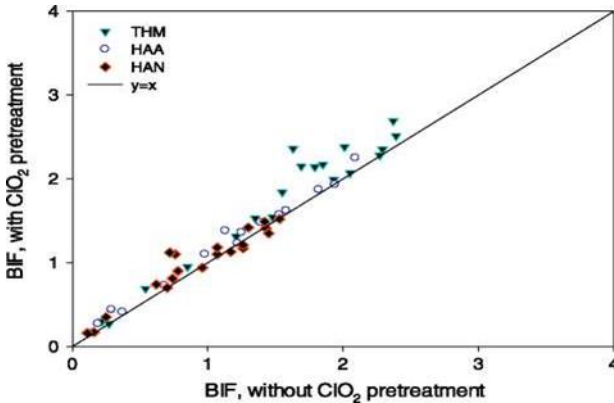


Рис. 12.5 Порівняння коефіцієнта включення брому (BIF) у ТНМ, НАА та НАН, утворених шляхом хлорування та хлорамінування, з попередньою обробкою ClO_2 та без неї ($n = 19$).

Таким чином, ClO_2 вважається хорошим реагентом попереднього окислення не тільки для контролю смаку, запаху та кольору, але також для зниження Br-DBP. Це чудова рекомендація для джерел води, на які впливає інтрузія морської води та солонуватих вод.

12.1.4.4 Вплив доз ClO_2

На рис. 12.6 показано утворення DBP з SRNOM після попередньої обробки ClO_2 у різних дозах з наступним хлоруванням. За відсутності броміду збільшення доз ClO_2 посилювало видалення попередників THM, HAA та CH. Наприклад, відсоток зниження утворення THM становив 13%, 24%, 29% і 55% при дозах ClO_2 2, 4, 6 і 10 мг/л відповідно. Відсоток зниження TCAA коливався від 6 % до 49%, а DCAA коливався від 7% до 43%. Застосування ClO_2 зменшувало утворення DCAN, але збільшення дози ClO_2 не призводило до подальшого його утворення. Утворення 1,1,1-TCF і TCNM залишалося постійним незалежно від додавання ClO_2 .

У присутності броміду були ідентифіковані бромовані DBP. Подібно до випадку без додавання броміду, збільшення доз ClO_2 зменшило загальне утворення THM і HAA під час подальшого хлорування. Однак відсотки зниження різновидів DBP були різними. Відсотки відновлення CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 і CHBr_3 становили 22%, 20%, 18% і 14% з попередньою обробкою 2 мг/л ClO_2 відповідно і становили 61%, 54%, 44% і 34% відповідно з попередньою обробкою 10 мг/л ClO_2 . Результати показали, що зниження було меншим у THM, що містять більше атомів броду. Тригалогеновані оцтові кислоти (THAA) були домінуючими видами HAA, і відсоток зниження становив 10%, 27%, 35% і 45% відповідно, коли дози ClO_2 становили 2, 4, 6 і 10 мг/л. Однак концентрації дигалогенованих кислот оцтової кислоти (DHA-As) залишалися постійними при попередній обробці 2 мг/л ClO_2 , а найвищий відсоток зниження (27%) спостерігався при дозі ClO_2 10 мг/л.

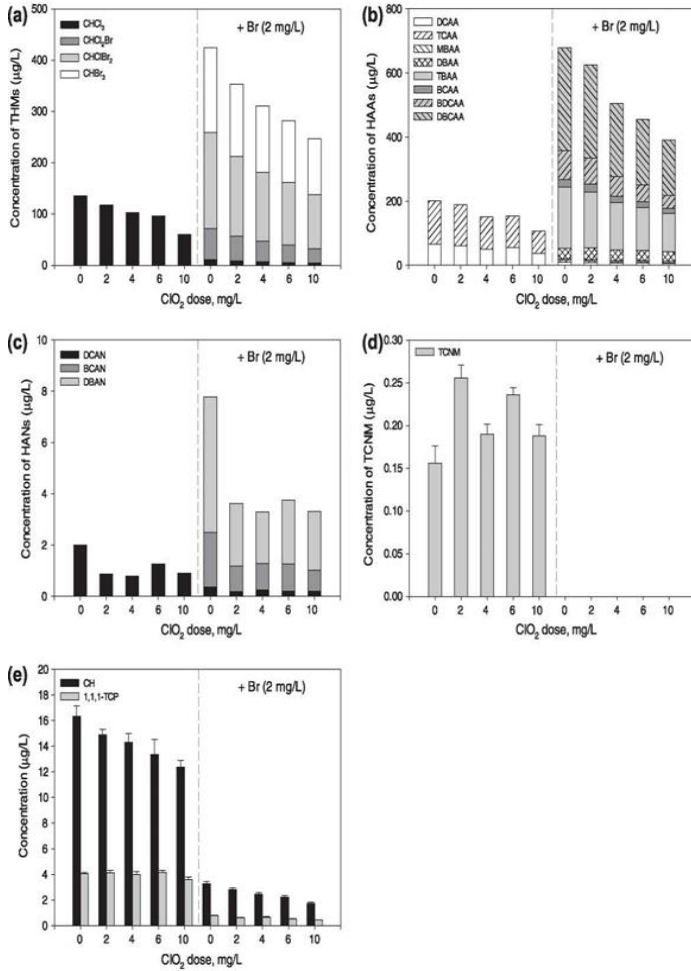


Рис. 12.6 Вплив доз ClO_2 на утворення DBPs від подальшого хлорування SRNOM: (a) THMs, (b) HAAs, (c) HANs, (d) TCNM та (e) CH та 1,1, 1-TCP (DOC = 4 мг/л, pH = 7,5, час хлорування = 1 день). Показане значення є середнім між експериментальними дублікатами зразків (відносна процентна різниця < 10%).

Однією з можливих причин є те, що більше включення бромів сприяло утворенню гідрофільних низькомолекулярних сполук. Після попередньої обробки ClO_2 з наступним хлоруванням бромовані ДНАА були знижені меншою мірою, ніж бромовані ТНАА. Чи призводить деградація попередників ТНАА до попередників ДНАА, потребує подальшого дослідження. Формування НАА демонструє подібні тенденції у воді ВJ, як і в SRNOM.

12.1.4.5 Вплив властивостей NOM

Крім зразків води SRNOM і ВJ, було оцінено чотири зразки води, на які впливала органічна речовина, отримана зі стічних вод (EOM). Зразки води демонстрували різну гідрофобність, концентрацію бромиду та розчинні мікробні продукти. Коротше кажучи, SRNOM показав найвище значення SUVA (3,9 л мг м). Зразок P4 характеризувався високим вмістом бромиду (1,4 мг/л). Зразки P1-P4 містили білкоподібні та розчинні мікробні продукти. Відомо, що NOM з вищими значеннями SUVA має тенденцію до утворення більшої кількості ТНМ і НАА під час хлорування. Утворення ТНМ та НАА також було вищим у зразку P4 через високу концентрацію бромиду (1,4 мг/л) у водній матриці. Утворення TCNM було набагато вищим у зразках P1, P2 та P3, ніж у воді SRNOM та ВJ, ймовірно, через високий вміст органічного азоту у зразках стічних вод, які зазнали впливу. TCNM у зразку P4 був відсутній через високу концентрацію бромиду. Бромовані HNM повинні становити більшість, хоча вони не аналізувалися в цьому дослідженні. Утворення DCAN не завжди було вищим у зразках P1, P2, P3 і P4. Його розкладання в надлишку хлору може бути ще одним фактором, що впливає на його кінцеву концентрацію в розчині [36].

Як показано на рис. 12.7, попередня обробка ClO_2

зменшила утворення ТНМ, НАА та НАН під час наступного хлорування незалежно від різноманітності зразків.

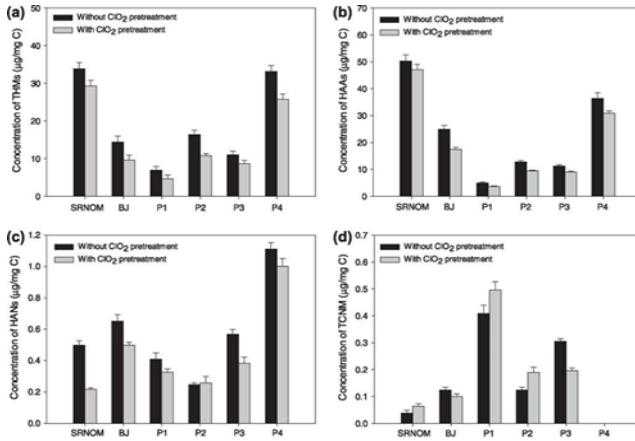


Рис. 12.7 Утворення DBP (а: ТНМ, б: НАА, с: НАН та д: ТСНМ) з попереднім окисленням 2 мг/л ClO₂ перед хлоруванням SRNOM, BJ, P1, P2, P3 та P4.

Після попередньої обробки ClO₂ зниження ТНМ коливалося від 13% до 34%, тоді як НАА від 6% до 30%. Відсоток зменшення НАН був у діапазоні від 10% до 56%, за винятком P2. Утворення ТСНМ, однак, збільшилося після попередньої обробки ClO₂ у деяких зразках (зразки SRNOM, P1 і P2). Змішані результати були отримані при формуванні 1,1,1-ТСП і СН. Результати показали, що попередня обробка ClO₂ перед хлоруванням є застосовною стратегією контролю ТНМ, НАА та НАН як в чистих, так і в забруднених водах.

Висновок.

ClO₂ в першу чергу руйнує ароматичну та кон'юговану структуру NOM і перетворює великі

ароматичні та довгі аліфатичні ланцюгові органічні структури в малі та гідрофільні органічні речовини. Сам по собі ClO_2 не генерував значної кількості ТНМ і НАА, але більшість доданого ClO_2 перетворювалася на хлорит. Попереднє окислення ClO_2 зменшило утворення ТНМ, НАА, СН і ХАН під час подальшого хлорування. Присутність броміду не тільки посилює утворення DBPs, але також зміщує DBPs до більш бромованих видів. Збільшення доз ClO_2 підвищувало відсоток зниження ТНМ, НАА та СН, але TCNM та TCP залишалися постійними. Після попередньої обробки ClO_2 включення броду було вище в ТНМ, НАА та HAN. У забруднених водах зміни утворення DBP з попередньою обробкою ClO_2 були такими ж, як і у SRNOM у більшості випадків перевірених DBP. Однак формування TCNM показало неоднозначні результати. Попередня обробка ClO_2 перед хлоруванням є застосовною стратегією для контролю ТНМ, НАА та HAN як у чистих, так і в забруднених водах.

Література

1. Yang X., Guo W., Lee W., 2013. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter *Chemosphere* 91 1477-1485 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.014>
2. Lykins, B.W., Griese, M.H., 1986. Using chlorine dioxide for trihalomethane control. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (6), 88-93.
3. Linder, K., Lew, J., Carter, B., Brauer, R., 2006. Avoiding chlorite: chlorine and ClO_2 together to form fewer DBPs. *Opflow* 32 (8), 24-26.
4. Harris, C.L., 2001. The Effect of Predisinfection with Chlorine Dioxide on the Formation of Haloacetic Acids

- and Trihalomethanes in a Drinking Water Supply. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. Environmental Engineering. Master of Engineering, Blacksburg, Virginia.
5. Griese, M., 1991. Pilot plant optimization of the chlorine dioxide treatment process for disinfection by-product reduction. In: Conference Proceedings. AWWA Annual Conference, Philadelphia, PA.
 6. Dabrowska, A., Swietlik, J., Nawrocki, J., 2003. Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Res.* 37 (5), 1161-1169.
 7. Kanokkantung, V., Marhaba, T.F., Panyapinyophol, B., Pavasant, P., 2006. FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water. *J. Hazard. Mater.* 136 2 (21), 188-196.
 8. Hua, G.H., Reckhow, D.A., 2007. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environ. Sci. Technol.* 41 (9), 3309-3315.
 9. Reckhow, D.A., Singer, P.C., 1985. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation. In: Jolley, R.L., Brungs, W.A., Cotruvo, J.A. et al., (Eds.), *Water Chlorination: Chemistry Environmental Impact and Health Effects*, vol. 5. pp. 1229-1257.
 10. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczynski-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38 (3), 547-558
 11. Heller-Grossman, L., Idin, A., Limoni-Relis, B., Rebhun, M., 1999. Formation of cyanogen bromide and other volatile DBPS in the disinfection of bromide-rich lake water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 932-937.

12. Hu, J., Song, H., Addison, J.W., Karanfil, T., 2010. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Res.* 44 (1), 105-114.
13. Plewa, M.J. et al. 2000. Development of quantitative comparative cytotoxicity and genotoxicity assays for environmental hazardous chemicals. *Water Sci. Technol.* 42 (7-8), 109-116.
14. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Jazwierska, P., 2004. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* 38 (1), 62-68.
15. Selcuk, H., Vitosoglu, Y., Ozaydin, S., Bekbolet, M., 2005. Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. *Desalination* 176 (1-3), 211-217.
16. Richardson, S.D. et al. 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ. Sci. Technol.* 37 (17), 3782-3793.
17. Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.
18. Swietlik, J., Sikorska, E., 2004. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38, 3791-3799.
19. USEPA, 2006. National Primary Drinking Water Standards. Office of Research and Development, Washington, DC.
20. Aieta, E.M., Berg, J.D., 1986. Review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (6), 62-72.

21. Iatrou, A., Knocke, W.R., 1992. Removing chlorite by the addition of ferrous iron. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (11), 63-68.
22. Gordon, G., Sloomakers, B., Tachiyashiki, S., Wood, D.W., 1990. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. *J. Am. Water Works Assoc.* 82 (4), 160-165.
23. Leitner, N.K. et al. 1992. Chlorite and chlorine dioxide removal by activated carbon. *Water Res.* 26 (8), 1053-1066.
24. Belluati, M., Danesi, E., Petrucci, G., Rosellini, M., 2007. Chlorine dioxide disinfection technology to avoid bromate formation in desalinated seawater in potable waterworks. *Desalination* 203 (1-3), 312-318.
25. Croue, J.P., Violleau, D., Laboutrie, L., 2000. Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: a comparison between a low- and a high-humic water. In: Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (Eds.), *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products*, ACS Symposium Series, 761. American Chemical Society, pp. 139-153.
26. Liang, L., Singer, P.C., 2003. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2920-2928.
27. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2009. Chlorine dioxide reaction with selected amino acids in water. *J. Hazard. Mater.* 164 (2-3), 1089-1097.
28. Bond, T. et al. 2009. Disinfection byproduct formation and fractionation behavior of natural organic matter surrogates. *Environ. Sci. Technol.* 43 (15), 5982-5989.
29. Hoigne, J., Bader, H., 1988. The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a

- combined ozonation/chlorination treatment of drinking water. *Water Res.* 22 (3), 313-319.
30. Reckhow, D.A. et al. 2010. Effect of UV treatment on DBP formation. *J. Am. Water Works Assoc.* 102 (6), 100-113.
 31. Li, A., Zhao, X., Liu, H., Qu, J., 2011. Characteristic transformation of humic acid during photoelectrocatalysis process and its subsequent disinfection byproduct formation potential. *Water Res.* 45 (18), 6131-6140.
 32. Cowman, G.A., Singer, P.C., 1996. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. *Environ. Sch Technol.* (1), 16-24.
 33. Sun, Y.X., Wu, Q.Y., Hu, H.Y., Tian, J., 2009. Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination. *Water Res.* 43 (9), 2391-2398.
 34. Obolensky, A., Singer, P.C., 2005. Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database. *Environ. Sci. Technol.* 39 (8), 2719-2730.
 35. Yang, X., Guo, W.H., Shen, Q.Q., 2011. Formation of disinfection byproducts from chlor(am)ination of algal organic matter. *J. Hazard. Mater.* 197 (15), 378-388.
 36. Yang, X., Shang, C., Westerhoff, P., 2007. Factors affecting formation of haloacetoneitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. *Water Res.* 41 (6), 1193-1200.

РОЗДІЛ 13

УФ-ІНДУКОВАНА ДИНАМІКА УТВОРЕННЯ АКТИВНИХ ФОРМ І ПРОДУКТІВ ІЗ ХЛОРИТУ

Хлорит (ClO_2^-) є регульованим побічним продуктом процесів очищення води діоксидом хлору. Перетворення хлориту під дією ультрафіолетового опромінення на хлорид (Cl^-) і хлорат (ClO_3^-) включає ланцюгові реакції активних речовин, які можуть підвищити ефективність очищення води діоксидом хлору, одночасно знижуючи залишковий рівень хлориту. У дослідженні [1] було проведено механістичне дослідження фотоперетворення хлориту шляхом аналізу проміжних продуктів реакції та стабільних кінцевих продуктів, включаючи діоксид хлору (ClO_2), вільний хлор (HOCl/OCl^-), гідроксильний радикал ($\bullet\text{OH}$), Cl^- та ClO_3^- шляхом комбінованого експерименту і моделювання. Експерименти проводили при опроміненні UV254 у чистій буферній воді в діапазоні рН від 6 до 8. Результати показали, що уявні квантові виходи для фотоперетворення хлориту зросли з 0,86 до 1,45, а стаціонарні концентрації $\bullet\text{OH}$ при початковій концентрації хлориту 1 мМ зросли з $8,16 \times 10^{-14}$ М - $16,1 \times 10^{-14}$ М при зниженні значень рН. Було помічено, що під ультрафіолетовим опроміненням хлорит діє як значний виробник і споживач реактивних речовин через три різні шляхи реакції. Розроблена кінетична модель, яка включає оптимізовані власні квантові виходи $\Phi_{\text{chlorite}}^{\text{in}}$ в діапазоні від 0,33 до 0,39, ефективно імітувала втрату окислювачів і утворення основних продуктів. Модель також точно передбачила стаціонарні концентрації $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{ClO}$, Cl^\bullet і O_3 . Це дослідження вперше забезпечує комплексну схему фотоперетворення хлориту. Отримані дані пропонують важливе розуміння механістичних аспектів утворення продукту та окислювальних форм під час фотоперетворення

хлориту.

Ультрафіолетове (УФ) опромінення води є важливим методом її дезінфекції [2, 3]. Автономний УФ ефективний як дезінфікуючий засіб, але неефективний для обробки хімічних забруднень [4]. УФ можна поєднувати з окислювачами, такими як хлорнуватиста кислота (HOCl/OCl^-), щоб підвищити ефективність розкладання хімічних забруднень і мінімізувати утворення побічних продуктів дезінфекції (DBP) [5-7]. Інші поширені комбінації УФ включають озон (O_3) і попередники радикалів, які активуються УФ-випромінюванням, наприклад перекис водню (H_2O_2) і пероксодисульфат ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [4, 8]. Поєднання ультрафіолетового світла з цими окислювачами та попередниками радикалів ініціює процеси окиснення на основі радикалів, які утворюють реакційноздатні речовини, такі як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$, наприклад, від $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$), сульфатний радикал ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, наприклад, від $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) та інші радикали [8-10].

У типових умовах обробки води УФ-опроміненням при 254 нм і 400 Дж/м^2 або поліхроматичним УФ-опроміненням, хлорат (ClO_3^-) і хлорид (Cl^-), на відміну від OCl^- і перхлорату (ClO_4^- - забруднювача питної води), не поглинають фотони і тому не є фотохімічно активними [11, 12]. Однак хлорит (ClO_2^-), регульований побічний продукт очищення та дезінфекції води діоксидом хлору, поглинає ультрафіолетове випромінювання та може піддаватися фотохімічній трансформації. Діоксид хлору (ClO_2) та іон гіпохлориту (OCl^-) є основними продуктами фотоперетворення хлориту при кислому та лужному рН відповідно [13]. В попередніх дослідженнях вивчено механізм фотоперетворення хлориту в широкому діапазоні концентрацій, від 10^3 мМ до 100 мМ [14-20]. Ці дослідження визначили квантові виходи при 254 нм і утворення продуктів ClO_2^- , OCl^- , ClO_2 , ClO_3^- , Cl^- і O_2 [14, 15]. При рН 7

і 8 уявні квантові виходи фотоперетворення ClO_2^- близькі до 1,0 [16] і коливаються від 0,8 до 1,53 при рН 4 до рН 10 [20] відповідно.

Квантові виходи вище 1 для фотоперетворення хлориту свідчать про участь додаткових процесів, індукованих радикалами. Згідно з попередніми дослідженнями фотоперетворення хлориту могло генерувати реакційноздатні речовини, такі як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$), радикал оксиду хлору ($\cdot\text{ClO}$) і атом хлору ($\text{Cl}\cdot$) [10, 17-19]. Бімолекулярні константи швидкості хлориту з реактивними формами хлору ($\text{Cl}\cdot$ і $\text{ClO}\cdot$) і озону (O_3) становлять $k_{\text{ClO}_2, \text{Cl}\cdot} = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{ClO}_2, \text{ClO}\cdot} = 9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ і $k_{\text{ClO}_2, \text{O}_3} = 4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6, 20]. Дослідження вказують на одночасне утворення та споживання активних речовин під час фотоперетворення ClO_2^- . Наприклад, ClO_2^- , що утворюється з ClO_2 , може знизити ефективність розкладання органічних мікробруднювачів в УФ/хлорних процесах, оскільки ClO_2^- поглинає активні форми хлору та озон (O_3), тоді як $\cdot\text{OH}$, що утворюється під час процесу, робить найбільший внесок у перетворення мікробруднювачів [19]. І навпаки, деякі дослідження стверджують, що органічні мікробруднювачі можуть бути ефективно видалені завдяки внеску реактивних форм хлору з УФ-індукованого ClO_2^- [22], при цьому УФ254 нм має найвищу ефективність видалення порівняно з 285 нм і 365 нм [22]. Процес фотоперетворення ClO_2^- є складним і включає численні реакції та взаємодії різних реакційноздатних проміжних продуктів, причому внесок кожної реакційноздатної сполуки залишається в основному невідомим.

Під час УФ-опромінення хлорит утворює діоксид хлору та вільний хлор. Ці продукти можуть незалежно ініціювати власні реакції фототрансформації. Повідомлялося, що фотоперетворення як вільного хлору,

так і діоксиду хлору призводить до утворення як $\cdot\text{OH}$, так і реактивних форм хлору, таких як $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{ClO}$, дихлоридний радикал ($\text{Cl}_2\cdot$) [7, 23]. Крім того, фототрансформація діоксиду хлору може продукувати O_3 [24]. Хлорит також може реагувати з присутніми радикалами [7]. Кілька досліджень повідомляють про явні квантові виходи фотоперетворення хлориту [14, 15, 20].

Мета дослідження [1] полягала в тому, щоб забезпечити всебічне розуміння механізмів перетворення $\text{ClO}_2\cdot$ під дією УФ-світла, зосереджуючись на проміжних продуктах реакції, утворенні побічних продуктів і виході реакційноздатних речовин за різних умов рН і в присутності поглиначів радикалів. Для подальшого розуміння механізмів і кінетики фотоперетворення хлориту були проведені експерименти з опроміненням хлориту при 254 нм у типовому діапазоні рН питної води від 6 до 8. Це дослідження мало на меті:

- (i) зрозуміти та кількісно визначити шляхи утворення продуктів фотоперетворення хлориту;
- (ii) розробити кінетичну модель для опису УФ-хлоритної системи;
- (iii) кількісно визначити вихід $\cdot\text{OH}$;
- (iv) визначити рН-залежні квантові виходи для фотоперетворення хлориту.

Квантові виходи фотоперетворення хлориту визначали за трьома різними реакціями шляхом підгонки кінетичної моделі до вимірних швидкостей перетворення окислювача шляхом прямого фотолізу та непрямих реакцій радикалів [7].

13.1 Шляхи фотоперетворення хлориту

Схема на рис. 13.1 показує шляхи реакції УФ-хлоритної системи, отримані за допомогою кінетичного

моделювання і механічного аналізу експериментальних результатів.

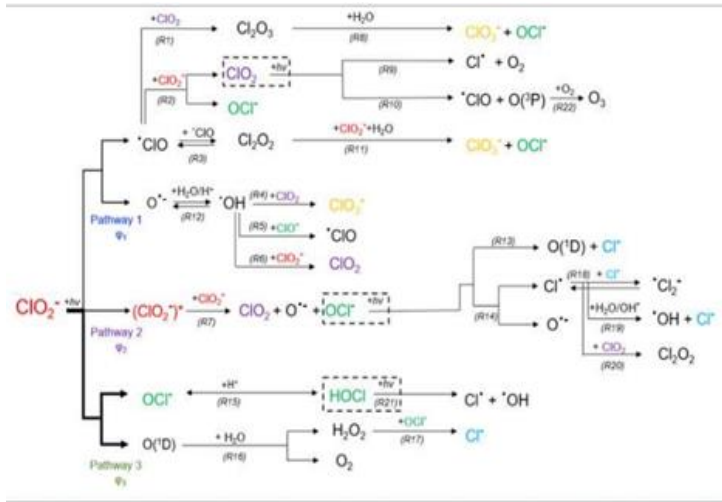
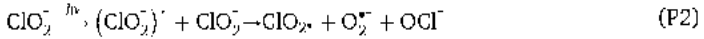


Рис. 13.1 Шлях реакції основних сполук при УФ-індукованому фотоперетворенні хлориту. Експериментально визначені види [1] показані різними кольорами та включають хлорит (ClO_2 червоним), вільний хлор (OCl^-/HOCl зеленим), діоксид хлору (ClO_2 фіолетовим), хлорид (Cl^- світло-блакитним) і хлорат (ClO_3^- жовтого кольору). $(\text{ClO}_2)^*$ — довгоживучий хлорит у збудженому стані. Штрихові квадрати позначають фотоліз вільного хлору та діоксиду хлору.

Після поглинання УФ-світла фотоперетворення хлориту відбувається за допомогою трьох конкурентних шляхів реакції, узагальнених у P1-P3:



У Р1 ($\phi_1 = 0,07-0,14$), поглинання фотона призводить до розщеплення хлориту на радикал $\cdot\text{ClO}$ та аніонний радикал кисню ($\text{O}^{\cdot-}$) [15]. Потім $\text{O}^{\cdot-}$ протонується, утворюючи $\cdot\text{OH}$ ($pK_a = 10$, [25]).

Р2 ($\phi_2 = 0,07$) ініціалізується хлоритом, який поглинає ультрафіолетове світло, що призводить до довготривалого збудженого стану хлориту $(\text{ClO}_2^-)^*$ [23]. Потім цей збуджений стан взаємодіє з іоном хлориту в основному стані, утворюючи діоксид хлору, вільний хлор і $\cdot\text{OH}$ [26].

У Р3 ($\phi_3 = 0,19$) хлорит дає вільний хлор і синглетний атом кисню $\text{O}(^1\text{D})$. Потім $\text{O}(^1\text{D})$ реагує з водою до перекису водню (H_2O_2) ($1,8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7], який, у свою чергу, може фотолізуватися з утворенням $\cdot\text{OH}$. Загалом, первинними радикалами системи УФ/хлорит є $\cdot\text{ClO}$ та $\cdot\text{OH}$ серед утворення діоксиду хлору, вільного хлору та H_2O_2 . Хлорит швидко реагує з $\cdot\text{ClO}$ та $\cdot\text{OH}$ (R6 і R11, схема на рис. 13.1) [27, 28]. Подальші реакції між первинними радикалами та продуктами перетворення дають додаткові реакційноздатні речовини, такі як діоксид дихлору (Cl_2O_2) [29], Cl^{\cdot} разом із $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ та нереакційноздатні кінцеві продукти хлорат, хлорид.

13.2 Основні шляхи фототрансформації та відповідні реакції

13.2.1 Утворення та подальше фотоперетворення форм хлору.

Щоб глибше зрозуміти систему УФ-хлориту, необхідно також розглянути шляхи утворення та розкладання вільного хлору. Хоча первинні реакційні шляхи P2 і P3 утворюють сполуки хлору, фотоперетворення хлориту генерує додаткові види хлору через численні вторинні шляхи (схема на рис. 13.1). Ці вторинні шляхи передусім включають реакції $\cdot\text{ClO}$ з хлоритом і діоксидом хлору, а також самореакції $\cdot\text{ClO}$. По-перше, вільний хлор утворюється, коли радикали $\cdot\text{ClO}$ реагують з хлоритом, що призводить до утворення як вільного хлору, так і діоксиду хлору (R2, $9,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [27], схема на рис. 13.1). По-друге, утворення вільного хлору також відбувається з Cl_2O_2 , який утворюється шляхом рекомбінації $\cdot\text{ClO}$ (R3, $2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [29], схема на рис. 13.1) або внаслідок реакції $\cdot\text{Cl}$ з діоксидом хлору (R20, $7,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [30], схема на рис. 13.1), який згодом реагує або з водою (H_2O), або з хлоритом, що призводить до утворення вільного хлору (R11, $1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [7, 9], схема на рис. 13.1). Нарешті, триоксид дихлору (Cl_2O_3) утворюється, коли $\cdot\text{ClO}$ реагує з діоксидом хлору (R1, $7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [30], схема на рис. 13.1). Подальший гідроліз Cl_2O_3 призводить до утворення вільного хлору та і хлорату (R8, $1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [30], схема на рис. 13.1).

Коефіцієнти ультрафіолетового поглинання $\epsilon_{\lambda 254\text{nm}}$ для HOCl/OCl^- становлять $64/56 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [7], а квантові виходи фотолізу HOCl/OCl^- коливаються між 0,9-1,1 і 0,6-0,9, відповідно [6]. Коли вільний хлор піддається фотолізу, він утворює OH^\cdot і Cl^\cdot [7, 31]. Ці радикали, переважно $\cdot\text{OH}$, ще більше посилюють розпад вільного хлору [7] (R5, схема на рис. 13.1) і хлориту, про які йшлося вище. Утворення діоксиду хлору відбувається або через реакцію $\cdot\text{OH}$ або Cl^\cdot з хлоритом, що призводить до утворення діоксиду хлору [27] (R6, схема на рис. 13.1), або через прямий фотоліз хлориту (P2). Подібно до вільного хлору, видимий квантовий вихід для фотолізу ClO_2 при 254 нм знаходиться в діапазоні 1,0-

1,2 [32]. Фотоліз діоксиду хлору дає $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{ClO}$ та озон (O_3) [23, 33]. Усі реакційноздатні види, які утворюються, включаючи первинні радикали ($\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{ClO}$) і вторинні радикали (наприклад, $\text{Cl}\cdot$) можуть реагувати з самим діоксидом хлору, посилюючи його розпад [7, 30, 34].

13.2.2 Утворення кінцевих продуктів.

Хлорид утворюється шляхом прямого фотолізу вільного хлору [31] (R13, схема на рис. 13.1) або шляхом подальших реакцій $\text{Cl}\cdot$ з гідроксид-іонами (OH^-) або водою [6, 7] (R19, схема на рис. 13.1), де можна простежити фотоліз як вільного хлору, так і діоксиду хлору. Утворення хлорату може проходити декількома шляхами, включаючи (i) реакції за участю радикалів $\cdot\text{ClO}$. Як обговорювалося раніше, радикали $\cdot\text{ClO}$ можуть димеризуватися з утворенням Cl_2O_2 або реагувати з хлоритом, що призводить до утворення Cl_2O_3 . Обидві сполуки можуть реагувати з хлоритом, утворюючи хлорат і OCl^- ; (ii) реакція діоксиду хлору з $\cdot\text{OH}$ [26] (R4, схема на рис. 13.1) також призводить до утворення хлорату [26, 35].

13.2.3 Фотоперетворення хлориту

Для визначення квантових виходів і оцінки впливу рН і поглинання радикалів були проведені експерименти з опроміненням хлориту як у присутності, так і за відсутності ТВА (tert-butylalcohol) при різному рН. На рис. 13.2а-с показано кінетику фотоперетворення хлориту під впливом 254 нм опромінення при рН від 6 до 8 у чистій забуференій воді, яка не містила органічних речовин, і в присутності від 1 мМ до 1000 мМ ТВА (поглинання $\cdot\text{OH}$ 4%-99%). Слід зазначити, що для визначення квантових виходів і кінетики реакції необхідно виключити втручання внутрішнього $\cdot\text{OH}$.

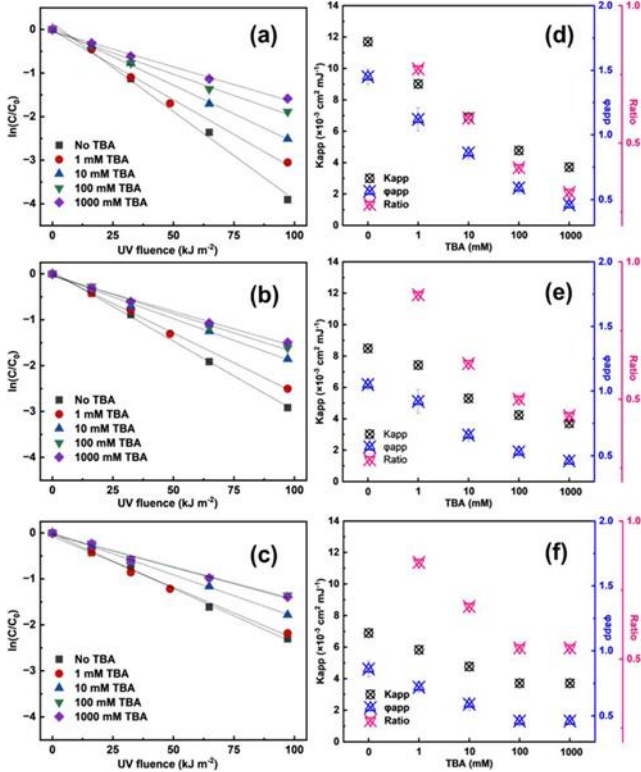


Рис. 13.2 (а)-(с) Фотоперетворення хлориту (початкова концентрація = 1 мМ) як функція флюенсу при опроміненні 254 нм при різних умовах рН (5 мМ фосфатний буфер) (а) рН 6, (б) рН 7 та (с) рН 8 за відсутності та в присутності ТВА (1-1000 мМ). Лінії представляють лінійну регресію точок даних. Панелі (d) - (f) показують швидкість деградації на основі флюенсу (k_{app}) та уявні квантові виходи фотоперетворення хлориту (ϕ_{app}) при (d) рН 6, (е) рН 7 та (f) рН 8 у чистій буферній воді і в присутності ТВА (1-1000 мМ), включаючи співвідношення k_{app} при відповідній концентрації ТВА і k_{app} без ТВА.

Щоб виключити це втручання, було додано ТВА для поглинання 95 % і більше OH^- .

Кінетика фотоперетворення хлориту на основі флюенсу (фізична величина, інтегральна за часом від щільності потоку частинок або енергії) відповідає кінетиці першого порядку для всіх досліджуваних рівнів рН, як у присутності, так і за відсутності ТВА. Відповідно, уявні константи швидкості реакції перетворення хлориту (k_{app}) визначали як нахил графіка натурального логарифма $\ln(c/c_0)$ від флюенсу.

Кінетика реакції була найвищою у буферній воді (за відсутності ТВА) при рН 6 ($11,7 (\pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ мДж}^{-1}$) із зниженням майже на 60 % при рН 8 ($6,9 (\pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ мДж}^{-1}$) за аналогією з попередніми дослідженнями [20]. Молярні коефіцієнти екстинкції (ϵ) хлориту, хлорату та ТВА при рН 6-8 вказують на відсутність залежності поглинання УФ-світла від рН і, отже, вплив внутрішнього спектрального фільтра не зміщує результати фотоперетворення хлориту на рис. 13.2d-f.

Рис. 13.2 також показує відповідні уявні квантові виходи Φ_{app} і відношення констант швидкості розпаду хлориту при різних концентраціях ТВА до констант без додавання ТВА ($k_{\text{app,ТВА}}/k_{\text{app,0}}$). Додавання ТВА призвело до прогресивного зниження фотоперетворення хлориту. Зокрема, k_{app} для хлориту продемонстрував лінійне зниження з кожним 10-кратним збільшенням концентрації ТВА від 1 до 100 мМ, тоді як зниження спало при найвищій випробуваній концентрації 1000 мМ ТВА. Співвідношення $k_{\text{app,ТВА}}/k_{\text{app,0}}$ були найнижчими при рН 6 і найвищими при рН 8 при будь-якій доданій концентрації ТВА. Дійсно, при використанні 100 і 1000 мМ ТВА спостерігалися незначні зміни k_{app} і Φ_{app} в досліджуваних значеннях рН (підтверджено за допомогою двосторонніх тестів ANOVA). Значення Φ_{app} без додавання ТВА узгоджувалися з даними в

літературі. Однак спостереження більш високого ϕ_{app} при рН 6 свідчить про те, що перетворення хлориту відбувається через внесок додаткових радикалів, які утворюються під час опромінення. Слід зауважити, що рН істотно не впливає на розкладання хлориту під дією УФ [24]. Зменшення ϕ_{app} з додаванням ТВА вказує на те, що $\cdot\text{OH}$ суттєво впливає на розпад хлориту. Це підтверджується швидкою реакцією хлориту з $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{OH,хлорит}} = 7,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [26]). Таким чином, при концентраціях 100 і 1000 мМ ТВА спричиняє поглинання світла 50 % і 99,5 % (розраховано за законом Beer–Lambert), відповідно, в межах 8 мм довжини шляху реакції. Майже повне поглинання при найвищій концентрації ТВА може вплинути на фототрансформацію хлориту, одночасно потенційно запускаючи альтернативні шляхи фотохімічної трансформації. Однак, в літературі про фототрансформацію ТВА відсутні додаткові деталі щодо цих потенційних шляхів.

З метою дослідження впливу хлориту на кінетику реакції в присутності 1 мМ ТВА були проведені додаткові експерименти при початковій концентрації хлориту 2 і 5 мМ для всіх трьох значень рН [1]. Уявні константи швидкості, k_{app} і квантові виходи (ϕ_{app}) зменшилися від 5,5 % до 9,1 % при 2 мМ хлориту та від 11,7 % до 21,4 % при 5 мМ концентрації хлориту порівняно з базовою лінією 1 мМ хлориту. Загальне зниження ϕ_{app} при більш високих концентраціях хлориту потенційно можна пояснити подвійною роллю хлориту, оскільки він діє як внутрішній фільтр, зменшуючи фотореакції на менших глибинах середовища, і служить як виробником, так і поглиначем радикалів [36]. Тут вищі концентрації хлориту збільшували внутрішнє поглинання світла з 22 % при 1 мМ до 55 % і 75 % при 2 мМ і 5 мМ відповідно в межах довжини шляху реакції 8 мм.

13.2.4 Продукти перетворення фотоперетворення хлориту.

На рис. 13.3а-с показано фотоперетворення хлориту із порівнянням між експериментально визначеними та змодельованими результатами щодо зменшення концентрації хлориту та появи стабільних неорганічних продуктів перетворення при рН 6-8. Змодельовані результати при рН 7 і 8 добре узгоджується з експериментальними даними, що вказує на компетентність кінетичної моделі в точному описі процесів, пов'язаних із фотоперетворенням хлориту.

При рН 6 кінетична модель дещо недооцінила експериментально спостережуване зниження концентрації хлориту та виділення вільного хлору (HOCl/OCl^-), діоксиду хлору (ClO_2) і хлориду (Cl^-), хоча вона точно передбачила формування хлорату (ClO_3^-). Ці відхилення можна пояснити неточностями в залежних від рН кінетичних даних, на які спирається модель.

Вільний хлор і діоксид хлору є проміжними продуктами фотоперетворення хлориту. Вони досягають своїх пікових концентрацій, коли трансформується приблизно 50 % початкового 1 мМ хлориту. Це пояснюється тим, що вільний хлор і діоксид хлору є фотолабільними та реагують з іншими реакційноздатними речовинами за допомогою подальших реакцій [7, 23]. Коли концентрація хлориту зменшується, швидкість утворення вільного хлору та діоксиду хлору сповільнюється, поки не перевищить кінетику їх розпаду. Максимальна концентрація хлору становила 20-22 %, тоді як концентрація діоксиду хлору коливалася в межах 7-17 % (± 3 %) відносно початкової концентрації хлориту. Рис. 13.3d-f показує нормалізоване співвідношення проміжних і кінцевих продуктів, що утворюються під час опромінення хлориту.

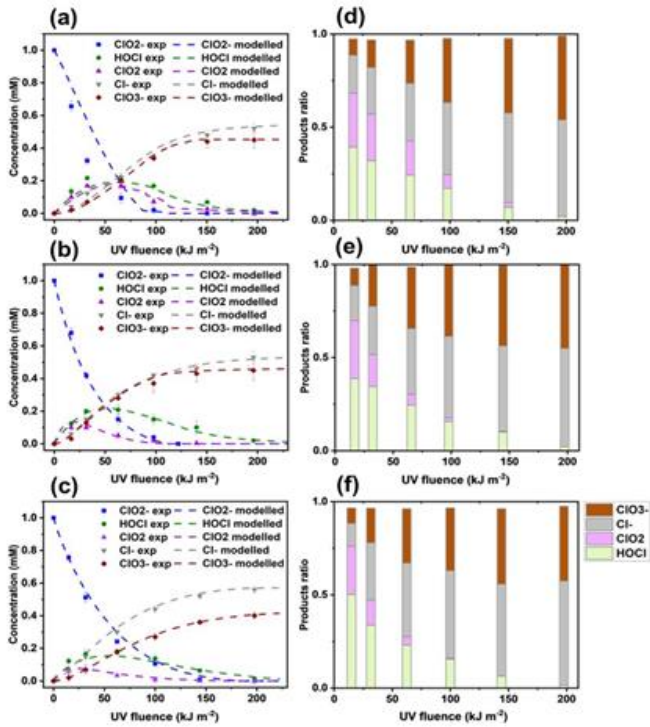


Рис. 13.3 (а) - (с) Змодельовані (штрихові лінії) та експериментальні дані фототрансформації 1 мМ хлориту (усі без додавання ТВА) та утворення продуктів як функція УФ-флюенсу при різних умовах рН (5 мМ фосфатний буфер) (а) рН 6 (б) рН 7 (с) рН 8. (d)-(f) Співвідношення утворення продуктів проти споживання хлориту як функція ультрафіолету при різних умовах рН (5 мМ фосфатний буфер) (d) рН 6 (e) рН 7 (f) рН 8.

У міру просування процесу опромінення кінцеві нереакційноздатні продукти, хлорат і хлорид, накопичуються, досягаючи концентрації від 53% до 58%

($\pm 3\%$) для хлориду та від 38% до 43% ($\pm 3\%$) для хлорату при ультрафіолеті 194 кДж/м². У остаточних зразках не було виявлено ні діоксиду хлору, ні хлориту, а вільний хлор (HOCl/OCl^-) стабілізувався на рівні від 2% до 3% ($\pm 1\%$). Загалом баланс маси хлору був успішно сформований для експериментально визначених продуктів у межах похибки експерименту. При цьому, утворення перхлорату (ClO_4^-) [37] за концентрації хлориту та УФ-умов даного експерименту було незначним.

13.2.5 Вплив рН на продукти перетворення хлориту.

Зі збільшенням рН швидкість утворення діоксиду хлору зменшується. Це узгоджується з повільнішою кінетикою фотоперетворення хлориту, що спостерігається при вищому рН [38, 39]. Проте шлях, яким утворюється діоксид хлору, залишається дещо залежним від змін рН [23, 40].

Зі збільшенням рН спостерігається помірне зниження утворення вільного хлору, хоча ця тенденція менш помітна, ніж для діоксиду хлору. Це може бути пов'язано з реакційними шляхами, пов'язаними з деградацією вільного хлору. При рН 8 домінуючою формою вільного хлору є OCl^- , який має нижчий квантовий вихід фотоперетворення ($\Phi_{\text{OCl}^-} = 0,6-0,9$, [41, 42]) і нижчий молярний коефіцієнт поглинання ($\epsilon_{254,\text{OCl}^-} = 56 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [7]) порівняно з HOCl . При рН 6 HOCl ($\Phi_{\text{HOCl}} = 0,9-1,1$ [6, 41], $\epsilon_{254,\text{HOCl}} = 64 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [7]) є поширеною формою, демонструючи вищу кінетику фотоперетворення, ніж OCl^- . Отже, концентрації вільного хлору зменшуються швидше при рН 6, ніж при рН 8, головним чином через їх прямих шлях фототрансформації [6, 7].

Утворення хлоридів і хлоратів демонструє подібні

тенденції щодо змін рН. З підвищенням рН утворення хлоридів збільшується, а утворення хлоратів зменшується, дещо змінюючи співвідношення їх кінцевих концентрацій. Аналіз схеми на рис. 13.1 виявляє численні реакції, що сприяють кожному продукту. Серед цих реакцій R4, R8 і R11 пов'язані з утворенням хлорату, а R13, R17 і R19 - з утворенням хлориду. Оскільки утворення діоксиду хлору та реакція вільного хлору із OH^\bullet залежить від рН, ймовірною причиною зниження утворення хлорату при вищому рН є реакція R4 через зниження утворення діоксиду хлору при вищому рН. Крім того, при вищому рН OH^\bullet споживає менше хлору. Таким чином, підвищене утворення хлориду при вищому рН можна пояснити фотолізом хлору в Cl^\bullet , який згодом генерує хлорид.

Розраховано квантові виходи ($\Phi_{\text{chlorite}}^{\text{in}}$) в реакціях P1-P3 для різних рН. Значення були отримані за допомогою рівняння (2)

$$\varphi^{\text{in}} = \frac{k_{\text{flu}} \times U_{254}}{2.303 \times \epsilon_{254}} \quad (2)$$

з константами швидкості реакції k_{flu} кожного шляху реакції (P1-3, схема на рис. 13.1), використаними з прогнозів кінетичної моделі [15]. Кумулятивні квантові виходи P1-3 становили 0,39 при рН 6 і 0,33 при рН 8 відповідно. P3 був переважаючим при обох рН з виходом 0,198. P2 також залишався стабільним при обох рН, тоді як P1 збільшився з 0,066 при рН 8 до 0,132 при рН 6.

13.2.6 Вплив радикалів гідроксилу (OH^\bullet) і хлору (Cl^\bullet) на утворення хлору та діоксиду хлору

Результати утворення вільного хлору та діоксиду хлору показані на рис. 13.4а-с. Крім того, на рис. 13.4д показано виміряні пікові концентрації хлору та діоксиду хлору з ТВА та без нього.

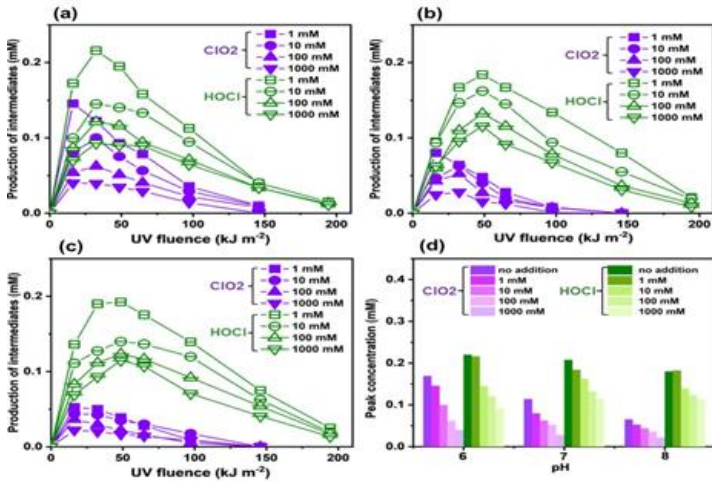


Рис. 13.4 (а-с) Утворення діоксиду хлору (ClO_2) і вільного хлору (HOCl) під час фототрансформації 1 мМ хлориту в присутності 1-1000 мМ ТВА як функція УФ-флюенсу при різних умовах рН (5 мМ фосфатного буферу) (а) рН 6, (б) рН 7 і (с) рН 8. (d) Пікова концентрація діоксиду хлору (ClO_2) і утворення вільного хлору (HOCl) під час фототрансформації 1 мМ хлориту з додаванням і без додавання ТВА при різних рН (5 мМ фосфатного буферу)

Дані показують, що більш високі концентрації ТВА корелюють зі зменшенням утворення як діоксиду хлору, так і вільного хлору. Для діоксиду хлору це зниження пояснюється видаленням обох радикалів $\cdot\text{OH}$ і Cl^\cdot завдяки дії ТВА; причому $\cdot\text{OH}$ є важливим для утворення діоксиду хлору, а Cl^\cdot опосередковано впливає на утворення $\cdot\text{OH}$ (схема на рис. 13.1). Таким чином, зниження утворення діоксиду хлору в присутності ТВА можна в першу чергу пояснити меншою доступністю радикалів $\cdot\text{OH}$.

Що стосується вільного хлору, його пряме утворення

відбувається через шляхи P2 і P3. Однак існують і альтернативні шляхи, які сприяють його формуванню. Вони включають гідроліз Cl_2O_3 і Cl_2O_2 , зокрема, через реакції R8 і R11 (схема на рис. 13.1). Ці сполуки утворюються в результаті реакцій за участю радикалів $\cdot\text{ClO}$ та $\text{Cl}\cdot$. ТВА не впливає безпосередньо на $\cdot\text{ClO}$, але зв'язує $\text{Cl}\cdot$. Таким чином, спостережуване зниження вільного хлору можна пояснити зниженою присутністю $\text{Cl}\cdot$ і діоксиду хлору (утворюється з меншими виходами, див. вище) для утворення Cl_2O_2 (R20, схема на рис. 13.1). Отже, зменшення виробництва діоксиду хлору також призводить до меншого утворення вільного хлору.

13.2.7 Утворення гідроксильного радикалу ($\cdot\text{OH}$).

Основними радикалами, що утворюються в результаті фотоперетворення хлориту, є $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{ClO}$ (P1). $\text{Cl}\cdot$ є вторинним радикалом, що виникає в результаті фотоперетворення як вільного хлору, так і діоксиду хлору. Загалом, ефективність процесів окислення з ультрафіолетовим випромінюванням залежить від утворення $\cdot\text{OH}$ [43, 44], і його вихід може допомогти оцінити ефективність УФ/хлоритного процесу щодо деградації забруднювачів.

На рис. 13.5а-с показано накопичення формальдегіду з 1-1000 мМ ТВА при рН 6-8. Відповідно до експериментальних даних утворення формальдегіду поступово сповільнюється і врешті-решт зупиняється за флюенсом 194 кДж/м^2 . У цьому дослідженні [1] навмисно використовували значно більший флюенс, ніж у типових АОР на основі УФ [45-50] для цілей механістичного дослідження.

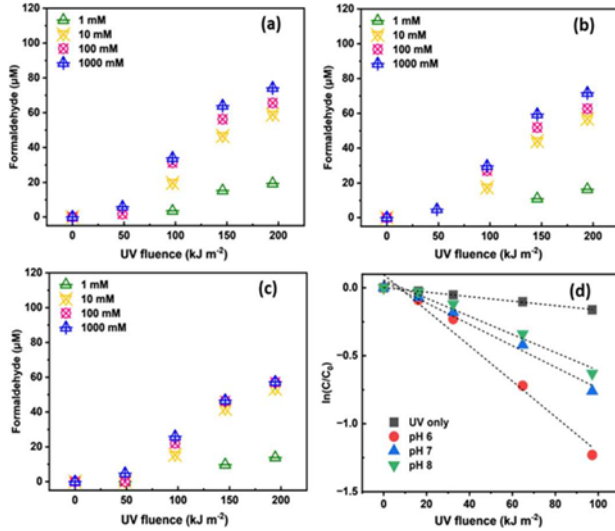


Рис. 13.5. Утворення формальдегіду під час фототрансформації 1 мМ хлориту в присутності 1-1000 мМ ТБА як функція УФ-флюенсу при різних умовах рН (5 мМ фосфатного буферу) (а) рН 6 (б) рН 7 (с) рН 8. (д) Логарифмічні графіки зменшення нітробензолу (NB, 5 мкМ) під час фототрансформації 1 мМ хлориту як функції УФ-флюенсу без і з додаванням 5 мМ фосфатного буфера для діапазону рН від 6 до 8.

Для точного визначення виходу продукту авторам [1] потрібно було використовувати високі концентрації хлориту та високі флюенси, щоб подолати межі виявлення для цих продуктів. Використання реалістично низьких концентрацій і флюенсів може призвести до розсіювання даних, що обмежує доступ до інформації. Хоча реальні умови води можуть відрізнятися від будь-якого механічного дослідження, цей підхід забезпечує вирішальну основу для більш прикладних досліджень, які вимагають окремого дослідження. Дані свідчать про те, що процеси генерації

гідроксильних радикалів, у тому числі в присутності ТВА, який уповільнює фотоперетворення хлориту, зменшуються через споживання хлориту та інших ініціаторів. Утворення формальдегіду збільшується з додаванням ТВА завдяки посиленому поглинанню $\cdot\text{OH}$: 4 % (фракція поглинання $\cdot\text{OH}$) з 1 мМ ТВА, 22 % з 10 мМ ТВА, 73 % з 100 мМ ТВА і 99 % з 1000 мМ ТВА (рівняння 1) [51, 52].

Загальний вихід формальдегіду не збільшувався при концентрації ТВА понад 100 мМ. Це може бути пов'язано з поглинанням ультрафіолетового випромінювання ТВА при вищих концентраціях, що діє як внутрішній спектральний фільтр ($\epsilon = 3,70 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Значне пряме окислення формальдегіду озоном або перекисом водню (концентрації від 10^{-7} M до 10^{-6} M , константи швидкості $<1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) є малоюмовірним [53, 54]. Однак при активації ультрафіолетовим випромінюванням обидва виробляють $\cdot\text{OH}$ з константами швидкості реакції з формальдегідом $1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Утворення озону пов'язане з фотолізом діоксиду хлору (R10, R22, схема на рис. 13.1), тоді як перекис водню (не визначений експериментально в цьому дослідженні [1]) утворюється через шлях R3. Збільшення утворення формальдегіду при зниженні рН можна пояснити вищим виходом радикалів $\cdot\text{OH}$ при рН 6.

Для подальшого з'ясування утворення $\cdot\text{OH}$ були проведені експерименти з використанням нітробензолу, який специфічно реагує з $\cdot\text{OH}$ і зазнає мінімальної прямої фототрансформації. Рис. 13.5d ілюструє розпад нітробензолу як функцію УФ-флюєнсу для УФ-променів і УФ-хлориту.

Розпад нітробензолу відбувся за кінетикою першого порядку. За відсутності хлориту константа швидкості прямого УФ-фотоперетворення нітробензолу становила $9,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ для всіх значень рН. Константи швидкості реакції для нітробензолу в системах хлориту збільшувалися зі

зниженням рН від 4,0 до $7,0 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$. Концентрації гідроксильних радикалів у стаціонарному стані $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ становили $1,61 (\pm 0,09) \times 10^{13} \text{ M}$, $1,08 (\pm 0,06) \times 10^{13} \text{ M}$ і $8,16 (\pm 0,45) \times 10^{14} \text{ M}$ (рівняння 4) при рН 6, 7 і 8 відповідно, що врівнює картину виходу формальдегіду.

$$k_{\text{NB}}^{\cdot\text{OH}} = k_{\text{NB}}^{\text{UV:chlorite}} + k_{\cdot\text{OHNB}} [\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} \quad (4)$$

Щоб зрозуміти залежність від рН стаціонарної концентрації $\cdot\text{OH}$ $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$, необхідно враховувати як рН-чутливе утворення радикалів, так і швидкість споживання. Стаціонарні концентрації $\cdot\text{OH}$, визначені за рівнянням (3) [23, 28] враховують ці одночасні показники. Слід зазначити, що зміни рН в основному не впливають на швидкість утворення $\cdot\text{OH}$ в системі УФ/хлорит ($R^{\text{form.}\cdot\text{OH}} = 3,45 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), отриману з квантових виходів фотоперетворення хлориту Р1-Р3 (схема на рис. 13.1, рис. 13.3d). Навпаки, варіація $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ в основному пов'язана зі швидкістю споживання $\cdot\text{OH}$ під впливом рН, яка зростає з рН і відповідає зменшенню $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$. Споживання $\cdot\text{OH}$ обумовлюється хлоритом, вільним хлором і діоксидом хлору, причому форми вільного хлору HOCl/OCl^- ($\text{pK}_a=7,5$, [7]) відіграють ключову роль у зміні рН. Відповідні константи швидкості $k_{\text{OH, OCl}^-} = 7,0 (\pm 0,5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ і $k_{\text{OH, HOCl}} = 1,4 (\pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [7].

Повільніша реакція HOCl з $\cdot\text{OH}$ порівняно з OCl^- призводить до меншого споживання в кислих умовах. Це можна було підтвердити збільшенням констант швидкості OCl^- з $\cdot\text{OH}$ на 10 % і 50 %, що призвело до зниження розрахункової кількості $\cdot\text{OH}$ менш ніж на 1 % і на 10 % відповідно. Отже, основним фактором залежності $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ від рН є взаємодія вільного хлору з радикалами $\cdot\text{OH}$.

Прогнози моделі для концентрацій $\cdot\text{OH}$ при нижчому ультрафіолеті 97 кДж/м^2 - $2,5 \times 10^{-13} \text{ M}$, $1,5 \times 10^{-13} \text{ M}$ і $8,47 \times 10^{-14} \text{ M}$ — добре корелюють з емпіричними вимірюваннями нітробензолу. Це підтверджує здатність кінетичної моделі

передбачати утворення радикалів. На додаток до $\cdot\text{OH}$, можна порівняти змодельовані стаціонарні концентрації радикалів $\text{Cl}\cdot$ з тими, що спостерігаються при опроміненні хлориту в умовах сонячного світла [18]. Зменшення O_3 (не визначено експериментально в цьому дослідженні [1]) із підвищенням рН може бути пов'язане зі зменшенням утворення діоксиду хлору, який є основним попередником O_3 через фотоліз. Примітно, що концентрації O_3 залишаються вищими, ніж інші реакційноздатні сполуки, на всіх рівнях рН, підкреслюючи його потенційну роль в окисленні органічних забруднень в УФ-хлоритових системах [55, 56]. При рН 6 крім O_3 стаціонарні концентрації $\cdot\text{OH}$ і $\text{Cl}\cdot$ також є найвищими. І навпаки, концентрації $\cdot\text{ClO}$ відносно не залежать від рН, що свідчить про самодімерізацію до Cl_2O_2 як домінуючого шляху споживання $\cdot\text{ClO}$. Незважаючи на нижче утворення $\text{Cl}\cdot$ при вищих значеннях рН, зниження концентрації $\text{Cl}\cdot$ при рН 8 також може бути наслідком його реакції з OH^- , що вказує на основний шлях споживання $\text{Cl}\cdot$.

Висновки.

У цьому дослідженні [1] вперше представлено комплексну схему шляху, що детально описує фотоперетворення хлориту при УФ-опроміненні 254 нм і утворення основних продуктів, включаючи тимчасові окислювальні види (вільний хлор, діоксид хлору, хлорид, хлорат, первинні радикали $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{ClO}$, а також вторинні радикали та реактивні речовини: $\text{Cl}\cdot$ і O_3).

Основні результати дослідження наступні:

- Під ультрафіолетовим випромінюванням хлорит виступає як первинним джерелом, так і основним поглиначем активних речовин. Збільшення початкової концентрації хлориту не призводить до вищої концентрації реактивних речовин у системі, оскільки будь-які додаткові

активні речовини, що утворюються, споживаються самим хлоритом. Крім того, присутність поглиначів радикалів уповільнює фотоперетворення хлориту, оскільки ці поглиначі виснажують реакційноздатні речовини, які в іншому випадку прискорили б фотоперетворення хлориту.

- Фотоперетворення хлориту є рН-чутливим, з посиленням фотоперетворення та утворенням реакційноздатних частинок, які спостерігаються при рН 6. Це пов'язано з тим, що вільний хлор повільно реагує з реакційноздатними формами, тоді як натомість він фотолізується швидше. При рН 8 зменшення утворення діоксиду хлору зміщує баланс у бік збільшення виробництва хлориду та зменшення утворення хлорату як первинних кінцевих продуктів фотоперетворення хлориту.

- Системи ультрафіолетового хлориту є багатообіцяючим прогресивним процесом окислення (AOP) для очищення води, що потенційно знижує залишковий рівень хлориту, оскільки утворюються реакційноздатні речовини, такі як $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{ClO}$, Cl^{\cdot} і O_3 , які здатні розкласти стійкі забруднення. У майбутніх дослідженнях вихід цих реакційноздатних видів у сценаріях реальної води та нижчі концентрації хлориту повинні бути досліджені щодо енергетичної ефективності розкладання забруднюючих речовин та утворення побічних продуктів.

Література

1. Zhao R. et al. 2024. UV-induced reactive species dynamics and product formation by chlorite Water Research 264, 122218
2. Vilhunen, S., Sillanpää, M., 2010. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 9, 323-330.
3. Wols, B., Hofman-Caris, C., 2012. Review of

- photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.* 46 (9), 2815-2827.
4. Miklos, D.B., et al., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-a critical review. *Water Res.* 139, 118-131.
 5. Yeom, Y., et al., 2021. A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants. *Chem. Eng. J.* 424, 130053.
 6. Bulman, D.M., Mezyk, S.P., Remucal, C.K., 2019. The impact of pH and irradiation wavelength on the production of reactive oxidants during chlorine photolysis. *Environ. Sci. Technol.* 53 (8), 4450-4459.
 7. Lee, W., et al., 2020. Mechanistic and kinetic understanding of the UV254 photolysis of chlorine and bromine species in water and formation of oxyhalides. *Environ. Sci. Technol.* 54 (18), 11546-11555.
 8. Wang, W.-L., et al., 2018. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: a review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Res.* 141, 109-125.
 9. Ike, I.A., et al., 2019. Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes-a critical review. *Water Res.* 164, 114929.
 10. Hao, R., et al., 2019. Simultaneous Removal of SO₂ and NO Using a Novel Method of Ultraviolet Irradiating Chlorite-Ammonia Complex. *Environ. Sci. Technol.* 53 (15), 9014-9023.
 11. Buck, R.P., Singhadeja, S., Rogers, L.B., 1954. Ultraviolet absorption spectra of some inorganic ions in aqueous solutions. *Anal. Chem.* 26 (7), 1240-1242.
 12. Gutmann, H., Lewin, M., Perlmutter-Hayman, B., 1968.

- Ultraviolet absorption spectra of chlorine, bromine, and bromine chloride in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 72 (10), 3671-3673.
13. Kujrai, C., Fujita, I., 1962. Photochemistry of sodium chlorite in solution, with reference to Chlorite bleaching. *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (2), 80-89.
 14. Buxton, G.V., Subhani, M.S., 1972a. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1.—Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* 68 (0), 947-957.
 15. Buxton, G.V., Subhani, M.S., 1972b. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 3.—Photodecomposition of aqueous solutions of chlorite ions. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* 68 (0), 970-977.
 16. Karpel Vel Leitner, N., De Laat, J., Dore, M., 1992. Photodecomposition du bioxyde de chlore et des ions chlorite par irradiation U.V. en milieu aqueux—Partie I. Sous- produits de reaction. *Water Res.* 26 (12), 1655-1664.
 17. Yang, S., et al., 2017. Nitrogen oxide removal from simulated flue gas by UV-irradiated sodium chlorite solution in a bench-scale scrubbing reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (13), 3671-3678.
 18. Yang, T., et al., 2023. Photolysis of chlorite by solar light: an overlooked mitigation pathway for chlorite and micropollutants. *Water Res.* 233, 119809.
 19. Zhao, J., et al., 2021. The multiple roles of chlorite on the concentrations of radicals and ozone and formation of chlorate during UV photolysis of free chlorine. *Water Res.* 190, 116680.
 20. Cosson, H., Ernst, W.R., 1994. Photodecomposition of chlorine dioxide and sodium chlorite in aqueous solution

- by irradiation with ultraviolet light. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (6), 1468-1475.
21. Guo, K., et al., 2017. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/Chlorine treatment in simulated drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 51 (18), 10431-10439.
 22. Wang, J., et al., 2021. Simultaneous removal of chlorite and contaminants of emerging concern under UV photolysis: hydroxyl radicals vs. chlorate formation. *Water Res.* 190, 116708.
 23. Chuang, Y.-H., et al., 2022. Photolysis of chlorine dioxide under UVA irradiation: radical formation, application in treating micropollutants, formation of disinfection byproducts, and toxicity under scenarios relevant to potable reuse and drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 56 (4), 2593-2604.
 24. Peng, J., et al., 2022. A Novel UVA/ClO₂ advanced oxidation process for the degradation of micropollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 56 (2), 1257-1266.
 25. Buxton, G.V., 1970. Pulse radiolysis of aqueous solutions. Rate of reaction of OH with OH. *Trans. Farad. Soc.* 66 (0), 1656-1660.
 26. Buxton, G.V., et al., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (-OH/-O— in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2), 513-886.
 27. Eriksen, T.E., Lind, J., Merenyi, G., 1981. Generation of chlorine dioxide from ClO by pulse radiolysis. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* 77 (9), 2115-2123.
 28. Chuang, Y.H., et al., 2017. Comparing the UV/Monochloramine and UV/Free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/Hydrogen peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse.

- Environ. Sci. Technol. 51 (23), 13859-13868.
29. Klaning, U.K., Wolff, T., 1985. Laser Flash Photolysis of HClO, ClO—, HBrO, and BrO— in Aqueous Solution. Reactions of Cl- and Br-Atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 89 (3), 243-245.
 30. Quiroga, S.L., Perissinotti, L.J., 2005. Reduced mechanism for the 366nm chlorine dioxide photodecomposition in N₂-saturated aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 171 (1), 59-67.
 31. Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (3), 1027-1284.
 32. Vaida, V., Simon, J.D., 1995. The photoreactivity of chlorine dioxide. *Science* 268 (5216), 1443-1448.
 33. Wang, Y., et al., 2023. Accelerated degradation of micro-pollutant by combined UV and chlorine dioxide: unexpected inhibition of chlorite formation. *Environ. Pollut.*, 122600
 34. Naumov, S., von Sonntag, C., 2011. Standard Gibbs Free Energies of Reactions of Ozone with Free Radicals in Aqueous Solution: quantum-Chemical Calculations. *Environ. Sci. Technol.* 45 (21), 9195-9204.
 35. Buxton, G.V., et al., 2000. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part III. The reactions of Cl[•] with solutes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2), 237-245.
 36. Ye, W.-K., et al., 2023. Performance evaluation of the UV activated chlorite process on trimethoprim: degradation efficiency, energy consumption and disinfection byproducts formation. *Chemosphere* 327, 138540.
 37. Kang, N., Anderson, T.A., Jackson, W. Andrew, 2006. Photochemical formation of perchlorate from aqueous oxychlorine anions. *Anal. Chim. Acta* 567 (1), 48-56.

38. Wang, W.-L., et al., 2017. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. *Water Res.* 124, 251-258.
39. Wu, Z., et al., 2017. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res.* 126, 351-360.
40. Kong, Q., et al., 2021. Micropollutant abatement and byproduct formation during the coexposure of chlorine dioxide (ClO₂) and UVC radiation. *J. Hazard. Mater.* 419, 126424.
41. Watts, M.J., Linden, K.G., 2007. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Res.* 41 (13), 2871-2878.
42. Remucal, C.K., Manley, D., 2016. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2 (4), 565-579.
43. Cheng, M., et al., 2016. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. *Chem. Eng. J.* 284, 582-598.
44. Yang, Y., et al., 2014b. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environ. Sci. Technol.* 48 (4), 2344-2351.
45. Lee, Y., et al., 2016. Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H₂O₂ and a combined process consisting of O₃/H₂O₂ Followed by UV/H₂O₂: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation. *Environ. Sci. Technol.* 50 (7), 3809-3819.
46. Keen, O.S., Linden, K.G., 2013. Degradation of

- antibiotic activity during UV/H₂O₂ advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. *Environ. Sci. Technol.* 47 (22), 13020-13030.
47. Yang, W., Zhou, H., Cicek, N., 2014a. Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: a literature review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (13), 1443-1476.
 48. Zhang, Y., et al., 2022. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: influence of water matrix components, processes optimization and application: a review. *J. Water. Process. Eng.* 45, 102496.
 49. Ma, D., et al., 2021. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere* 275, 130104.
 50. Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6 (4), 264-273.
 51. Cederbaum, A.I., Qureshi, A., Cohen, G., 1983. Production of formaldehyde and acetone by hydroxyl-radical generating systems during the metabolism of tertiary butyl alcohol. *Biochem. Pharmacol.* 32 (23), 3517-3524.
 52. Liu, Y., et al., 2015. Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. *Water. Res.* 68, 750-758.
 53. Garoma, T., Gurol, M.D., 2004. Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process. *Environ. Sci. Technol.* 38 (19), 5246-5252.
 54. Gorse, R., Volman, D.H., 1971. Analysis of mixtures of hydrogen peroxide and formaldehyde. *Anal. Chem.* 43 (2), 284.

55. Acero, J.L., Von Gunten, U., 2001. Characterization of oxidation processes: ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. J.-Am. Water Works Assoc. 93 (10), 90-100.
56. Suzuki, H., Araki, S., Yamamoto, H., 2015. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. J. Water. Process. Eng. 7, 54-60.

РОЗДІЛ 14

ОБГРУНТУВАННЯ ВИВЧЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ДІОКСИДУ ХЛОРУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ

Планета Земля у всій гідросфері містить понад 1,3 мільярда км³ води, з яких лише 2,5% можна вважати прісною водою [1]. Значна частина фракції прісної води (~70 %) замерзла і присутня у вигляді постійного льоду, що залишає ще меншу частку прісної води для використання людиною. Тому прісну воду слід вважати одним із найважливіших ресурсів людства. У 2006 році вода, що забирається людьми, оцінювалася в 3800 км³ на рік [2], що, ймовірно, буде збільшуватися пропорційно зростанню світового населення. Забрана вода в основному використовується для побутових, промислових і сільськогосподарських потреб. Кожна мета спричиняє різний вид забруднення використаної води (наприклад, бактеріальне та/або хімічне забруднення). Споживання забрудненої стічної води є дуже небезпечним і може спричинити отруєння та/або зараження важкими інфекціями, що передаються через воду. Як це сталося під час спалаху холери 1892 року в місті Гамбург [3]. Подібні випадки демонструють, що очищення використаної води є одним із найважливіших винаходів для здоров'я людини. Двома основними розділами очищення води є дезінфекція та контроль забруднюючих речовин. Поєднання інактивації патогенних бактерій і видалення шкідливих хімічних сполук призводить до виробництва безпечної питної води.

Багато різних хімічних окислювачів можна використовувати для досягнення дезінфекції та/або контролю забруднювачів. Хлор використовується з початку 20 століття, в основному для дезінфекції. Однак у 1970-х роках виявлено утворення шкідливих побічних продуктів

дезінфекції (DBPs) під час хлорування [4]. Це спостереження започаткувало цілий новий дослідницький бренд для вивчення альтернатив хлору. Найбільш перспективними альтернативами є озон (O_3) і діоксид хлору (ClO_2).

O_3 дуже інтенсивно вивчається протягом останніх десятиліть [5]. O_3 є універсальним окислювачем, який реагує з широким спектром різних сполук і демонструє дуже потужну дезінфекційну силу. Завдяки високій швидкості реакції з багатьма сполуками утворення небажаних DBP не є несподіваним. У водних матрицях, що містять бромід, O_3 реагує з бромідом (Br^-) і утворює шкідливий бромат (BrO_3^-) [6]. Крім того, O_3 може утворювати канцерогенні нітрозаміни, якщо диметиламіни присутні як попередники [7]. Таким чином, застосовність O_3 сильно залежить від складу водної матриці.

Більш селективним варіантом є ClO_2 , який реагує з меншим діапазоном різних сполук [8], а також є сильним дезінфікуючим засобом [9]. Однак реакція ClO_2 призводить до утворення хлориту (ClO_2^-) і хлорату (ClO_3^-) як шкідливих DBP за стандартом питної води 0,2 мг/л (Німеччина) або 1,0 мг/л (США). Таким чином, утворення ClO_2^- і ClO_3^- обмежує застосування ClO_2 . Проте методи видалення цих DBP також досліджуються (наприклад, відновлення за допомогою солей заліза (Fe^{2+}) [10]. Крім того, ClO_2 справді утворює значно меншу кількість галогенованих DBP порівняно з хлором [11] і є більш ефективним у ширшому діапазоні pH [12].

Цікавим є спостереження за утворенням вторинних окислювачів. Утворення гідроксильних радикалів ($\bullet OH$) у реакціях O_3 інтенсивно вивчається [5]. Нещодавно було продемонстровано власне утворення вільного доступного хлору (FAC) під час реакцій ClO_2 [13, 14]. Вважається, що реакція ClO_2 з фенольними сполуками є двостадійною.

Першою стадією реакції є перенесення електрона від фенолу до ClO_2 з утворенням ClO_2^- та феноксирадикалу, який реагує з іншою молекулою ClO_2 шляхом перенесення кисню з утворенням бензохінону та FAS у формі HOCl [15]. FAS і ClO_2 демонструють різну реакційну поведінку щодо різних реакційноздатних фрагментів. Таким чином, FAS як вторинний окислювач може відігравати важливу роль у застосуванні первинного окислювача ClO_2 у формі синергічного ефекту для контролю забруднювачів або з метою дезінфекції [8]. Проте дослідження внутрішнього утворення FAS (тобто, що впливає на утворення FAS і як) і механізмів дезінфекції (тобто участь FAS під час дезінфекції ClO_2) досі відсутні.

У роботі [16] досліджено механізми реакції ClO_2 під час обробки питної води. ClO_2 реагує головним чином з активованими ароматичними сполуками (наприклад, фенолами, анілінами) і утворює хлорит як основний побічний продукт. Він все частіше використовується в обробці питної води як замітник хлорування, щоб уникнути утворення галогенованих побічних продуктів дезінфекції (DBP). Однак нещодавно було показано, що FAS також утворюється в реакціях ClO_2 як побічний продукт. Це призводить до комбінованого окислення за допомогою ClO_2 і FAS, і обидва окислювачі можуть синергетично працювати разом у дезінфекції та розкладанні забруднюючих речовин, але також можуть утворювати два набори DBP. Це дослідження [16] зосереджено на внутрішньому утворенні FAS та інших неорганічних побічних продуктів (хлориду, хлориту та хлорату) у реакціях ClO_2 з фенолами як представниками реакційних центрів у природних органічних речовинах (NOM) та біомолекулах (амінокислотах). Крім того, досліджено вплив FAS на дезінфекцію в модельній системі очищення води ClO_2 .

Реакцію ClO_2 з амінокислотами вивчали в контексті

механізмів дезінфекції. Амінокислоти можуть бути важливим реакційним партнером для реакції з мікробними клітинами під час дезінфекції. Тому були досліджені реакції ClO_2 з тирозином і триптофаном щодо кінетики реакції та утворення різних форм хлору (FAC, хлорит, хлорид, хлорат). Тирозин і триптофан демонструють дуже високу реакційну здатність до ClO_2 ($k_{app} = 3,16 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ і $1,81 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7), і цілком імовірно, що вони є можливою точкою первинної реакції ClO_2 в мікробних клітинах. Обидві досліджувані амінокислоти показали значне утворення FAC (тирозин $\sim 50\%$, триптофан $\sim 36\%$ від дозованої концентрації ClO_2). Таким чином, FAC може служити додатковим реактивним видом, що сприяє інактивації клітин. Оскільки амінокислоти є будівельними блоками пептидів і білків, можливо, що реакція ClO_2 з клітинними білками під час дезінфекції не тільки спричиняє інактивацію відповідних білків, але й утворює FAC, який може спричинити подальше пошкодження клітин і посилити їх повну інактивацію.

При окисленні ClO_2 він в основному споживається NOM. Значне хлордіоксидпоглинання можна пояснити різними фенольними фрагментами, які виявляють високу реакційну здатність до ClO_2 . Нещодавно було показано, що реакція ClO_2 з NOM призводить до утворення 25% FAC. Оскільки фенол, основна реакційна сторона в NOM, сам утворює 50% FAC у реакції з ClO_2 . Можливо, наявність різних функціональних груп, приєднаних до фенольного кільця, спричиняє зміну механізму реакції щодо утворення неорганічних форм хлору.

Таким чином, були досліджені виходи різних видів хлору (баланс хлору) різних фенольних сполук з різними замісниками (наприклад, алкільні, гідроксильні або метоксигрупи) в орто-, мета- та пара-положенні. Можна вважати, що більшість замісників особливо не впливають на

баланс хлору. Однак пара-заміщені феноли, схоже, утворюють орто-бензохінон, який є дуже реакційноздатним і викликає зміну балансу хлору з часом (зниження виходу FAS і підвищення виходу хлориду). Це може пояснити різні зареєстровані в літературі виходи FAS. Замісниками, які сильно впливають на баланс хлору, є гідроксильні та аміногрупи в орто- та пара-положенні, що призводить до 100 % виходу хлориту та повного утруднення утворення FAS. Точна причина цього спостереження потребує подальшого дослідження.

Гліцин часто використовувався для визначення внутрішнього FAS у реакціях ClO_2 з фенолами, які мають низьку кінетику реакції з FAS ($k_{app} = 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, при pH 7). Таким чином, FAS може бути успішно видалений гліцином, який реагує на кілька порядків швидше з FAS ($k_{app} = 1,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7). Продукт цієї реакції (хлоргліцин) можна визначити для кількісного визначення утворення FAS. Однак, якщо досліджувана сполука швидко реагує з FAS (наприклад, цистеїн $k_{app} = 6,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7), гліцин може бути не в змозі кількісно поглинати FAS, що призводить до недооцінки внутрішнього FAS. Прикладами сполук із такою високою кінетикою реакції з FAS є тіоли (наприклад, глутатіон GSH), які швидко реагують як з окислювачами ClO_2 , так і з FAS ($k_{app} > 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Реакція GSH з FAS відбувається на два порядки швидше, ніж реакція FAS з гліцином. Тому був розроблений новий метод із застосуванням метіоніну як селективного поглинача. Метіонін є сульфідвмісною амінокислотою, яка швидко реагує з FAS ($k_{app} = 6,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7) і утворює хлорид і метіонінсульфоксид (MSO) в рівних частинах. Виходи хлориду та MSO можна використовувати для кількісного визначення виходів FAS. Реакція метіоніну з ClO_2 була визначена як $k_{app} = 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7. Метод успішно застосовано для якісного встановлення того, як

FAC утворюється в реакції ClO_2 з трипептидом GSH. Однак у деяких випадках утворення MSO спостерігалось з поки що невідомого джерела, що потребує подальшого дослідження. Нарешті, була досліджена внутрішня участь FAC під час дезінфекції на основі ClO_2 . По-перше, була розроблена нова концепція для визначення різних рівнів інактивації мікробної клітини, яка базується на подовженні лаг-фази (початкова фаза росту передуює експоненціальному росту). Таким чином, посилення інактивації *E. coli* призводить до подовження лаг-фази. Оскільки зростання можна спостерігати онлайн за збільшенням оптичної щільності, цей метод є швидким і дозволяє одночасно вимірювати кілька зразків. За допомогою цього методу вдалося показати, що в процесах дезінфекції на основі ClO_2 власне утворення FAC може бути дуже важливим. Це було показано в експериментах з елімінації *E. coli* в присутності NOM. Додавання метіоніну як швидкореагуючого FAC-акцептора повністю пригнічувало інактивацію *E. coli*. Це вказує на те, що спостережувана інактивація *E. coli* в процесах на основі ClO_2 з високим навантаженням NOM може бути в основному викликана FAC. Крім того, було показано, що дезінфекція в присутності NOM залежить від рН (рН 6,5 > 7,5 > 8,5). Це можна пояснити виснаженням ClO_2 , яке прискорюється при вищих значеннях рН через дисоціацію фенольних частин (pK_a : 10) NOM (зауважте, що депротонований фенолят реагує з ClO_2 на п'ять порядків швидше) порівняно з протонованим фенолом. Зі збільшенням споживання ClO_2 менше ClO_2 буде доступно для дезінфекції. Крім того, вид FAC (HOCl) може бути відповідальним за спостережувану сильнішу інактивацію при нижчому рН, оскільки HOCl є сильнішим дезінфікуючим засобом, ніж OCl^- (pK_a : 7,54).

Ці фундаментальні реакції діоксиду хлору при очищенні води [16] будуть докладно розглянуті нижче.

Література

1. Shiklomanov, I.A., Rodda, J.C., 2003. World Water Resources at the Beginning of the Twenty- First Century. Cambridge University Press.
2. Oki, T., Kanae, S., 2006. Global hydrological cycles and world water resources. Science. 313, 1068-1072. <https://doi.org/10.1126/science.1128845>
3. Awofeso, N., Aldabk, K., 2018. Cholera, Migration, and Global Health - A Critical Review. Int. J. Travel Med. Glob. Heal. 6, 92-99. <https://doi.org/10.15171/ijtmgh.2018.19>
4. Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water Treat. Exam. 23, 234-243.
5. von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>
6. von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Res. 37, 1469-1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
7. Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Nawrocki, J., 2008. A-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. Water Res. 42, 863-870. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.032>
8. Abdighahroudi, M.S. et al. 2021. Mechanisms and byproduct formation in the application of chlorine dioxide, in: Comprehensive Analytical Chemistry. pp. 51-83. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.01.003>

9. Cho, M. et al. 2010. Mechanisms of *Escherichia coli* inactivation by several disinfectants. *Water Res.* 44, 3410-3418.
10. Katz, A., Narkis, N., 2001. Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts. *Water Res.* 35, 101-108. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00250-5)
11. Zhang, X., Echigo, S., Minear, R.A., Plewa, M.J., 2000. Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. *ACS Symp. Ser.* 761, 299-314. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0761.ch019>
12. Junli, H. et al. 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Res.* 31, 607-613. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00275-8)
13. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., Von Gunten, U., 2018. In Situ Formation of Free Chlorine during ClO₂ Treatment: Implications on the Formation of Disinfection Byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13421-13429. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04415>
14. Terhalle, J. et al. 2018. Chlorine Dioxide—Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9964-9971. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01099>
15. Wajon, J.E., Rosenblatt, D.H., Burrows, E.P., 1982. Oxidation of Phenol and Hydroquinone by Chlorine Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 396-402. <https://doi.org/10.1021/es00101a006>
16. Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-

6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI:
<https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>

РОЗДІЛ 15

РОЛЬ ПЕРВИННИХ ТА ВТОРИННИХ ОКСИДАНТІВ В ПРОЦЕСАХ ІНАКТИВАЦІЇ БАКТЕРІЙ ПРИ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ВОДИ

Дезінфекція є одним із найважливіших процесів для забезпечення безпечної питної води, який набуває ще більшого значення через зростаючий вплив зміни клімату. Зі специфічними партнерами по реакції хімічні окислювачі можуть утворювати вторинні окислювачі, які можуть завдати додаткової шкоди бактеріям. Йдеться про діоксид хлору, який утворює вільний активний хлор (наприклад, у реакції з фенолом) та озон, який може утворювати гідроксильні радикали (наприклад, під час реакції з природними органічними речовинами). У роботах [1,2] розглядається складна взаємодія всіх цих реактивних речовин, які можуть виникнути в процесах дезінфекції, і їх потенціал впливу на процеси дезінфекції. Наведено кількісний огляд їх дезінфекційної сили на основі кінетики інактивації та типового впливу. Уніфікувавши поточні дані щодо різних окислювачів, автори помітили, що культивовані дикі штами (наприклад, зі станцій очищення стічних вод) загалом є більш стійкими до хімічних окислювачів порівняно з культивованими в лабораторії штамами тієї ж бактерії. Крім того, для селективних штамів діоксид хлору є найсильнішим дезінфікуючим засобом (найвища максимальна інактивація), однак як універсальний дезінфікуючий засіб озон показав найвищу середню інактивацію. В цих працях [1, 2] представлено деталі механізмів інактивації щодо можливих цільових структур і механізмів реакції. Обговорюється утворення вторинних оксидантів та їх роль в інактивації патогенів, а також можливі захисні реакції бактерій і додаткові ефекти, які можуть виникнути *in vivo*.

15.1 Кінетичні міркування та конкуруючі реакції

Важливим параметром для опису інактивації патогенів або розкладання забруднюючих речовин хімічними окислювачами є вплив окислювача. Його можна інтерпретувати як концентрацію окислювача, доступну для розкладання або дезінфекції забруднювача, яка є інтегралом концентрації окислювача з часом [3]. Наявність компонентів водної матриці може значно зменшити вплив окислювача, доступний для інактивації патогенів. Особливо у випадку стічних вод нітрит може спричинити значне окислювальне виснаження ($k_{app}(\text{FAC} + \text{NO}_2^-) = 7,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [4], $k_{app}(\text{ClO}_2 + \text{NO}_2^-) = 1,1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [5], $k_{app}(\text{O}_3 + \text{NO}_2^-) = 5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [6]. Аміак також може поглинати FAC ($k_{app}(\text{FAC} + \text{NH}_3) = 1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7) [7], однак окислення під час очищення стічних вод зазвичай застосовується до очищених стічних вод, які містять низький рівень аміаку. Природна органічна речовина (NOM) є найважливішою складовою матриці, яка призводить до виснаження окислювачів. Дійсно, NOM має різні функціональні групи, які є реактивними щодо більшості окислювачів [8, 9] (рис. 15.1).

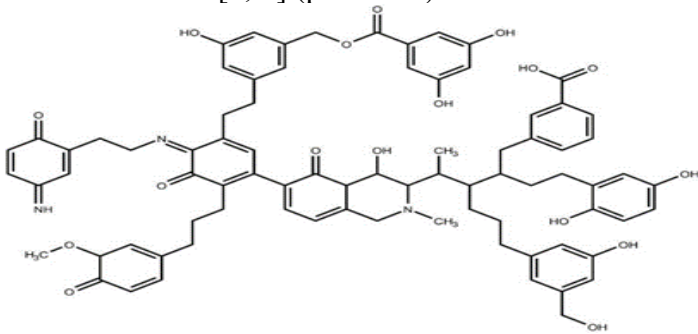


Рис. 15.1 Приклад будови природної органічної речовини

Отже, реактивність окислювача з критичними клітинними структурами в патогенах повинна порівнюватися з небажаними побічними реакціями (наприклад, з NOM). Слід зазначити, що швидкість інактивації за час (кінетика інактивації k) бактерій залежить від багатьох факторів (наприклад, штаму, температури, рН) [10, 11]. Однак більшість доступних даних щодо інактивації не є уніфікованими або не повідомляють про ці фактори, що ускладнює порівняння між дослідженнями. Крім того, більшість швидкостей реакції не наведені в молярному масштабі, що ускладнює порівняння з іншими окислювачами. Таким чином, константи швидкості реакції авторами [1] були уніфіковані в молярному масштабі на основі хімічного дезінфікуючого засобу (тобто $k / M^{-1} s^{-1}$) (рівняння 1).

$\ln \left(\frac{N_t}{N_0} \right) = -k \times \int [Ox] dt$ <p>$\left(\frac{N_t}{N_0} \right)$ = Number of bacteria at time t / Initial number of bacteria</p> <p>k = Reaction rate constants for inactivation / $M^{-1} s^{-1}$</p> <p>$\int [Ox] dt$ = Oxidant exposure / $M \times s$</p>	(1)
---	-----

Автори [1, 2] також рекомендували використовувати молярну шкалу в майбутніх дослідженнях. Зібрані дані візуалізовано на рис. 15.2. Варто зазначити, що кінетика бактеріальної інактивації в реальних програмах є складною і може слідувати нелінійним кривим (уступання або хвіст) [12]. Однак, використання простої моделі Chick-Watson з лінійною кінетикою другого порядку та обчисленням значень СТ є звичайним на практиці для порівняння з більш складними емпіричними моделями. Разом з тим, модель Chick-Watson не включає, наприклад, так звану лаг-фазу, яка описує діапазон між першою точкою даних контрольованої дезінфекції та першою точкою даних спостережуваного ефекту [13]. Ця затримка може бути викликана, наприклад,

стійкістю бактерій до певних окислювачів.

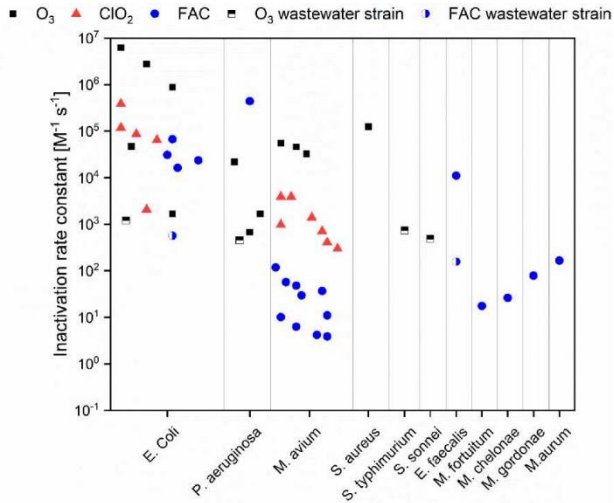


Рис. 15.2 Доступні швидкості інактивації різних бактерій різними хімічними окислювачами з літератури. Набори даних розділені штамами, вирощеними в лабораторії (повний символ) та ізолятами стічних вод (наполовину повний символ).

Примітно, що швидкість реакції одних і тих самих бактерій може сильно відрізнятись для різних штамів, тобто швидкість реакції кишкової палички з O_3 може відрізнятись на три порядки в залежності від досліджуваного штаму. Загалом можна стверджувати, що екологічні штами, виділені зі стічних вод, більш стійкі до хімічних окислювачів порівняно з лабораторними штамами [14]. Надійні кінетичні дані про швидкість інактивації є вирішальними для точного прогнозування зменшення кількості патогенів, яке можна зробити на основі заданої експозиції та стандартизації [6]. Як стандартизована та репрезентативна процедура для визначення швидкості

реакції, так і більш надійні дані про кінетику інактивації необхідні для покращення розуміння та прогнозування процесів інактивації при окислювальній обробці.

Для порівняння ефективності інактивації збудника різними оксидантами необхідно швидкість інактивації помножити на типові експозиції відповідного окислювача. Тому були взяті літературні значення впливу окислювача, які нагадують типові значення впливу окислювача у вторинній стічній воді при рН 8. Вплив визначали шляхом додавання 45 мкМ кожного оксиданта та моніторингу виснаження окислювача протягом 1 години за допомогою колориметричних методів [15]. Кінцевий вплив можна розрахувати за інтегралом залишкової концентрації окислювача за часом. Добуток експозиції та швидкості інактивації (k) дозволяє розрахувати логарифмічний ефект інактивації за моделлю Chick-Watson (рівняння 1). Розраховано діапазон інактивації збудника (I_{\min} і I_{\max}) і середня інактивація (I_{ave}).

Показано, що низька кінетика інактивації ClO_2 компенсується високим вмістом окислювача в стічних водах, що вказує на те, що ClO_2 є найбільш ефективним, за ним йдуть O_3 і FAS, які мають подібний вплив на дезінфекцію. Слід зазначити, що порядок ефективності також може змінюватися залежно від складу водної матриці. Наприклад, ефективність FAS значною мірою залежить від вмісту N в органічній речовині, оскільки він має високі швидкості реакції з амінами [7]. Хоча ClO_2 демонструє найвищу можливу інактивацію, середнє значення для O_3 на один порядок вище, ніж для ClO_2 . Це показує, що хоча ClO_2 має вищий вплив і швидку інактивацію конкретними штамми бактерій, O_3 є більш універсальним дезінфікуючим засобом. Крім того, слід враховувати утворення вторинних окислювачів, які можуть сприяти дезінфекції.

Оцінка впливу окислювача стає ще складнішою, коли йдеться про інактивацію внутрішньоклітинних генів антибіотико-резистентності (ARGs). Тут клітинна стінка, клітинна мембрана та ендоплазматична речовина сприяють виснаженню окислювача. Критично проаналізувавши доступну літературу щодо констант швидкості реакції різних окислювачів з різними бактеріальними складовими, Dodd [16] дійшов висновку, що ефективність дезінфекційного засобу для інактивації ARG сильно залежить від реактивності щодо ендоплазматичних складових, включаючи амінокислоти, ліпіди, сахариди та нуклеїнові кислоти.

Все ще бракує узгоджених даних про кінетику інактивації, вплив окислювачів у реальних водних матрицях, а також внутрішньоклітинні біохімічні реакції та їх вплив на життєздатність бактерій. Необхідні подальші дослідження зі стандартизованими експериментальними умовами, поєднуючи швидкість реакції з впливом окислювача в різних матрицях для різних окислювачів, щоб покращити розуміння процесів дезінфекції. Наприклад, дослідження кінетики інактивації того самого бактеріального штаму в більш широкому діапазоні різних умов (наприклад, рН, температура) покращить розуміння процесів інактивації під час очищення (стічних) вод і сприятиме оптимізації дезінфекції.

15.2 Вторинні окислювачі

При окислювальній обробці води первинні окислювачі (наприклад, FAC, ClO_2 і O_3) утворюють численні вторинні окислювачі, які можуть сприяти розкладанню забруднюючих речовин, дезінфекції та утворенню побічних продуктів.

Важливо враховувати, що утворення та вихід

вторинних окислювачів сильно залежать від партнера по реакції первинного окислювача [6, 17, 18]. Проте, які саме вторинні окислювачі та як вони утворюються під час дезінфекції у внутрішньоклітинних реакціях та умовах клітинного матриксу, залишаються нерозкритими. Участь утворених вторинних окисдантів у механізмі знезараження відповідного первинного окислювача поки не виявлена. Хоча ефективність інактивації вторинних окислювачів може бути нижчою (наприклад, у випадку хлорамінів із використанням FAS як первинного окислювача), низька реакційна здатність може призвести до довшого терміну служби вторинного окислювача і, отже, до більшого впливу.

Високий вплив вторинних окислювачів справді може впливати на ефективність інактивації відповідних первинних окислювачів.

Цей огляд [1] стосується механістичних аспектів дезінфекції кількох окислювачів, враховуючи утворення та долю вторинних окисдантів під час механізму інактивації, і показує, що для повного розуміння цих механізмів необхідні подальші дослідження.

15.3 Реактивність структур-мішеней і вплив на життєздатність

Первинна сторона атаки на бактерії та відповідний механізм інактивації сильно відрізняються для кожного окислювача. Схема можливих учасників реакції показана на рис. 15.3.

Окисники можуть реагувати з різними хімічними структурами клітинної мембрани (наприклад, подвійними зв'язками подвійного шару ліпідів або амінокислотами мембранних білків) або цитоплазмою (наприклад, амінокислоти білків або нуклеотиди в ДНК). Більшість цих реакцій залежать від рН, оскільки реакційноздатні

функціональні групи зустрічаються у різних видів.

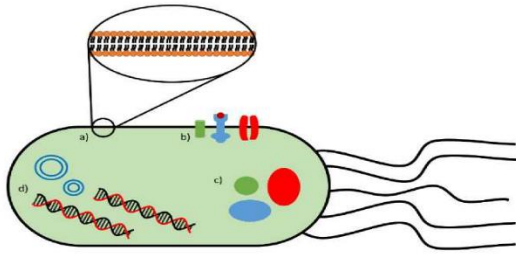


Рис. 15.3 Схематичне зображення клітини з різними точками атаки для інактивації. Можливі структури-мішені: а) подвійні зв'язки ліпідного бішару, б) амінокислоти мембранних білків, в) внутрішньоклітинні білки, г) нуклеотиди ДНК (хромосомна ДНК і плазміди).

Наприклад, фенол, який нагадує реактивну частину амінокислоти тирозину, має pK_a 10 [5]; таким чином, переважаючим видом при $pH < 10$ є нейтральний фенол, і лише при $pH > 10$ депротонований фенолят стає переважаючим. Проте фенолят реагує на кілька порядків швидше, ніж нейтральні види фенолу, з більшістю хімічних окислювачів [19]. Таким чином, види феноляту контролюють швидкість реакції навіть при нейтральному pH . Слід зазначити, що специфікація окислювача також впливає на швидкість реакції, оскільки різні види демонструють значні відмінності в реакційній здатності (наприклад, $NOCl/OCI$, у випадку FAC [7]). Специфікація обох реагентів (окислювача та цільової структури) призводить до досить складної pH -залежної швидкості реакції, завдяки чому константи швидкості реакції можуть змінюватися на кілька порядків. Оскільки швидкість реакції є ключем до ідентифікації найважливішої мішені окислювача серед компонентів клітини, надійні швидкості

реакції, залежні від рН, є вирішальними для розуміння механізмів інактивації шляхом розрахунку швидкості реакції при конкретних значеннях рН. Хоча реакція на поверхні клітини може відбуватися при різних значеннях рН, цитоплазма бактерій має типовий рН близько 7 [20 – 22].

15.4 Ліпідний шар і вплив на життєздатність.

Подвійний фосfolіпідний шар, що оточує бактеріальні клітини, складається з ненасичених жирних кислот. Подвійні зв'язки в цих жирних кислотах демонструють високу щільність електронів, де електрофільні окислювачі, наприклад, O_3 , можуть атакувати [6]. Реакція з мембраною може призвести до лізису мембрани та витоку внутрішніх клітинних компонентів і, зрештою, до повної інактивації [23]. Однак у цьому сценарії внутрішні сполуки клітини (наприклад, генетичний матеріал) можуть залишатися інтактними [24]. Це означає, що ARG можуть передаватися іншим бактеріям через горизонтальну генну передачу (horizontal gene transfer HGT).

Реакційна здатність звичайних окислювачів діяти на подвійні зв'язки ранжується у такий спосіб: O_3 ($-10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) \gggg FAC - ClO_2 - NH_2Cl ($< 1 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) [6, 7, 17]. Отже O_3 є найефективнішим в атаці на подвійні зв'язки. Таким чином, швидка реакція Criegee може порушити структуру вуглецевого ланцюга, що може пояснити втрату цілісності мембрани бактерій, яка спостерігається при озонуванні [23]. O_3 викликає розрив Рі-зв'язку (часткове окислення) або розщеплення всього подвійного зв'язку та утворення карбонільних фрагментів [7]. Інші окислювачі не можуть суттєво взаємодіяти з мембраною, але спричиняють пошкодження мембранних білків або дифундують у цитоплазму та викликають внутрішні пошкодження клітини

[23].

15.5 Реакційна здатність білків і амінокислот і вплив на життєздатність

Іншими точками атаки в бактеріальних клітинах є білки, пептиди та амінокислоти. Оскільки білки виконують різні функції в бактеріальних клітинах, їхня інактивація може впливати на життєздатність бактеріальних клітин більш критично, ніж деградація вільних амінокислот у бактеріальних клітинах. Білки — це ланцюги амінокислот, у яких первинний амін із вільних амінокислот присутній у вигляді вторинних амінів із кетонною групою при альфа-вуглеці, відомих як аміді (рис. 15.4).

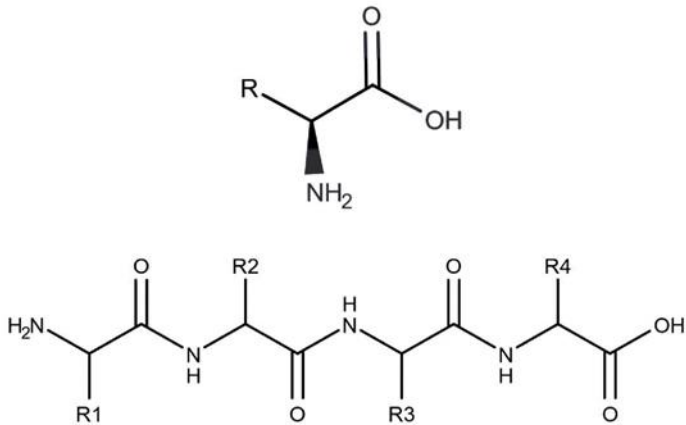


Рис. 15.4 Схематична будова вільних амінокислот і пептиду з чотирьох амінокислот. R позначає функціональну бічну групу.

Аміді сильно деактивуються, через що пептидні зв'язки важко розірвати [6, 7]. Отже, реакція окислювачів в

основному буде відбуватися на функціональних бічних групах амінокислот пептидів і білків. На рис. 15.5 показано структуру функціональних бічних груп 20 канонічних (протеїногенних) амінокислот і класифіковано ці групи відповідно до їх структури.

<p style="text-align: center;">Alcohol</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-OH</chem> Serine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH(OH)-CH3</chem> Threonine </div> </div>	<p style="text-align: center;">Aromatic amine</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-C4H3N</chem> Histidine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-C8H6N2</chem> Tryptophan </div> </div>	
<p style="text-align: center;">Alkane</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH3</chem> Alanine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH(CH3)-CH2-CH3</chem> Isoleucine </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH(CH3)-CH3</chem> Leucine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH(CH3)-CH3</chem> Valine </div> </div>	<p style="text-align: center;">Aromatic systems</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-C6H5</chem> Phenylalanine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-C6H4(OH)</chem> Tyrosine </div> </div>	
	<p style="text-align: center;">Carboxylic acids</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-COOH</chem> Aspartic acid </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-COOH</chem> Glutamic acid </div> </div>	
<p style="text-align: center;">Amide</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-C(=O)-NH2</chem> Asparagine </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-C(=O)-NH2</chem> Glutamine </div> </div>	<p style="text-align: center;">Hydrogen</p> <p style="text-align: center;"><chem>R-H</chem></p> <p style="text-align: center;">Glycine</p>	<p style="text-align: center;">Thiol</p> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-SH</chem> Cysteine </div>
<p style="text-align: center;">Amine</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-CH2-NH2</chem> Lysine (1°) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-CH2-NH-C(=NH)-NH2</chem> Arginine (1° & 2°) </div> </div>	<p style="text-align: center;">Sulfide</p> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-S-CH3</chem> Methionine </div>	<p style="text-align: center;">Pyrrolidin</p> <div style="text-align: center;"> <chem>R-CH2-CH2-CH2-C4H7N</chem> Proline </div>

Рис. 15.5 Класифікація 20 канонічних амінокислот

На рис. 15.6 узагальнено діапазон реакційної здатності при рН 7 різних окислювачів щодо функціональних груп у бічних групах амінокислот.

*ОН реагує з усіма структурами зі швидкістю, майже

контрольованою дифузією [25], і, таким чином, не є селективним щодо конкретних фрагментів. Це призводить до дуже короткого та низького впливу $\cdot\text{OH}$ і, таким чином, до обмеженої дії на життєздатність патогенів.

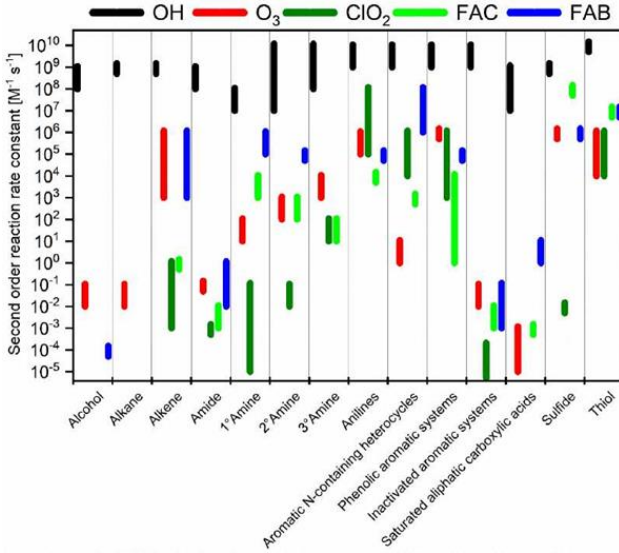


Рис. 15.6 Діапазон швидкостей реакції різних окислювачів на функціональні групи, присутні в бічних групах амінокислот при рН 7.

Однак, якщо $\cdot\text{OH}$ утворюються як вторинні окислювачі, наприклад, у результаті реакції O_3 [7] у місцях патогенів, які мають вирішальне значення для їх життєдіяльності, їх негайна реакція в оточуючих місцях може значно посилити пошкодження клітин. O_3 реагує більш вибірково, ніж $\cdot\text{OH}$, із вторинними та третинними амінами, олефінами, фенолами та відновленими сірковмісними групами [6, 15, 26, 27]. Загалом 7 із 20 канонічних амінокислот можна вважати такими, що

вступають у реакцію з O_3 (тобто містять N , S і ароматичні бічні ланцюги). Вільний доступний бром (FAB) є досить реакційноздатним окислювачем, який демонструє реакційну здатність до алкенів, фенолів, анілінів, N – і S - вмісних сполук [28]. Тому селективність FAB порівнянна з O_3 . Однак доступні на даний момент дані щодо швидкості реакції FAB досить обмежені, тому необхідні додаткові дослідження. FAS реагує з більшістю N -вмісних бічних груп і всіма S -вмісними амінокислотами [7] (тобто 7 із 20 канонічних амінокислот) і є так само селективним, як O_3 і FAB у своїй реакції з амінокислотами. Реакція FAS з фрагментами, що містять N , також може утворювати хлораміни. Ці хлораміни в основному можуть спричинити подальше пошкодження клітин або відновити вихідну амінокислоту в реакції з відновником. ClO_2 є більш селективним, ніж $\cdot OH$, O_3 і FAS, оскільки він в основному реагує з фенольними фрагментами, ароматичними амінами та тіолами [29]. Отже, він може накопичувати високі експозиції в ендоплазмі. Крім того, ClO_2 , ймовірно, утворює значні виходи FAS і хлориту (ClO_2^-) у реактивних центрах ендоплазми, що може підвищити його дезінфікуючу силу. Дійсно, FAS і ClO_2 діють разом дуже синергетично, оскільки їхні цільові структури є майже комплементарними (лише цистеїн і триптофан розкладаються обома окислювачами).

Реакція хімічних окислювачів з (мембранними) білками може знизити біологічну функцію шляхом зміни, наприклад, їх четвертинної структури. У цьому відношенні вид деградації дуже залежить від типу наявного окислювача через різні цільові структури всередині білка.

15.6 Реактивність генетичного матеріалу та життєздатність

Окислення генетичного матеріалу (рис. 15.7) може призвести до ураження однієї основи [6, 30], фрагментації ДНК [6, 31, 32] і, як наслідок, зміни структури [33, 34]. Якщо ці реакції відбуваються на ARG, ці гени втраять свою трансформаційну активність через модифікацію хімічної структури, тобто ARG інактивуються.

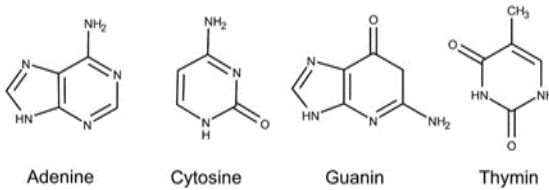


Рис. 15.7 Хімічна структура нуклеотидних основ ДНК.

Слід зазначити, що інактивація генів залежить від впливу окислювача, але не від його концентрації [35, 36]. Повідомлялося, що реактивність окислювачів по відношенню до амплікону зростає зі збільшенням довжини геному, що можна пояснити збільшенням кількості можливих партнерів по реакції [30, 35, 37]. Таким чином, $\cdot\text{OH}$ викликає дуже ефективний дволанцюговий розрив [37], що призводить до миттєвої втрати трансформаційної активності [30]. Така висока ефективність дволанцюгових розривів спричинена високими константами швидкості реакції $\cdot\text{OH}$ з ампліконами [30, 37]. Порівняно з $\cdot\text{OH}$, втрата трансформуючої активності менш виражена у випадку O_3 , за яким слідує FAC , ClO_2 і хлораміни [30].

Бактерії можуть ініціювати контрзаходи, такі як механізми відновлення [38], що пояснює, чому втрата трансформаційної активності повільніша, ніж відповідна

деградація генів [37]. Однак різні бактерії мають різні механізми відновлення. Це одна з причин, чому лаг-фази та швидкість інактивації можуть сильно відрізнятись для різних бактерій або штамів. Враховуючи, що майже всі окислювачі також утворюють вторинні окислювачі, механізми інактивації є дуже складними і потребують обговорення для кожного окислювача окремо.

15.7 Вільний активний хлор.

FAC є найпоширенішим дезінфікуючим засобом для очищення води. Інактивація бактерій і вірусів FAC була доведена різними дослідженнями [39-45]. FAC є селективним окислювачем, який переважно реагує з амінами, сульфідами, активованими подвійними зв'язками, ароматичними сполуками та деякими неорганічними сполуками, такими як відновлене залізо, марганець і дигідрогенсульфід [7]. Активним агентом у хлорюванні є хлорноватиста кислота (HOCl), яка може дисоціювати до гіпохлориту (OCl^-) ($pK_a = 7,54$ [7]). Реакційна здатність кон'югованої основи OCl^- на кілька порядків нижча, ніж HOCl [7]; отже, дезінфекція та реакція з органічними та неорганічними сполуками значно слабшають при $\text{pH} > 7$ [7]. Хлораміни можна отримати додаванням аміаку перед хлорюванням [46]. Хлораміни мають вищу селективність, ніж FAC, і їх можна застосовувати у водах, які мають високий попит на FAC і високий pH [47].

15.7.1 Реакція з водною матрицею

Реакція FAC з NOM призводить до утворення шкідливих галогенованих органічних сполук, таких як тригалометани (THM), галогеновані ацетонітрили (HAN) і галогеноцтові кислоти (HAA) [48-51]. Реакція FAC зі

специфічними компонентами матриці може призвести до утворення вторинних реактивних речовин, таких як хлораміни та FAV [46, 52]. Утворення хлораміну спостерігається в матрицях стічних вод, оброблених FAS [53]. Хоча хлораміни можна вважати реакційноздатними видами, швидкість їх інактивації набагато нижча, ніж FAS. Дійсно, додавання різних амінокислот до стічних вод збільшує утворення хлораміну, що призводить до зниження ефективності інактивації *E. coli* [53].

Типові матриці природних і муніципальних стічних вод містять бромід (Br^-), а іноді йодид (I^-) [54-56]. Повідомлялося, що вода, що містить I^- , під дією FAS або хлораміну отримує цитотоксичність через утворення бромованих і йодованих продуктів [57, 58]. Дійсно, FAS швидко реагує з Br^- та I^- ($k_{app}(\text{HOCl} + \text{Br}^-) = 5,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ і $k_{app}(\text{HOCl} + \text{I}^-) = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при pH 7 [7]. У випадку Br^- реакція призводить до FAV, тоді як I^- окислюється FAS до вільного активного йоду (FAI), який далі швидко окислюється до йодату. Таким чином, значний вплив FAI малоімовірний за наявності FAS. Однак хлораміни також можуть утворювати FAI, але не окислювати його далі з утворенням йодату [59]. Отже, FAI є потенційним вторинним окислювачем хлорамінів. FAV швидко реагує з амінами з утворенням бромамінів (наприклад, $k_{app}(\text{HOBr} + \text{аміак}) \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при pH 7) [28]. Однак відомості про силу дезінфекції FAV, бромамінів і FAI обмежені. Потенційно утворені вільні активні форми галогенів дійсно можуть відігравати роль у механізмах дезінфекції води. Сила дезінфекції FAV лише трохи нижча порівняно з FAS. Наприклад, 57 мкМ FAS призводить до 4 log інактивації *Enterococcus faecalis* і *Pseudomonas aeruginosa* через 2 хвилини при 25 °C і pH 7, тоді як 52 мкМ FAV дають 92,8 і 85,5% інактивації за тих самих умов, відповідно, а 3 log інактивації було досягнуто через 4 хвилини [60]. Тому, FAV

використовується для дезінфекції, наприклад, води в СПА та басейнах [61]. Концентрація Br^- і NOM у природних і стічних водах значною мірою коливається від кількох мкг до мг/л [56]. Утворений FAB може сприяти дезінфекції, але також утворювати небажані побічні продукти (бромат (BrO_3^-) і галоорганіку) [62]. FAB може вступати в реакції з матричними сполуками, наприклад, фенольними сполуками ($k_{app}(\text{HOBr} + \text{фенол}) = 1,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7) [28] і утворювати галогеновані DBP [63]. Відомо, що утворення токсичних DBP сильно залежить від матриці [64]. Ефективність інактивації бактерій під час очищення води та стічних вод за рахунок вторинно утворених FAB не має належних досліджень.

Нещодавні дослідження показали, що FAC також може утворювати гідроксильні радикали ($\bullet\text{OH}$) як інші вторинні окислювачі [65]. FAC реагує з гідрохіноном і утворює бензохінон (BQ). BQ реагує з іншою молекулою гідрохінону до двох семіхінонових радикалів (SQ), які далі реагують з O_2 і утворюють супероксидний радикал ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Згодом $\text{O}_2^{\bullet-}$ реагує з FAC і утворює $\bullet\text{OH}$ [65]. Власно утворені $\bullet\text{OH}$ можуть сприяти інактивації патогенів.

15.7.2. Реакція зі складовими клітини

Хлорування суспензії *E. coli* призводить до витoku внутрішніх клітинних сполук (наприклад, білків). Тому було зроблено висновок, що FAC переважно інактивує бактеріальні клітини шляхом зміни проникності мембрани [45]. Оскільки FAC показує лише низьку реакційну здатність до ненасичених жирних кислот у подвійному ліпідному шарі [7, 66], основні цільові структури, ймовірно, знаходяться в мембранних білках. Таким чином, реакція FAC з білками та амінокислотами, як їх будівельними блоками, була широко вивчена [66-73]. Реакції FAC з

білками показали необоротну денатурацію, фрагментацію та перехресне зшивання амінокислот [74]. Останнє може утворюватися або шляхом утворення ковалентних зв'язків між сіркою та азотом тіолу та лізину відповідно [75], або шляхом окислення тирозину, що призводить до утворення феноксильних радикалів тирозину, які зрештою утворюють бітирозини [74].

Загалом, первинні аміни вільних амінокислот дуже швидко реагують з FAS [7] і призводять до хлорування первинного аміну [69, 76]; однак у пептидному зв'язку атоми азоту присутні у вигляді амідів, значною мірою перешкоджаючи окислювальній атаці на азот [77]. Таким чином, більш ймовірно, що реакція FAS відбувається на інших функціональних групах бічних груп амінокислот, таких як фенольні групи, сульфіді, первинні аміни та олефіни. Прикладом є цистеїн, який містить високореакційну тіолову групу, яка реагує з FAS навіть швидше, ніж вільна аміногрупа. Дійсно, розпад аміногрупи можна було спостерігати лише після того, як сульфгідрильна група була повністю розкладена [78]. Крім того, первинні аміни також існують у пептидах як бічні групи включених амінокислот, які також можуть реагувати з FAS (лізином). Фактично, амінокислоти з аміновмісними аміногрупами є в надлишку над сірковмісними амінокислотами [73,79]. Тому можна припустити, що ці функціональні групи є основними реакційними партнерами FAS у білкових реакціях.

Експериментально доведено, що хлораміни утворюються під час реакції FAS з білками [68, 74, 80]. Під час реакції FAS з аміногрупами білка приблизно 20-30 % доданого FAS перетворюється на хлораміни [81]. Ці отримані з білків хлораміни можуть розкладатися з утворенням азотцентрованих радикалів із різноманітними наступними реакціями, такими як між- та

внутрішньомолекулярна абстракція атомів водню та фрагментація білка [80] і, таким чином, суттєво трансформуються (рис. 15.8).

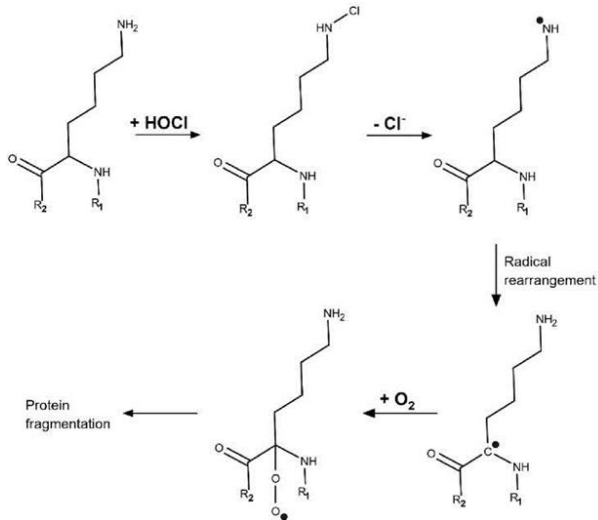


Рис. 15.8 Реакція FАC з первинним аміном бічних ланцюгів лізину призводить до утворення *N*-центрованих радикалів і викликає фрагментацію білка. Адаптовано з [67].

Отже, реакція FАC з амінами до хлорамінів може ефективно інактивувати патогени. Однак, на відміну від механізму, описаного Hawkins et al. [80, 81], протоновані аміни менш реакційноздатні порівняно з відповідними нейтральними видами [2]. Таким чином, нейтральні аміни є основними партнерами реакції з FАC.

Було показано, що низькі дози FАC значно підвищують частоту кон'югації [82]. Як згадувалося раніше, застосування FАC збільшує проникність бактерій, утворюючи більше потенційних пілів або пор на поверхні [82]. Це спричиняє легшу донацію та прийняття ARG під

час кон'югації. Крім того, інактивація ARB за допомогою FАC викликає вивільнення їхніх ARG, які лише частково пошкоджені під час окислення FАC. Це загалом спричиняє збагачення ARG у бактеріях після обробки FАC [83]. Таким чином, можна зробити висновок, що дезінфекція FАC може сприяти HGT (Horizontal gene transfer) шляхом кон'югації [82, 83].

15.7.3 Реакція з генетичним матеріалом.

Нещодавні дослідження показали, що FАC не тільки спричиняє пошкодження білка, але й пошкоджує генетичний матеріал бактерій. Для реакції ампліконів з FАC було запропоновано двоетапну реакційну модель, за якої першим кроком є оборотне *N*-хлорування нуклеотидних основ. *N*-хлорування спричиняє розрив зв'язку *N* з основою для з'єднання. Ці основи далі реагують з FАC, викликаючи незворотне *C*-хлорування [30, 35].

Було показано, що кінетика необоротного *C*-хлорування прискорюється за рахунок більшої експозиції FАC і більшої кількості нуклеотидних основ [35]. Загалом, повідомляється, що реакція FАC з ампліконами також залежить від рН [35, 36], що можна пояснити специфікацією FАC ($\text{НОСІ/ОСІ-р}K_a = 7,54$) [7].

Для *E. coli* було повідомлено про пошкодження внутрішнього білка [23] і про кореляцію між фрагментацією ДНК та впливом FАC [31]. Швидкість реакції FАC з вільною ДНК, яка не пов'язана з бактеріальними клітинами, коливається від 3,9 до $9,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при рН 7 [30]. Це вказує на те, що реакція є достатньо швидкою для деградації генетичного матеріалу. Крім того, інактивація екстрагованої ДНК з бактеріофагів посилюється зі збільшенням концентрації хлориду (Cl^-) [84], що може бути пов'язано з підвищеною внутрішньоклітинною дезактивацією

генетичного матеріалу. Утворення $\bullet\text{OH}$ під час реакції на основі FAC було постульовано нещодавно [65]. Дійсно, Yoon et al. показали, що деградація сегментів ДНК може бути значно ускладнена в присутності t-BuOH, який є селективним поглиначем $\bullet\text{OH}$ [36]. Крім того, відсутність t-BuOH спричинила конформаційну зміну від суперскрученої до лінійної форми, а пізніше також спричинила фрагментацію. У присутності t-BuOH жодної з цих конформаційних змін не спостерігалось [36]. Таким чином, утворення $\bullet\text{OH}$ як вторинного окислювача FAC виглядає дуже ймовірним.

Деактивація внутрішньоклітинного генетичного матеріалу, такого як внутрішньоклітинні ARG, відбувається набагато повільніше порівняно з інактивацією самих бактерій. Таким чином, ARG все ще можуть бути інтактними, поки сама бактерія інактивована [30]. Це спостереження пояснюється тим фактом, що FAC та його вторинні окислювачі набагато сильніше поглинаються компонентами цитоплазматичної речовини, ніж стічна вода або матриця питної води (наприклад, оболонковими ліпідами та білками), що значною мірою перешкоджає інактивації ARG FAC.

Переглядаючи літературу про застосування FAC для дезінфекції, Dodd (2012) дійшов висновку, що інактивація ARG може бути можливою; однак необхідна концентрація та час контакту (експозиції) будуть вищими за верхню межу нормативу для питної води [16, 31]. Це узгоджується з останніми результатами, які показали, що необхідна концентрація FAC для дезактивації ARG і інгібування передачі ARG значно вища, ніж для інактивації ARB [82, 83]. Цей факт може стати проблематичним, оскільки відомо, що FAC утворює шкідливі DBP [85]. Токсичність цих DBP відома [86, 87], тому ці сполуки регулюються у питній воді. Таким чином, утворення шкідливих DBP дійсно може

обмежити застосування FAS для інактивації ARG.

15.8 Діоксид хлору

ClO_2 використовується як альтернатива FAS, щоб уникнути утворення шкідливих галогенованих DBP під час застосування FAS для очищення води [88]. У порівнянні з FAS, ClO_2 є сильнішим дезінфікуючим засобом, який не дисоціює і, отже, демонструє вищу ефективність у ширшому діапазоні pH [89]. ClO_2 дуже швидко реагує з багатими на електрони функціональними групами, такими як ароматичні сполуки [90] з активованими подвійними зв'язками (5) та активовані нейтральні аміни в порядку третинні > вторинні > первинні аміни (рис. 15.6) [91]. Однак, як згадувалося раніше, реакційна здатність з дисоційованими функціональними групами залежить від pH. Наприклад, ClO_2 дуже повільно реагує з протонованими амінами [92].

15.8.1 Реакція з компонентами матриці

У водній матриці ClO_2 вступає в реакції з усіма згаданими функціональними групами NOM. Це основний фактор виснаження ClO_2 у водній матриці, яке відбувається досить повільно через високу вибірковість ClO_2 . Отже, ClO_2 також можна застосовувати у водах з високим вмістом органічних речовин [93].

Крім прямих реакцій ClO_2 , дезінфекцію також можна контролювати за допомогою кількох вторинних окислювачів. ClO_2 утворює FAS у реакції з фенолом і фенольними сполуками (18, 94, 95). Таким чином, реакція ClO_2 з функціональними фенольними та олефіновими частинами NOM відповідає за утворення FAS під час обробки води [18]. Вихід FAS з використанням, наприклад,

природної органічної речовини Suwannee River коливається від 22 до 25 % на спожитий ClO_2 [18, 94]. Це показує, що дезінфекція на основі ClO_2 може включати значну кількість ФАС як вторинного окислювача та вторинних окислювачів, утворених ФАС, як описано вище. Утворення ФАС також призводить до утворення DBP, отриманих з хлору. Однак, здається, що утворений вихід ФАС є недостатньо високим для утворення відомих небажаних DBP під час дезінфекції ФАС, оскільки під час обробки ClO_2 не спостерігаються або спостерігаються лише низькі концентрації DBP [96] порівняно з хлоруванням [88]. Наприклад, додавання 4,5 мг/л ФАС до 3 мг/л DOC (фульвової кислоти Suwannee River), забуференої при рН 7,4), призводить до утворення 211 мкг/л хлороформу після п'яти днів часу реакції, тоді як 6 мг/л ClO_2 призводять лише до 0,36 мкг/л хлороформу за тих же експериментальних умов [88]. Слід взяти до уваги, що через низькі концентрації власне утвореного ФАС його може бути негайно спожито водною матрицею; однак поведінка внутрішньо сформованого ФАС у різних водних матрицях ще не досліджена. Можна припустити, що реакцію ClO_2 з органічною речовиною можна вважати попереднім окисленням, яке перешкоджає утворенню DBP під час реакції внутрішнього утвореного ФАС з DOC. Це аналогічно озонуванню, яке також призводить до нижчого потенціалу утворення DBP ФАС на наступному етапі хлорування [97].

15.8.2 Реакція зі складовими клітини

Хоча бактерицидний ефект ClO_2 відомий з першої половини 20 століття [98], механізм інактивації ClO_2 до кінця не розкритий. Ефективність інактивації *E. coli* ClO_2 залежить від дози, рН (швидше в лужному середовищі) і температури. При цьому остання має найменший вплив

[99]. Застосування ClO_2 до *E. coli* призводить до інгібування різних ферментів, наприклад, дегідрогенази [100], P-D-галактозидази [99] вже після дуже короткого часу реакції, тоді як клітини залишаються життєздатними. Крім того, ClO_2 частково пригнічує синтез білка *E. coli*, що пропорційно дозі ClO_2 [100]. Інактивація кишкової палички корелює з вивільненням білка в розчин, що вказує на те, що ClO_2 також пошкоджує клітинну мембрану. Крім того, за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) і аналізу білка за допомогою електрофорезу в поліакриламідному гелі після 1-log інактивації було надано докази того, що ClO_2 спричиняє пошкодження білків клітинної поверхні та цитоплазми [23]. Виходячи з поточного стану знань, можна стверджувати, що стадією інактивації, яка спричиняє інактивацію, є пошкодження клітинної мембрани з подальшим витоком цитоплазматичного матеріалу. Оскільки ClO_2 не реагує з подвійними зв'язками, подібними до FАС [7, 17], які присутні в подвійному ліпідному шарі мембрани, пошкодження мембрани, що спостерігається, також може бути спричинене реакцією з мембранними білками. Деякі амінокислоти виявляють значну реакційну здатність до ClO_2 [101], і їх трансформація може відповідати за первинну стадію інактивації під час дезінфекції ClO_2 . Цистеїн демонструє найвищу швидкість реакції серед амінокислот із ClO_2 [102], значне зниження залишків тирозину та триптофану спостерігалось в білках після обробки ClO_2 , у той час як більшість інших амінокислот не зазнали значного розпаду [103]. Отже, можна зробити висновок, що ці залишки є основною мішенню для окислення на основі ClO_2 . Для білків альбуміну та глюкозо-6-фосфатдегідрогенази *Saccharomyces cerevisiae* повідомлялося про втрату ферментативної активності, зменшення вмісту α -спіралі та денатурацію білка [103].

Подібні результати отримані для лізоциму [104]. Однак до сьогоднішнього дня лише кілька досліджень вивчали поведінку білків бактеріальних клітин під час обробки ClO_2 .

Якщо реакцію амінокислот з ClO_2 вважати первинною стадією інактивації, ця реакція може призвести до утворення FАC, що може сприяти механізму інактивації. Дійсно, постулюються можливі шляхи, вказуючи на утворення FАC у реакції ClO_2 з цистеїном, тирозином і триптофаном [101,102, 105, 106]. Слід зазначити, що ці амінокислоти належать до найбільш реактивних по відношенню до ClO_2 [29, 107]. Отже, можна припустити, що FАC утворюється всередині бактеріальних клітин і, таким чином, може посилити дезінфікуючий ефект ClO_2 .

15.8.3 Реакція з генетичним матеріалом

Реакційна здатність ClO_2 до генетичного матеріалу мало вивчена. Ще менше відомо про зміни ДНК, спричинені ClO_2 . Нещодавно було повідомлено, що ClO_2 викликає зміни в конформації та структурі ДНК [108]. Вивчення впливу ClO_2 на клітини *Haemophilus influenza* показало, що активність трансформації ДНК не змінювалася, навіть після 6-log інактивації. Це вказує на те, що внутрішньоклітинна бактеріальна ДНК є інертною по відношенню до ClO_2 [100]. Загалом швидкість реакції бактеріальних ARG із ClO_2 дуже повільна (k_{app} коливається від 0,35 до $1,2 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при pH 7 [30]. Спостерігалася дуже незначна інактивація внутрішньоклітинних ARG після додавання ClO_2 до мультирезистентного штаму *Bacillus subtilis* [30]. ClO_2 сам по собі не виконує інактивацію ARGs. Наприклад, дезінфекція за допомогою ClO_2 у реальних водних матрицях може включати ~ 25% дезінфекції за рахунок FАC [18], що може покращити дезінфекцію. Крім того, FАC може утворюватися у внутрішньоклітинних реакціях ClO_2 і бути

причиною спостережуваної незначної інактивації ARG. Хоча було продемонстровано утворення FAC зі специфічними партнерами по реакції [101], ще не повідомлялося власне утворення та відповідна участь FAC у процесах дезінфекції на основі ClO_2 (наприклад, інактивація ARG).

Утворення всіх можливих вторинних окислювачів, що утворюються при застосуванні ClO_2 , узагальнено на рис. 15.9. Можна припустити, що ClO_2 інактивує бактерії, реагуючи з мембранними та цитоплазматичними білками. У цих реакціях також можуть утворюватися вторинні окислювачі, такі як FAC, які викликають подальше пошкодження клітин (зрештою, включаючи пошкодження генів). Окрім FAC, іншим головним продуктом трансформації є ClO_2^- [17], цитотоксична сполука [109], яка також може утворюватися в цитоплазмі та брати участь у інактивації клітин. Проте реакції ClO_2^- з органічними сполуками ще мало досліджені. Крім того, ClO_2^- регулюється рекомендаціями щодо питної води (рекомендована ВООЗ порогова концентрація 0,7 мг/л), тобто утворення ClO_2^- обмежує застосування ClO_2 . Можливими контрзаходами є відновлення ClO_2^- за допомогою солей двовалентного заліза (Fe^{2+}) або іонів діоксиду сірки та сульфіту [110, 111].

15.9 Озон

Застосування O_3 в очищенні води може бути використано для видалення мікробабруднювачів [94], зменшення смаку та запаху [112], а також для цілей дезінфекції [113, 114]. O_3 використовувався для дезінфекції води з початку минулого століття і отримав все більший інтерес після виявлення того, що застосування хлорування може призвести до утворення сполук із небажаним смаком і

запахом, а також шкідливих DBP [85]. Механізми реакції та застосування O_3 для очищення води та стічних вод часто переглядалися протягом останніх десятиліть [6, 114-118].

15.9.1 Реакція з компонентами водної матриці

O_3 є більш реакційноздатним, ніж окислювачі, які обговорювалися вище. Це означає, що він піддається швидкій реакції зі сполуками водної матриці (наприклад, NOM) і, отже, є менш стабільним і вибіркоким [94]. Потреба O_3 , необхідна для дезінфекції, набагато вища, ніж потреба в розпаді мікрозабруднювачів. Насправді, для інактивації однієї бактеріальної клітини необхідно 10^8 молекул O_3 [6].

O_3 реагує з компонентами матриці різними способами, утворюючи кілька вторинних окислювачів, які можуть сприяти інактивації патогенів. Таким чином, найважливішими вторинними окислювачами є FAB [62] і $\bullet OH$ [6], які утворюються в присутності Br^- [62] ($k(O_3 + Br^- \rightarrow OBr + O_2) = 1,6 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$) [19] та органічної речовини відповідно. Експерименти в штучній морській воді з високими концентраціями Cl^- і Br^- показали, що O_3 розкладається протягом декількох секунд і утворюється FAB, який є досить стабільним [119]. Таким чином, реакція O_3 з Br^- випереджає повільну реакцію O_3 з Cl^- . Для видалення *Artemia salina* під час озонування морської води було визначено, що ступінь інактивації O_3 і FAB становить 51,9 і 6,8 % відповідно [119]. Таким чином, можна припустити, що FAB дійсно відіграє певну роль під час дезінфекції на основі O_3 . Утворення FAC у присутності Cl^- менш актуально в типових умовах водопідготовки, оскільки реакція O_3 і гідроксильних радикалів з Cl^- відбувається дуже повільно ($k(O_3 + Cl^-) = 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$ при pH 7, $k(\bullet OH + Cl^-) = 10^3 M^{-1} s^{-1}$ при pH 7 [114, 120] і, отже, буде витіснено іншими реакціями.

Іншим важливим вторинним окислювачем є $\bullet\text{OH}$, що утворюється в реакціях O_3 з органічними речовинами. Вихід $\bullet\text{OH}$ залежить від молекулярної структури NOM і коливається від 15 до 70 % на спожитий еквівалент O_3 [6]. Швидкість реакції $\bullet\text{OH}$ з багатьма компонентами матриці дуже висока, тому експозиція дуже мала; таким чином, здається доцільним, що $\bullet\text{OH}$ очищається компонентами матриці. Однак літературні дані щодо цього суперечливі. Наприклад, інактивація *B. subtilis* була утруднена в присутності t-BuOH, селективного поглинача $\bullet\text{OH}$ [121]. З іншого боку, інактивація *E. coli* за присутності або відсутності іншого поглинача, гумінової кислоти, є подібною [123]. Причиною цього спостереження може бути те, що гумінова кислота також ініціює утворення $\bullet\text{OH}$ під час реакції з O_3 і, таким чином, посилює інактивацію *E. coli* $\bullet\text{OH}$. Вторинні окислювачі зазвичай утворюються під час очищення питної та стічної води в масовому розчині. Їх вплив на дезінфекцію часто важко оцінити, оскільки різні компоненти матриці поглинають ці вторинні окислювачі. $\bullet\text{OH}$ є дуже невивірковим окислювачем, який здебільшого реагує з дифузійно-контрольованою кінетикою, що призводить до середнього часу життя в кілька мкс [25]. Це призводить до дуже низької стаціонарної концентрації $\bullet\text{OH}$ і, отже, до досить низької сили дезінфекції порівняно з первинним дезінфікуючим засобом і майже не сприяє інактивації бактеріальних клітин [123]. Повідомляється, що внутрішньоклітинна інактивація ARG суттєво не змінюється поза залежністю від кількості позаклітинних $\bullet\text{OH}$ [35].

15.9.2 Реакція зі складовими клітини.

Порівняно з ClO_2 і FAS, O_3 набагато менш селективний [93] і тому має більше можливих цільових

структур для інактивації клітин. Атаку O_3 на бактеріальні клітини спостерігали в цитоплазматичному матеріалі [6, 33, 122] і клітинній мембрані [23, 124-126]. Таким чином, O_3 вступає в реакції з подвійними зв'язками, присутніми в клітинній мембрані [127], що збільшує проникність клітинної мембрани та витік внутрішніх клітинних сполук [126]. Крім того, O_3 реагує з різними амінокислотами, присутніми в мембранних білках [128]. У випадку амінокислот знову важливо згадати, що O_3 не реагує з самим пептидним зв'язком [127, 129], тому для атаки O_3 доступні лише бічні ланцюги. Окислення бічних груп амінокислот O_3 призводить до зміни здатності пептидного ланцюга до згортання та зв'язування [129], що може призвести до втрати функціональності білка. Про денатурацію і, таким чином, втрату біологічної активності білків після озонування повідомлялося раніше [51, 129].

Утворення вторинних окислювачів також може бути важливим у внутрішньоклітинних реакціях з O_3 [6]. Це може призвести до внутрішньоклітинної генерації FАВ у присутності Br^- , пероксильних радикалів та $\bullet OH$. Якщо FАВ утворюється, він реагує з іншими сполуками внутрішньої клітини (наприклад, амінокислотами) [28, 130] і таким чином може збільшити швидкість інактивації бактерій. Незважаючи на те, що реакція O_3 з Cl^- з утворенням FАС відбувається дуже повільно, вона може бути важливою в ендоплазматичній, оскільки Cl^- може бути присутнім у дуже високих концентраціях порівняно з іншими компонентами клітини (Cl^- в *E. coli* = 207 ± 41 мМ [131]). Експериментально доведено, що утворення BrO_3^- під час озонування прискорюється, якщо присутні високі концентрації Cl^- [132]. Якщо FАС утворюється, він може або безпосередньо реагувати з життєво важливими клітинами, або з Br^- , утворюючи FАВ ($k(NOCl + Br^- \rightarrow NOBr + Cl^-) = 6,84 \times 10^3$ $M^{-1} s^{-1}$ при рН 7 [7, 28], який зрештою утворює токсичний

BrO_3^- [133]. Отже, можна зробити висновок, що високі концентрації Cl^- дійсно прискорюють інактивацію бактеріальних клітин під час дезінфекції на основі O_3 .

Крім того, реакція O_3 з цитоплазматичними компонентами також може давати $\bullet\text{OH}$ як вторинний окислювач [6, 134]. Механістичні шляхи та кінетика вже добре описані [6]. Утворення внутрішньоклітинного $\bullet\text{OH}$, здається, дуже ймовірно, прискорює інактивацію бактеріальних клітин шляхом швидкої реакції з широким спектром функціональних груп (рис. 16.6), таким чином, пошкоджуючи внутрішні сполуки клітини.

15.9.3 Реакція з генетичним матеріалом

Уже в 1950-х роках було зроблено висновок, що основним місцем атаки O_3 є поверхня клітини, хоча також спостерігалася реакція між O_3 і сполуками, що містять ДНК [124]. На даний момент багато досліджень довели, що інактивація бактерій за допомогою O_3 призводить до розкладання клітинної мембрани [23, 125, 126]. O_3 також може дифундувати в бактеріальні клітини і середню відстань подорожі можна оцінити за середньою кінетикою та середньою відстанню подорожі $\bullet\text{OH}$, яка становить 60-90 мкм [114]. Реакційна здатність O_3 в середньому на чотири порядки повільніша, ніж $\bullet\text{OH}$; отже, можна оцінити, що середня відстань проходження O_3 приблизно на чотири порядки більша всередині клітини. Це означає, що орієнтовна середня тривалість подорожі O_3 становить 60–90 хв. Враховуючи довжину клітини кишкової палички близько 2 мкм, O_3 справді міг досягти генетичного матеріалу та прореагувати з нуклеотидами, що зрештою призвело до інактивації життєво важливих генів і, таким чином, до загибелі клітини. Повідомляється, що реакційна здатність $\bullet\text{OH}$ з ARGs дуже швидка ($k = 0,59 - 2,3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [30]).

Крім того, реакція O_3 з іншими компонентами клітини може також утворювати вищезгадані вторинні окислювачі, сприяючи інактивації генетичного матеріалу. Нарешті, реакція O_3 з самим генетичним матеріалом призводить до утворення $\bullet OH$ [32]. У цьому випадку $\bullet OH$ утворюються поблизу генетичного матеріалу, що значною мірою полегшує їх реакцію з ним, оскільки відстань переміщення гідроксильних радикалів у бактеріальних клітинах оцінюється в 60-90 мкм [114]. Варто зазначити, що $\bullet OH$ атаки на ДНК/РНК надзвичайно ефективні в інактивації генів внаслідок розриву рядків, що пригнічує трансформуючу активність [32]. Нещодавно було надано докази участі $\bullet OH$ під час реакції на основі O_3 з ДНК [36]. Окрім цього, обробка O_3 суперскрученої ДНК викликає одноланцюгове розщеплення кільцевої ДНК, що призводить до зміни суперскрученої структури [34]. Однак це спостереження не відбулося в присутності tBuOH [36], що вказує на те, що $\bullet OH$ відповідальні за зміну суперскрученої структури. Крім того, константа швидкості реакції O_3 з ARG була нижчою в присутності селективного поглинача $\bullet OH$ [35]. Ці результати показують, що $\bullet OH$, якщо вони внутрішньо утворюються, можуть відігравати певну роль в інактивації внутрішньоклітинних ARG. Необхідно враховувати, що генетичний матеріал також захищений внутрішньоклітинними структурами, наприклад, клітинною мембраною або іншими компонентами клітини, які можуть перешкоджати прямій реакції з окислювачами. Наприклад, навіть після 5 log інактивації *E. coli* O_3 внутрішньоклітинні ARG залишаються інтактними [136]. Збільшення дози O_3 спричинило б кілька несприятливих ефектів, таких як утворення канцерогенного BrO_3^- [115, 134] або N-Nitrosodimethylamine (NDMA) [136]. Крім того, $\bullet OH$ виявили ще один недолік у моніторингу інактивації ARG. Реакція $\bullet OH$ з ДНК в основному призводить до фрагментації

ланцюга шляхом розщеплення фосфатного остова [30]. Вкорочуючи ланцюг, активність трансформації ARG знижується; однак можливо, що область контрольованих ампліконів ARG залишається інтактною, що дає необ'єктивний результат швидшої інактивації ARG, ніж деградації ампліконів [30].

Усі вторинні окислювачі, які, як відомо, утворюються в реакціях O_3 , також показані на рис. 15.9. Стає очевидним, що синергія всіх вторинних окислювачів разом з O_3 як первинним окислювачем в кінцевому підсумку відповідає за інактивацію бактерій.

15.10 Стратегії бактеріального захисту

Аеробні бактерії постійно піддаються окислювальному стресу через активні форми кисню (АФК), такі як H_2O_2 або O_2^- [137]. Щоб протистояти впливу АФК, бактеріальні клітини розробили захисний механізм у формі антиоксидантів, таких як глутатіон (GSH). Було показано, що виробництво цього трипептиду (цистеїну, глутамінової кислоти та гліцину) індукується окислювальним стресом у *E. coli* та *S. cerevisiae* [138]. Було виявлено, що внутрішньоклітинна концентрація GSH у експоненціально зростаючій кишковій паличці, що харчується глюкозою, становить 17 мМ, що робить його другим за поширеністю метаболітом після глутамату (96 мМ) [139]. Таким чином, GSH є в надлишку над реакційноздатними амінокислотами, наприклад, метіоніном 0,15 мМ, тирозином 0,029 мМ [139] і, отже, поглинає більшість окислювачів і перешкоджає інактивації бактерій.

Швидкість реакції FAV ще не визначена. Однак її можна оцінити за швидкістю реакції з цистеїном ($k(\text{HOBr} + \text{цистеїн}) = 1,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при рН 7,2 - 7,5) [28], оскільки цистеїн є найбільш реакційноздатним фрагментом у цьому

трипептиді. У випадку O_3 і FАC швидкість реакції з цистеїном ($k(O_3 + \text{цистеїн}) = 4,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7) [127] і $k(\text{НОСl} + \text{цистеїн}) = 6,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [7] є повільніша або має той самий порядок величини, що й зареєстрована швидкість реакції для GSH. Таким чином, можна припустити, що швидкість реакції FАВ з GSH такого ж порядку або більша, ніж швидкість реакції FАВ і цистеїну. Це показує, що всі первинні та вторинні окислювачі мають високу реакційну здатність по відношенню до GSH і в концентраціях у діапазоні mM GSH, ймовірно, здатний ефективно поглинати більшість дезінфікуючих засобів і вторинних реактивних сполук. Це може бути однією з причин, чому дезінфікуючі засоби зазвичай додають у великому надлишку над потенційними патогенами [6].

Окремо слід зазначити механізми відновлення пошкодженої ДНК. При цьому, елімінація трансформаційної активності залежить від типу генів репарації ДНК [37]. Вплив механізмів репарації стає зрозумілим при порівнянні деградації генів і втрати трансформуючої активності. Повідомляється, що втрата трансформаційної активності ДНК значно повільніша, ніж загальна швидкість розпаду плазміди тим самим окислювачем [36, 37].

Поєднання механізму відновлення та виробництва хімічних поглиначів може бути відповідальним за надзвичайно високу кількість зіткнень між бактеріями та окислювачами (10^8 у випадку O_3 [6]), доки не станеться інактивація. Ця кількість зіткнень може бути подібною або навіть вищою у випадку FАC, ClO_2 і хлорамінів, оскільки кінетика їхньої інактивації подібна або повільніша. Реакція на стрес є набагато складнішою в бактеріальних консорціумах (біоплівках), які майже не досліджуються.

15.11 Додаткові ефекти *in vivo*

Слід враховувати, що вищезазначені швидкості реакції не обов'язково застосовуються до амінокислот, пов'язаних з пептидами або білками. Досліджуючи вплив інших амінокислот в олігопептидах і білках на реакційну здатність триптофану по відношенню до ClO_2 , було виявлено, що кілька факторів впливають на реакційну здатність в реальних умовах [140]. Наприклад, положення амінокислоти в пептиді, доступність, згортання білка та навколишні амінокислотні частини впливають на швидкість реакції. Приєднані амінокислоти можуть призводити до зсуву pK_a реакційноздатних фрагментів, що має сильний вплив на видиму швидкість реакції другого порядку, особливо при pH 7. Крім того, змінюється електронна густина і тому електрофільна атака або прискорена, або уповільнена. Крім того, доступність реактивної частини в поліпептиді має сильний вплив на швидкість реакції [140].

Іншими важливими факторами для інактивації ARG можуть бути доступність ARG у геномі, суперскручування ланцюга спіралі ДНК і тип ДНК. Наприклад, для позаклітинної ДНК було показано, що ефективність інактивації геномної ДНК вища, ніж плазмідної ДНК [141]. Два інших дослідження визначили подібну реактивність плазмідної та хромосомної ДНК щодо O_3 [30, 36]. Таким чином, здається дуже розумним, що всі спостережувані *in vivo* ефекти також залежать від окислювача. Крім того, було показано, що дволанцюгова ДНК менш реактивна, ніж одностанцюгова ДНК, щодо FAC [82]. Ефективність інактивації також залежить від довжини гена, оскільки довші амплікони мають вищу реактивність через більше можливих точок атаки [30, 35, 36].

Висновки та пропозиції щодо подальших досліджень.

Базуючись на поточних знаннях, можна зробити висновок, що всі окислювачі, які застосовуються для очищення води, також утворюють різний набір вторинних окислювачів у своїй реакції з водною матрицею та з бактеріальними клітинами (рис. 15.9).

Усі первинні та вторинні окисданти можуть більшою чи меншою мірою сприяти механізму інактивації клітин різних видів бактерій. Хоча утворення вторинних окислювачів відомо, мало відомо про їхній вплив на загальний механізм дезінфекції. Тому оцінити механізм повної інактивації первинного окислювача на даний момент неможливо. Необхідні подальші дослідження щодо інактивації за відсутності або присутності різних поглиначів вторинних окислювачів. Як обговорювалося вище, нещодавно було показано участь $\bullet\text{OH}$ у процесах дезінфекції O_3 . Таку саму процедуру можна виконати для ClO_2 , використовуючи, наприклад, метіонін для видалення власне утвореного FAC . Участь FAC у процесах дезінфекції на основі ClO_2 є дуже цікавим напрямком досліджень. Однак, крім можливого утворення FAC під час реакції з NOM або специфічними амінокислотами, наразі немає даних. Вирішальним є подальша нормалізація наявних даних у літературі щодо кінетики інактивації різних окислювачів у молярному масштабі. У цьому огляді узагальнено наявні дані щодо інактивації бактерій окисдантами O_3 , ClO_2 і FAC у воді. У літературі також доступні молярні константи швидкості інактивації вірусів O_3 [113]. Як показано вище, константи швидкості інактивації можуть сильно відрізнятися залежно від виду, штаму або окислювача.

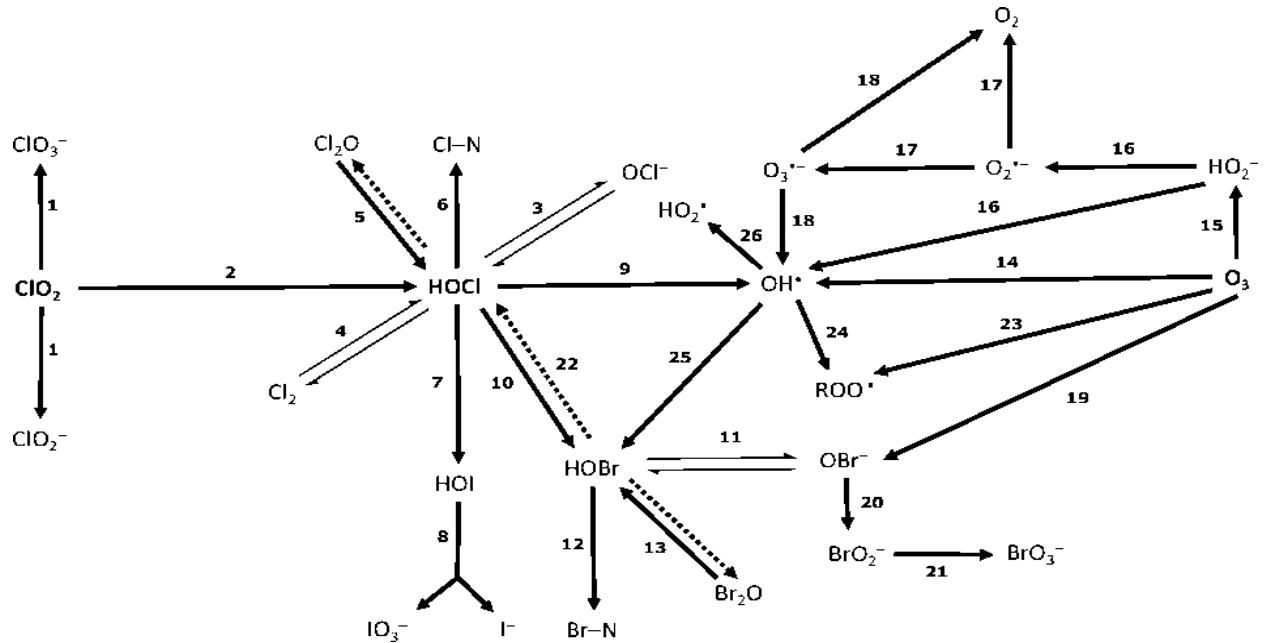


Рис. 15.9 Огляд всіх можливих вторинних оксидантів, які утворюються у процесах дезінфекції FAC , ClO_2 і O_3 (пояснення у тексті нижче).

1. Реакція ClO_2 призводить до утворення неорганічних DBPs [17, 18], завдяки чому ClO_2^- і ClO_3^- можна розглядати як слабкі вторинні окислювачі. 2. Реакція ClO_2 з (наприклад, фенольними сполуками) призводить до утворення ФАС у формі HOCl [18, 94, 95, 101]. 3. HOCl дисоціює на OCl^- ($pK_a = 7,54$), який майже не реагує [7]. 4. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Cl_2 присутній лише при $\text{pH} < 4$, тому не має значення для типових умов очищення води [7]. 5. $2\text{HOCl} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{O}$. Рівновага значною мірою знаходиться на стороні реагенту ($K_{\text{Cl}_2\text{O}} = 8,7 \times 10^{-3}$) [7]. 6. ФАС реагує з (переважно первинними) амінами з утворенням хлораміну [7, 67, 68, 74]. 7. ФАС реагує з йодидом ($k(\text{HOCl} + \text{I}^-) = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при $\text{pH} 7$) і утворює HOI [7]. 8. HOI далі окислюється або розкладається з утворенням IO_3^- та/або I^- [55]. 9. Реакція ФАС з O_2^- , індукована реакцією гідрокінон- HOCl [65]. 10. ФАС реагує з Br^- ($k(\text{HOCl} + \text{Br}^-) = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при $\text{pH} 7$) і утворює NOBr [7]. 11. NOBr дисоціює на OBr^- ($pK_a \approx 8,7$) [28]. 12. NOBr реагує з амінами та утворює бромовані аміни (наприклад, $k(\text{NOBr} + \text{NH}_3) \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при $\text{pH} 7$) [28]. 13. $2\text{NOBr} \leftrightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. $K_{\text{Br}_2\text{O}} = 6,31 \text{ M}^{-1}$ [28]. 14. Реакція O_3 з різною кількістю функціональних груп утворює $\bullet\text{OH}$ (наприклад, фенольні фрагменти та аміни) [6, 118, 134]. 15. $\text{O}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$ $k = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [133] 16.) $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \leftrightarrow \text{O}_2^- + \bullet\text{OH}$ $k = 5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [19, 133]. 17. $\text{O}_3 + \text{O}_2^- \leftrightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$ $k = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [19, 133]. 18. $\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$ [133]. 19. $\text{O}_3 + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{OBr}^-$ $k = 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19] 20. $\text{O}_3 + \text{OBr}^- \leftrightarrow \text{BrO}_2^-$ $k = 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19] 21. $\text{O}_3 + \text{BrO}_2^- \leftrightarrow \text{BrO}_3^-$ $k > 10^5$ [19] 22. $\text{NOBr} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{Br}^-$ $k = 1,03 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (На основі $K = 1,5 \times 10^5$ $k^{-1} = 1,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) [28] 23. Реакція O_3 з органічними молекулами призводить до утворення вуглецецентрованих радикалів. Ці радикали можуть реагувати з O_2 з утворенням пероксильних

радикалів: $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $k = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [6]. 24. $\cdot\text{OH}$ також може утворювати пероксильні радикали в присутності кисню [6]. 25. $\cdot\text{OH}$ реагує з Br^- при швидкості реакції, контрольованій дифузією ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), що утворює реакційноздатні форми бромиду і, зрештою, HOBr [25]. 26. $O_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + O_2$ $k = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [19].

Було б дуже корисно збільшити наявні дані про швидкості інактивації в молярному масштабі, що дозволить порівнювати різні окислювачі, а також допоможе покращити розуміння механізмів дезінфекції. Крім того, це дозволить передбачити дезінфекцію патогенів на основі впливу окислювачів і, таким чином, може допомогти покращити процеси дезінфекції води (наприклад, шляхом більш точного дозування окислювача).

Крім того, було б дуже корисно дослідити точний механізм реакції різних окислювачів на ДНК. Детально описано механізм реакції ФАС з різними ампліконами. Однак доступних даних щодо інших окислювачів поки що немає. Таким чином, додаткові дані були б дуже корисні для розуміння того, який окислювач (первинний чи вторинний) відповідає за яку частину деградації чи інактивації геному.

Необхідно далі дослідити, які вторинні окислювачі в яких реакціях утворюються, і визначити виходи, наприклад, утворення ФАС під час реакції ClO_2 з різними функціональними групами амінокислот. Це можна зробити шляхом порівняння інактивації мутованих штамів тих самих бактерій. Мутації мають бути такими, щоб результати розкривали розуміння внутрішнього утворення та участі вторинних окислювачів (наприклад, відсутність специфічних захисних білків). Крім того, вторинні окислювачі можуть утворювати додаткові окислювачі, які можна назвати третинними окислювачами. Цей ланцюжок

різних реактивних сполук створює дуже складну систему, але також відкриває велике поле для досліджень. Подальші ефекти *in vivo* також повинні бути досліджені. Наприклад, суперскручування/згортання розширює вплив на інактивацію ARG різними окислювачами або доступність ARG до хімічної інактивації щодо розташування в геномі.

Лише якщо механізми інактивації повністю виявлені та зрозумілі, застосування окислювача можна оптимізувати для досягнення ефективної інактивації ARG.

Література

1. Jütte M. et al. 2023. Bacterial inactivation processes in water disinfection - mechanistic aspects of primary and secondary oxidants - a critical review. In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
2. Jutte M. et al. 2023. Bacterial inactivation processes in water disinfection - mechanistic aspects of primary and secondary oxidants - A critical review. *Water Res.* 231:119626. doi: 10.1016/j.watres.2023.119626.
3. von Gunten, U., Hoigne, J., 1994. Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1234-1242. <https://doi.org/10.1021/es00056a009>
4. Panasenko, O.M., Briviba, K., Klotz, L.O., Sies, H.,

1997. Oxidative modification and nitration of human low-density lipoproteins by the reaction of hypochlorous acid with nitrite. *Arch. Biochem. Biophys.* 343, 254-259. <https://doi.org/10.1006/abbi.1997.0171>
5. Hoigne, J., Bader, H., 1994. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water-I. Rate constants for inorganic and organic compounds. *Water Res.* 28, 45-55. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90118-X)
 6. von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>
 7. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* 42, 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
 8. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczek-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38, 547-558. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.034>
 9. Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H., 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Res.* 38, 1502-1513. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.014>
 10. Hunt, N.K., Marinas, B.J., 1997. Kinetics of Escherichia coli inactivation with ozone. *Water Res.* 31, 1355-1362. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00394-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00394-6)
 11. Jamil, A., Farooq, S., Hashmi, I., 2017. Ozone Disinfection Efficiency for Indicator Microorganisms at Different pH Values and Temperatures. *Ozone Sci. Eng.* 39, 407-416.

- <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1322489>.
12. Jensen, J.N., 2010. Disinfection Model Based on Excess Inactivation Sites: Implications for Linear Disinfection Curves and the Chick-Watson Dilution Coefficient. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8162-8168. <https://doi.org/10.1021/es101818z>
 13. Gyurek, L.L., Finch, G.R., 1998. Modeling Water Treatment Chemical Disinfection Kinetics. *J. Environ. Eng.* 124, 783-793. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:9\(783\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:9(783))
 14. Mwatondo, M.H., Silverman, A.I., 2021. *Escherichia coli* and *Enterococcus* spp. Indigenous to Wastewater Have Slower Free Chlorine Disinfection Rates than Their Laboratory-Cultured Counterparts. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8, 1091-1097. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00732>
 15. Lee, Y., von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Res.* 44, 555-566. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.045>
 16. Dodd, M.C., 2012. Potential impacts of disinfection processes on elimination and deactivation of antibiotic resistance genes during water and wastewater treatment. *J. Environ. Monit.* 14, 1754-1771. <https://doi.org/10.1039/c2em00006g>
 17. Abdighahroudi M.S. et al. 2021. Mechanisms and byproduct formation in the application of chlorine dioxide. *Comprehensive Analytical Chemistry*. pp. 51-

83. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.01.003>
18. Hupperich K. et al. 2020. Reaction of chlorine dioxide with organic matter - formation of inorganic products. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6, 2597-2606. <https://doi.org/10.1039/D0EW00408A>
19. Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1027-1284. <https://doi.org/10.1063/L555808>
20. Padan, E., Zilberstein, D., Schuldiner, S., 1981. pH homeostasis in bacteria. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Biomembr.* 650, 151-166. [https://doi.org/10.1016/0304-4157\(81\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0304-4157(81)90004-6)
21. Porcelli, A.M. et al. 2005. pH difference across the outer mitochondrial membrane measured with a green fluorescent protein mutant. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 326, 799-804. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2004.11.105>
22. Zilberstein, D., Agmon, V., Schuldiner, S., Padan, E., 1984. Escherichia coli intracellular pH, membrane potential, and cell growth. *J. Bacteriol.* 158, 246-252. <https://doi.org/10.1128/jb.158.L246-252.1984>
23. Cho, M. et al. 2010. Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. *Water Res.* 44, 3410-3418.
24. Yoon, Y. et al. 2017. Inactivation efficiency of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during water treatment with chlorine, UV, and UV/H₂O₂. *Water Res.* 123, 783-793. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.056>
25. Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for

- reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\bullet OH/- O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886. <https://doi.org/10.1063/L555805>
26. Hoigne, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 173-183. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90098-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90098-2)
 27. Hoigne, J., Bader, H., Haag, W.R., Staehelin, J., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 185-194. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9)
 28. Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G., von Gunten, U., 2014. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - A critical review. *Water Res.* 48, 15-42. <https://doi.org/10.1016/Zj.watres.2013.08.030>
 29. Sharma, V.K., Sohn, M., 2012. Reactivity of chlorine dioxide with amino acids, peptides, and proteins. *Environ. Chem. Lett.* 10, 255-264. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0355-5>
 30. He, H. et al. 2019. Degradation and Deactivation of Bacterial Antibiotic Resistance Genes during Exposure to Free Chlorine, Monochloramine, Chlorine Dioxide, Ozone, Ultraviolet Light, and Hydroxyl Radical. *Environ. Sci. Technol.* 53, 2013-2026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04393>
 31. Suquet, C., Warren, J.J., Seth, N., Hurst, J.K., 2010. Comparative study of HOCl-inflicted damage to

- bacterial DNA ex vivo and within cells. *Arch. Biochem. Biophys.* 493, 135-142.
<https://doi.org/10.1016/Zj.abb.2009.10.006>
32. von Sonntag, C., 2006. Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair, Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair. <https://doi.org/10.1007/3-540-30592-0>
33. Ishizaki, K., Sawadaishi, K., Miura, K., Shinriki, N., 1987. Effect of ozone on plasmid DNA of *Escherichia coli* in situ. *Water Res.* 21, 823-827. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90158-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90158-8)
34. Sawadaishi, K. et al. 1985. Ozonolysis of supercoiled pBR322 DNA resulting in strand scission to open circular DNA. *Nucleic Acids Res.* 13, 7183-7194. <https://doi.org/10.1093/nar/13.20.7183>
35. Choi, Y., He, H., Dodd, M.C., Lee, Y., 2021. Degradation Kinetics of Antibiotic Resistance Gene *mecA* of Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) during Water Disinfection with Chlorine, Ozone, and Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol.* 55, 2541-2552. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05274>
36. Yoon, Y., He, H., Dodd, M.C., Lee, Y., 2021. Degradation and deactivation of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during exposure to ozone and chlorine. *Water Res.* 202. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117408>
37. Nihemaiti, M. et al. 2020. Degradation and deactivation of a plasmid-encoded extracellular antibiotic resistance gene during separate and combined exposures to UV254 and radicals. *Water Res.* 182. <https://doi.org/10.1016/Zj.watres.2020.115921>
38. Friedberg, E.C. et al. 2005. DNA Repair and

- Mutagenesis. ASM Press, Washington, DC, USA.
<https://doi.org/10.1128/9781555816704>
39. De Beer, D., Srinivasan, R., Stewart, P.S., 1994. Direct measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4339-4344. <https://doi.org/10.1128/aem.60.12.4339-4344.1994>
 40. Engelbrecht, R.S., Weber, M.J., Salter, B.L., Schmidt, C.A., 1980. Comparative inactivation of viruses by chlorine. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 249-256. <https://doi.org/10.1128/aem.40.2.249-256.1980>
 41. Floyd, R., Sharp, D.G., Johnson, J.D., 1979. Inactivation by Chlorine of Single Poliovirus Particles in Water. *Environ. Sci. Technol.* 13, 438-442. <https://doi.org/10.1021/es60152a005>
 42. Le Dantec, C. et al. 2002. Chlorine disinfection of atypical mycobacteria isolated from a water distribution system. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 1025-1032. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.3.1025-1032.2002>
 43. Nakagawara, S. et al. 1998. Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of the Aqueous Chlorine Solution. *Anal. Sci.* 14, 691-698. <https://doi.org/10.2116/analsci.14.691>
 44. Nuanualsuwan, S., Cliver, D.O., 2003. Capsid functions of inactivated human picornaviruses and feline calicivirus. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 350-357. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.L350-357.2003>
 45. Venkobachar, C., Iyengar, L., Prabhakara Rao, A.V.S., 1977. Mechanism of disinfection: Effect of chlorine on cell membrane functions. *Water Res.* 11, 727-729. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(77\)90114-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(77)90114-2)
 46. Berliner, J.F.T., 1931. The chemistry of Chloramines.

- Am. Water Work. Assoc. 23, 1320-1333.
47. Vikesland, P.J., Ozekin, K., Valentine, R.L., 1998. Effect of natural organic matter on monochloramine decomposition: Pathway elucidation through the use of mass and redox balances. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1409-1416. <https://doi.org/10.1021/es970589a>
 48. Gallard, H., von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Res.* 36, 65-74. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00187-7)
 49. Lu, J., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z., 2009. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *J. Hazard. Mater.* 162, 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.058>
 50. Richardson, S.D. et al. 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 636, 178242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
 51. Zhang, Y. et al. 2015. Effects of ozone on the cytomembrane and ultrastructure of *Pseudomonas aeruginosa*. *Food Sci. Biotechnol.* 24, 987-993. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0126-8>
 52. Farkas, L., Lewin, M., Bloch, R., 1949. The Reaction between Hypochlorite and Bromides. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1988-1991. <https://doi.org/10.1021/ja01174a025>
 53. Fayyad, M.K., Al-Sheikh, A.M., 2001. Determination of A-chloramines in As-Samra chlorinated wastewater and their effect on the disinfection process. *Water Res.* 35,

- 1304-1310. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00393-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00393-6)
54. Gruchlik, Y. et al. 2014. Impact of bromide and iodine during drinking disinfection and potential treatment processes for their removal or mitigation. A study to evaluate distributed water from two Western Australian drinking water sources. *Water* 41, 38-43.
55. Li, J. et al. 2020. Oxidation of iodide and hypiodous acid by non-chlorinated water treatment oxidants and formation of iodinated organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123822>
56. Magazinovic, R.S., Nicholson, B.C., Mulcahy, D.E., Davey, D.E., 2004. Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 57, 329-335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.056>
57. Criquet, J., Allard, S., 2021. Influence of bromide and iodide on the formation of disinfection byproducts in drinking water treatment. *Compr. Anal. Chem.* 92, 113-134. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.01.004>
58. Dong, S., Masalha, N., Plewa, M.J., Nguyen, T.H., 2017. Toxicity of Wastewater with Elevated Bromide and Iodide after Chlorination, Chloramination, or Ozonation Disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 51, 9297-9304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02345>
59. Bichsel, Y., von Gunten, U., 1999. Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4040-4045. <https://doi.org/10.1021/es990336c>

60. Wojtowicz, J.A., 2004. Sanitizer and oxidizer product information summaries. *J. Swim. Pool Spa Ind.* 5, 20-38.
61. Daiber, E.J. et al., 2016. Progressive Increase in Disinfection Byproducts and Mutagenicity from Source to Tap to Swimming Pool and Spa Water: Impact of Human Inputs. *Environ. Sci. Technol.* 50, 66526662. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00808>
62. Haag, W.R., Holgne, J., 1983. Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Environ. Sci. Technol.* 17, 261-267. <https://doi.org/10.1021/es00111a004>
63. Judd, S.J., Jeffrey, J.A., 1995. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Res.* 29,1203-1206. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00230-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00230-5)
64. Wirzberger, V. et al. 2021. Matrix composition during ozonation of A-containing substances may influence the acute toxicity towards *Daphnia magna*. *Sci. Total Environ.* 765, 142727. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142727>.
65. Rodriguez, E.M., von Gunten, U., 2020. Generation of hydroxyl radical during chlorination of hydroxyphenols and natural organic matter extracts. *Water Res.* 177. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115691>
66. Pattison, D.I., Hawkins, C.L., Davies, M.J., 2003. Hypochlorous acid-mediated oxidation of lipid components and antioxidants present in low-density lipoproteins: Absolute rate constants, product analysis, and computational modeling. *Chem. Res. Toxicol.* 16, 439-449. <https://doi.org/10.1021/tx025670s>
67. Hawkins, C.L., Davies, M.J., 1998a. Hypochlorite-

- induced damage to proteins: Formation of nitrogen-centred radicals from lysine residues and their role in protein fragmentation. *Biochem. J.* 332, 617-625. <https://doi.org/10.1042/bj3320617>
68. Hazell, L.J., Stocker, R., 1993. Oxidation of low-density lipoprotein with hypochlorite causes transformation of the lipoprotein into a high-uptake form for macrophages. *Biochem. J.* 290, 165-172. <https://doi.org/10.1042/bj2900165>
69. How, Z.T., Linge, K.L., Busetti, F., Joll, C.A., 2017. Chlorination of Amino Acids: Reaction Pathways and Reaction Rates. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4870-4876. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04440>
70. Hureiki, L., Croue, J.P., Legube, B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Res.* 28, 2521-2531. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90070-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90070-1)
71. Na, C., Olson, T.M., 2007. Relative reactivity of amino acids with chlorine in mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3220-3225. <https://doi.org/10.1021/es061999e>
72. Tan, H., Wheeler, W.B., Wei, C. i., 1987b. Reaction of chlorine dioxide with amino acids and peptides: Kinetics and mutagenicity studies. *Mutat. Res. Toxicol.* 188, 259-266. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0165-1218(87)90002-4)
73. Winterbourn, C.C., 1985. Comparative reactivities of various biological compounds with myeloperoxidase-hydrogen peroxide-chloride, and similarity of oxidant to hypochlorite. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* 840, 204-210. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(85\)90120-5](https://doi.org/10.1016/0304-4165(85)90120-5)
74. Vissers, M.C.M., Winterbourn, C.C., 1991. Oxidative damage to fibronectin. I. The effects of the neutrophil

- myeloperoxidase system and HOCl. Arch. Biochem. Biophys. 285, 53-59. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(91\)90327-F](https://doi.org/10.1016/0003-9861(91)90327-F)
75. Fu, X., Mueller, D.M., Heinecke, J.W., 2002. Generation of intramolecular and intermolecular sulfenamides, sulfinamides, and sulfonamides by hypochlorous acid: A potential pathway for oxidative cross-linking of low-density lipoprotein by myeloperoxidase. Biochemistry 41, 1293-1301. <https://doi.org/10.1021/bi015777z>
76. Tan, H. et al. 1987a. A Kinetic Study of the Reaction of Aqueous Chlorine and Chlorine Dioxide with Amino Acids, Peptides and Proteins. J. Food Sci. 52, 1706-1711. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1987.tb05910.x>
77. Jensen, J.S., Lam, Y.F., Helz, G.R., 1999. Role of amide nitrogen in water chlorination: Proton NMR evidence. Environ. Sci. Technol. 33, 3568-3573. <https://doi.org/10.1021/es980878e>
78. Arnhold, J., Hammerschmidt, S., Arnold, K., 1991. Role of functional groups of human plasma and luminol in scavenging of NaOCl and neutrophil-derived hypochlorous acid. BBA - Mol. Basis Dis. 1097, 145-151. [https://doi.org/10.1016/0925-4439\(91\)90099-U](https://doi.org/10.1016/0925-4439(91)90099-U)
79. Ulmschneider, M.B., Sansom, M.S.P., 2001. Amino acid distributions in integral membrane protein structures. Biochim. Biophys. Acta - Biomembr. 1512, 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0005-2736\(01\)00299-1](https://doi.org/10.1016/S0005-2736(01)00299-1)
80. Hawkins, C.L., Davies, M.J., 1998b. Reaction of HOCl with amino acids and peptides: EPR evidence for rapid rearrangement and fragmentation reactions of nitrogen-centred radicals. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1937-1945. <https://doi.org/10.1039/a802949k>
81. Hawkins, C.L., Davies, M.J., 1999. Hypochlorite-

- induced oxidation of proteins in plasma: formation of chloramines and nitrogen-centred radicals and their role in protein fragmentation. *Biochem. J.* 340, 539. <https://doi.org/10.1042/0264-6021:3400539>
82. Guo, M.T., Yuan, Q. Bin, Yang, J., 2015. Distinguishing effects of ultraviolet exposure and chlorination on the horizontal transfer of antibiotic resistance genes in municipal wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5771-5778. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00644>
83. Jin, M. et al. 2020. Chlorine disinfection promotes the exchange of antibiotic resistance genes across bacterial genera by natural transformation. *ISME J.* 14, 1847-1856. <https://doi.org/10.1038/s41396-020-0656-9>
84. Szczuka, A. et al. 2022. Chloride Enhances DNA Reactivity with Chlorine under Conditions Relevant to Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 13347-13356. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c03267>
85. Rook, J.J., 1976. Haloforms in drinking water. *Am. Water Work. Assoc.* 68, 168-172. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1976.tb02376.x>
86. Pan, S. et al. 2014. Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. *J. Hazard. Mater.* 280, 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.080>
87. Wang, G.S., Deng, Y.C., Lin, T.F., 2007. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Sci. Total Environ.* 387, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.029>
88. Zhang, X., Echigo, S., Minear, R.A., Plewa, M.J., 2000. Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. *ACS Symp. Ser.*

- 761, 299-314. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0761.ch019>
89. Junli, H. et al. 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Res.* 31, 607-613. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00275-8)
90. Huber, M.M., Korhonen, S., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res.* 39, 3607-3617. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.040>
91. Rosenblatt, D.H. et al. 1967. Oxidations of Amines. II. Substituent Effects in Chlorine Dioxide Oxidations. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1158-1163. <https://doi.org/10.1021/ja00981a022>
92. Wang, P., He, Y.L., Huang, C.H., 2010. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation. *Water Res.* 44, 5989-5998. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.053>
93. Lee, Y., von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Res.* 44, 555-566. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.045>
94. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., Von Gunten, U., 2018. In Situ Formation of Free Chlorine during ClO₂ Treatment: Implications on the Formation of Disinfection Byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13421-13429. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04415>
95. Terhalle, J. et al. 2018. Chlorine Dioxide—Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as

- a Secondary Oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52,9964-9971. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01099>
96. Al-Otoum, F. et al. 2016. Disinfection byproducts of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere* 164, 649-656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.008>
97. Hua, G., Reckhow, D.A., 2013. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs. *Water Res.* 47, 4322-4330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.057>
98. Ridenour, G.M., Ingols, R.S., 1947. Bactericidal Properties of Chlorine Dioxide. *Am. Water Work. Assoc.* 39, 561-567.
99. Ofori, I., Maddila, S., Lin, J., Jonnalagadda, S.B., 2017. Chlorine dioxide oxidation of Escherichia coli in water- A study of the disinfection kinetics and mechanism. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 52, 598-606. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1293993>
100. Roller, S.D., Olivieri, V.P., Kawata, K., 1980. Mode of bacterial inactivation by chlorine dioxide. *Water Res.* 14, 635-641. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90121-9)
101. Jutte, M. et al.2022. Novel insights into chlorine dioxide based disinfection mechanisms - investigation of the reaction with amino acids. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 8, 630-639. <https://doi.org/10.1039/D1EW00812A>
102. Ison, A., Odeh, I.N., Margerum, D.W., 2006. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione. *Inorg.*

- Chem. 45, 8768-8775. <https://doi.org/10.1021/ic0609554>
103. Ogata, N., 2007. Denaturation of protein by chlorine dioxide: Oxidative modification of tryptophan and tyrosine residues. *Biochemistry* 46, 4898-4911. <https://doi.org/10.1021/bi061827u>
104. Ooi, B.G., Branning, S.A., 2017. Correlation of Conformational Changes and Protein Degradation with Loss of Lysozyme Activity Due to Chlorine Dioxide Treatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 182, 782-791. <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2361-8>
105. Napolitano, M.J., Green, B.J., Nicoson, J.S., Margerum, D.W., 2005. Chlorine dioxide oxidations of tyrosine, A-acetyltyrosine, and dopa. *Chem. Res. Toxicol.* 18, 501-508. <https://doi.org/10.1021/tx049697i>
106. Stewart, D.J., Napolitano, M.J., Bakmutova-Albert, E. V., Margerum, D.W., 2008. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan. *Inorg. Chem.* 47, 1639-1647. <https://doi.org/10.1021/ic701761p>
107. Noss, C.I., Hauchman, F.S., Olivieri, V.P., 1986. Chlorine dioxide reactivity with proteins. *Water Res.* 20, 351-356. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90083-7)
108. Zhao, X., Lan, W., Yang, X., Xie, J., 2022. Inactivation effect and protective barriers damage caused to *Shewanella putrefaciens* by stable chlorine dioxide combined with slightly acidic electrolyzed water. *J. Food Process. Preserv.* 46, 1-10. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16775>
109. Van Wijk, D.J., Kroon, S.G.M., Gartner-Arends, I.C.M., 1998. Toxicity of chlorate and chlorite to selected species of algae, bacteria, and fungi.

- Ecotoxicol. Environ. Saf. 40, 206-211.
<https://doi.org/10.1006/eesa.1998.1685>
110. Gordon, G., Slootmaekers, B., Tachiyashiki, S., Wood, D.W., 1990. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. J. / Am. Water Work. Assoc. 82, 160-165.
<https://doi.org/10.1002/Zj.1551-8833.1990.tb06947.x>
111. Katz, A., Narkis, N., 2001. Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts. Water Res. 35, 101-108. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00250-5)
112. Glaze, W.H. et al. 1990. Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply. J. / Am. Water Work. Assoc. 82, 79-84.
<https://doi.org/10.10027j.1551-8833.1990.tb06967.x>
113. Morrison, C.M. et al. 2022. Ozone disinfection of waterborne pathogens and their surrogates: A critical review. Water Res. 214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118206>
114. von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Res. 37, 1469-1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
115. Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. Eng. 9, 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
116. Lawrence, J., Cappelli, F.P., 1977. Ozone in drinking water treatment: A review. Sci. Total Environ.

- 7, 99-108. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(77\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(77)90001-8)
117. von Gunten, U., 2018. Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? *Environ. Sci. Technol.* 52, 5062-5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>
118. von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443-1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)
119. Jung, Y., Hong, E., Kwon, M., Kang, J.W., 2017. A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃ dose, salinity, pH, and temperature. *Chem. Eng. J.* 312, 30-38. <https://doi.org/10.1016/Zj.cej.2016.11.113>
120. Levanov, A. V., Isaikina, O.Y., Gasanova, R.B., Lunin, V. V., 2018. Solubility of Ozone and Kinetics of Its Decomposition in Aqueous Chloride Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 14355-14364. <https://doi.org/10.1021/Zacs.iecr.8b03371>
121. Cho, M., Chung, H., Yoon, J., 2003. Disinfection of water containing natural organic matter by using ozone-initiated radical reactions. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2284-2291. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2284-2291.2003>
122. Hunt, N.K., Marinas, B.J., 1999. Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: Chemical and inactivation kinetics. *Water Res.* 33, 2633-2641. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00115-3)
123. Hao, J. et al. 2012. Roles of hydroxyl radicals in electrolyzed oxidizing water (EOW) for the inactivation of *Escherichia coli*. *Int. J. Food Microbiol.* 155, 99-104.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.12.031>
124. Christensen, E., Giese, A.C., 1954. Changes in absorption spectra of nucleic acids and their derivatives following exposure to ozone and ultraviolet radiations. *Arch. Biochem. Biophys.* 51, 208-216. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(54\)90468-3](https://doi.org/10.1016/0003-9861(54)90468-3)
125. Girgin Ersoy, Z., Barisci, S., Dinc, O., 2019. Mechanisms of the Escherichia coli and Enterococcus faecalis inactivation by ozone. *LWT* 100, 306-313. [https://doi.org/10.1016Zj.lwt.2018.10.095](https://doi.org/10.1016/Zj.lwt.2018.10.095)
126. Mcnair Scott, D.B., Leshner, E.C., 1963. Effect of Ozone on Survival and Permeability of Escherichia Coli. *J. Bacteriol.* 85, 567-576. <https://doi.org/10.1128/jb.85.3.567-576.1963>
127. Pryor, W.A., Das, B., Church, D.F., 1991. The Ozonation of Unsaturated Fatty Acids: Aldehydes and Hydrogen Peroxide as Products and Possible Mediators of Ozone Toxicity. *Chem. Res. Toxicol.* 4, 341-348. <https://doi.org/10.1021/tx00021a014>
128. Sharma, V.K., Graham, N.J.D., 2010. Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins by Ozone: A Review. *Ozone Sci. Eng.* 32, 81-90. <https://doi.org/10.1080/01919510903510507>
129. Cataldo, F., 2006. Ozone degradation of biological macromolecules: Proteins, hemoglobin, RNA, and DNA. *Ozone Sci. Eng.* 28, 317-328. <https://doi.org/10.1080/01919510600900290>
130. Pattison, D.I., Davies, M.J., 2004. Kinetic Analysis of the Reactions of Hypobromous Acid with Protein Components: Implications for Cellular Damage and Use of 3-Bromotyrosine as a Marker of Oxidative Stress. *Biochemistry* 43, 4799-4809.

- <https://doi.org/10.1021/bi035946a>
131. Szatmari, D. et al. 2020. Intracellular ion concentrations and cation-dependent remodelling of bacterial MreB assemblies. *Sci. Rep.* 10, 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68960-w>
 132. Grguric, G., Trefry, J.H., Keaffaber, J.J., 1994. Ozonation products of bromine and chlorine in seawater aquaria. *Water Res.* 28, 1087-1094. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90194-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90194-5)
 133. Fischbacher, A., Loppenberg, K., Von Sonntag, C., Schmidt, T.C., 2015. A New Reaction Pathway for Bromite to Bromate in the Ozonation of Bromide. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1171411720. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02634>
 134. Nothe, T., Fahlenkamp, H., von Sonntag, C., 2009. Ozonation of wastewater: Rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5990-5995. <https://doi.org/10.1021/es900825f>
 135. Czekalski, N. et al. 2016. Inactivation of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes by Ozone: From Laboratory Experiments to Full-Scale Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11862-11871. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02640>
 136. Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Nawrocki, J., 2008. A-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Res.* 42, 863-870. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.032>
 137. Forman, H.J., Zhang, H., Rinna, A., 2009. Glutathione: Overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis. *Mol. Aspects Med.* 30,

- 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2008.08.006>
138. Carmel-Harel, O., Storz, G., 2000. Roles of the Glutathione- and Thioredoxin-Dependent Reduction Systems in the Escherichia Coli and Saccharomyces Cerevisiae Responses to Oxidative Stress. *Annu. Rev. Microbiol.* 54, 439-461. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.54.L439>
139. Bennett, B.D. et al. 2009. Absolute metabolite concentrations and implied enzyme active site occupancy in Escherichia coli. *Nat. Chem. Biol.* 5, 593-599. <https://doi.org/10.1038/nchembio.186>
140. Ge, Y. et al. 2020. Exploration of reaction rates of chlorine dioxide with tryptophan residue in oligopeptides and proteins. *J. Environ. Sci. (China)* 93, 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.059>
141. Zhang, M. et al. 2019. Degradation of extracellular genomic, plasmid DNA and specific antibiotic resistance genes by chlorination. *Front. Environ. Sci. Eng.* 13. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1124-5>

РОЗДІЛ 16

НОВІ ІДЕЇ В МЕХАНІЗМІ ДЕЗІНФЕКЦІЇ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ - ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ З АМІНОКИСЛОТАМИ

У роботах [1,2] досліджено реакції N-ацетил-L-тирозину (NAL-тирозин) і N-ацетил-L-триптофану (NAL-триптофан) з ClO_2 і FAC. NAL-тирозин і NAL-триптофан є прикладами реакційноздатних амінокислот, що входять до складу пептидів і білків мікробної мембрани, які можуть реагувати з цими окиснювачами під час дезінфекції води. рН-залежна кінетика реакції показала наступний порядок при рН 7: NAL-тирозин + ClO_2 ($k = 3,16 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) > NAL-триптофан + ClO_2 ($k = 1,81 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) > NAL-триптофан + FAC ($k = 7,31 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) >>> NAL-тирозин + FAC ($k = 22,6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Крім того, це дослідження показало, що в реакціях NAL-тирозину та NAL-триптофану з ClO_2 може утворюватися вільний доступний хлор (FAC): NAL-тирозин (50 % на спожитий ClO_2) і NAL-триптофан (36 % на спожитий ClO_2). Ці результати відповідають фенолу та індолу, які є реакційноздатними частинами NAL-тирозину (фенольна частина) і NAL-триптофану (індольна частина). На підставі отриманих результатів можна припустити, що в дезінфекції на основі ClO_2 FAC може бути важливим вторинним окиснювачем, який суттєво сприяє інактивації патогенів шляхом реакції з іншими компонентами клітин.

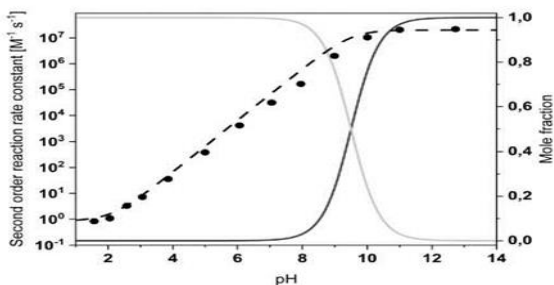
Конспективний виклад цих результатів представлено нижче.

16.1 Кінетика реакції

Рис. 16.1 візуалізує рН-залежну кінетику реакції

NAL-тирози́ну та NAL-трипто́фану з ClO_2 .

A



B

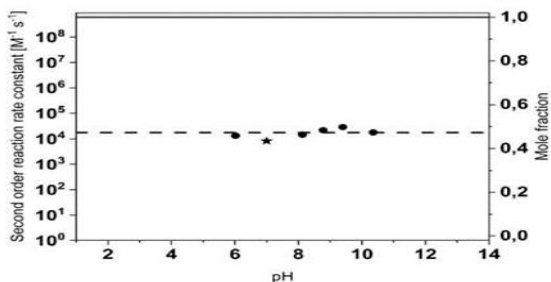


Рис. 16.1. рН-залежна кінетика реакції NAL-тирози́ну (A) і NAL-трипто́фану (B) з ClO_2 . Умови експерименту: 100 мкМ NAL-амінокислоти, 100 мкМ конкурента, 5 мМ фосфатного буфера та 10 мМ гліцину. А: Біра та чорна лінії представляють вид NAL-тирози́ну ($pK_a = 10,22$) [4]: протоновану та депротоновану фенольну частину відповідно. Чорні крапки показують визначені константи швидкості реакції другого порядку, а пунктирна лінія — кінетичну модель. В: NAL-трипто́фан не має центру дисоціації, тому чорна лінія представляє нейтральний вид, який є постійним у всьому діапазоні рН. Чорні точки представляють вимірюні швидкості реакції другого порядку, виміряні з використанням індолу як конкурента, зірочка представляє швидкість реакції другого порядку, виміряну з фенолом як конкурентом. Вимірювання проводили в трьох повторностях, відносно стандартне відхилення становило $<7\%$.

NAL-тирозин демонструє подібну кореляцію реакційної здатності до ClO_2 , як і фенол [3]. Депротоновані сполуки реагують на кілька порядків швидше, ніж протоновані.

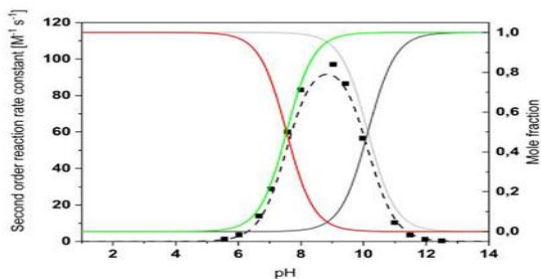
Це спостереження відповідає швидкості реакції інших фенольних сполук і може бути пояснено сильним активуючим ефектом депротонованої гідроксильної групи, яка сприяє електрофільній атаці ClO_2 . NAL-триптофан не має центру дисоціації і, отже, не демонструє рН-залежної кінетики реакції на ClO_2 . Реакційна здатність має такий самий порядок величини, як і індол [3], тобто реакційноздатною частиною триптофану є частина індолу.

На рис. 16.2 показано реакційну здатність обох амінокислот з HOCl . У цьому випадку дисоціація HOCl ($pK_a = 7,54$ [5]) до OCl^- при $\text{pH} > 7$ спричиняє зниження реакційної здатності. Це можна пояснити низькою кінетикою реакції OCl^- , яка є на кілька порядків повільнішою. Звертає увагу, що в попередніх дослідженнях кінетикою реакції OCl^- навіть нехтували [5]. Оскільки індолева частина NAL-триптофану не дисоціює при низькому рН, реакційна здатність є постійною при низькому рН. При високих значеннях рН домінує нереактивний OCl^- ; отже, загальна реактивність стає повільнішою. Частка реакційноздатних видів феноляту NAL-тироzinу, однак, збільшується з рН. Таким чином, реакційна здатність має максимум при середніх значеннях pK_a NAL-тироzinу та HOCl . При значеннях $\text{pH} < 6$ переважають нейтральні фенольні сполуки, які майже не реагують з HOCl .

Аналіз видоспецифічної кінетики реакції досліджуваних сполук, а також k_{app} при $\text{pH} 7$ показав наступне. Хоча видоспецифічна швидкість реакції для ClO_2 NAL-тироzinу та NAL-триптофану відрізнялась на кілька

порядків, швидкість їх реакції при рН 7 знаходилась в тому ж порядку величини.

A



B

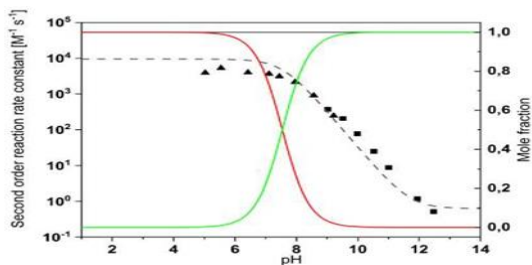


Рис. 16.2 рН-залежна швидкість реакції (А) NAL-тирози́ну та (В) NAL-триптофану з HOCl. Умови експерименту: 100 мкМ NAL-амінокислоти, 100 мкМ конкурентів і 5 мМ фосфатного буфера. (А): Чорна та сіра лінії представляють вид NAL-тирози́ну ($pK_a = 10,22$) [4]: протоновану та депротоновану фенольну частину відповідно. Червона та зелена лінії представляють специфікацію HOCl (червоний = HOCl; зелений = OCl⁻). Чорні квадрати — виміряні константи швидкості реакції другого порядку, а пунктирна лінія — кінетична модель. (В): NAL-триптофан не дисоціює, тому чорна лінія представляє нейтральний вид, який є постійним у всьому діапазоні рН. Червона та зелена лінії представляють специфікацію HOCl (червоний = HOCl; зелений = OCl⁻). Чорні трикутники

представляють константи швидкості реакції другого порядку, виміряні кінетикою реакції з використанням SMX (Sulfamethoxazole) як конкурента, а чорні квадрати представляють константи швидкості реакції другого порядку, виміряні з фенолом як конкурентом.

Це також можна пояснити специфікацією сполук. Оскільки реактивність NAL-триптофану залишається постійною в досліджуваному діапазоні рН, реактивність NAL-тирозину має пікову форму. При рН 7 обидві розраховані функції перетинаються. Тому можна припустити, що ClO_2 буде реагувати з обома амінокислотами в ендоплазмі однаково.

Стехіометрія обох амінокислот щодо ClO_2 показує, що 2 еквіваленти ClO_2 споживаються на еквівалент розщепленої амінокислоти. NAL-триптофан реагує з HOCl у стехіометрії майже 1:1. Спостережувана стехіометрія NAL-тирозину з HOCl не має лінійної тенденції. Деградацію можна краще описати експоненціальним графіком (рис. 16.3).

Причиною цього спостереження може бути те, що утворені продукти перетворення (імовірно хлорований NAL-тирозин) можуть реагувати з HOCl навіть швидше, ніж сам NAL-тирозин, і таким чином конкурувати за реакцію HOCl . Це явище можна пояснити на прикладі фенолу. 2-хлорфенол є можливим продуктом реакції фенолу та HOCl . Швидкість реакції депротонованого феноляту відрізняється на 1 порядок величини (k (фенолят + HOCl) = $2,19 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ і k (2-хлорфенолят + HOCl) = $2,42 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5]. Таким чином, можна припустити, що кінетика реакції 2-хлорфеноляту при рН 7 повинна бути повільнішою і, отже, не впливати на спостережувану стехіометрію. Однак хлорування також знижує pK_a фенолу з 9,99 до 8,56 [5]. Це

призводить до більшої частки високореакційноздатних фенолятів при рН 7 порівняно з фенолом і, врешті-решт, призводить до вищої видимої швидкості реакції при рН 7 (k_{app} (фенол + HOCl) = $18 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 і k_{app} (2-хлорфенол + HOCl) = $50 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7) [5]. Цю концепцію тепер можна перенести на реакцію HOCl з NAL-тирозином, який також має фенольну частину.

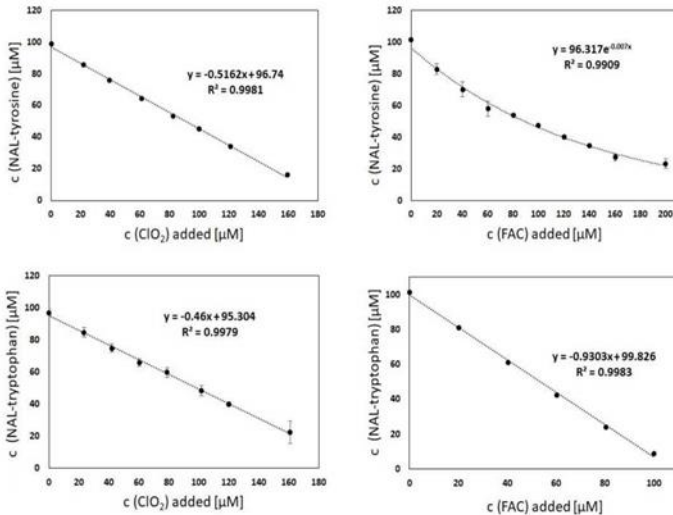


Рис. 16.3 Результати стехіометрії. Стехіометрію обох амінокислот визначали з окислювачами при рН 7. Умови реакції: 0,1 мМ відповідних амінокислот, 5 мМ фосфатного буфера, а у випадку визначення стехіометрії для ClO_2 до очищувача додавали 10 мМ гліцину для видалення власно утвореного ФАС, що призвело б до зміщення кінцевих результатів. Усі експерименти проводились у трьох повторностях, смужки помилок представляють стандартне відхилення результатів.

Утворені хлоровані продукти перетворення можуть мати менше значення pK_a , ніж NAL-тирозин, і, таким чином, виявляти подібний k_{app} при рН 7, як сам NAL-тирозин. Зі збільшенням доз НОСІ все більше утворюється хлорований NAL-тирозин, який конкурує за НОСІ з NAL-тирозином. Це може пояснити нелінійне збільшення попиту на НОСІ зі збільшенням дози НОСІ. Однак при низьких дозах НОСІ спостерігалася лінійна кореляція, яку використовували для визначення стехіометрії НОСІ у реакції з NAL-тирозином.

Загалом можна стверджувати, що виміряні кінетичні дані дуже добре збігаються з даними, наданими раніше, і, таким чином, можна підтвердити, що фенол є реакційноздатним фрагментом. Крім того, порівнюючи реакційну здатність тирозину та NAL-тирозину з ClO_2 , можна зробити висновок, що реакційна здатність амінокислоти в умовах, подібних до пептидних зв'язків, є повільнішою, ніж вільна амінокислота, що може відігравати певну роль у механізмі інактивації мікробної клітини. Можна продемонструвати, що вибір репрезентативної модельної сполуки, такої як N-ацетильовані амінокислоти, є вирішальним для розуміння їхніх реакцій у складних системах, таких як пептиди або білки.

Крім того, розраховану швидкість реакції для НОСІ при рН 7 можна порівняти з результатами, опублікованими раніше Pattison et al., які виміряли абсолютну константу швидкості реакції для рН 7,2 - 7,4 [6]. Можна помітити, що визначені дані дуже добре збігаються з даними, наданими раніше.

16.2 Баланс хлору

Табл. 16.1 підсумовує утворення можливих

неорганічних побічних продуктів з ClO_2 виробництва, які можуть бути присутніми в ClO_2 основний розчин.

Таблиця 16.1

Виміряні домішки основного розчину ClO_2 . Відсоток базується на початковій концентрації ClO_2 17,225 мМ.

	Cl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	Total
Домішка, %	0,153	$\pm 0,118$	$\pm 2,166$	$\pm 2,438$
	0,002	0,003	0,038	

Домішки Cl^- , ClO_2^- і FAC є дуже низькими ($<0,2\%$ молярного еквівалента ClO_2) і ними нехтують у подальшій оцінці даних. Однак домішка ClO_2^- становила 2,1 % концентрації ClO_2 , яка була віднята від визначених концентрацій ClO_3^- у балансах хлору.

На рис. 16.4 показано визначений баланс хлору для NAL-тирози́ну та NAL-триптофану.

ClO_2 додавали в різних концентраціях, щоб дослідити, чи впливає співвідношення між ClO_2 і досліджуваної амінокислоти на утворення побічних продуктів. У випадку NAL-тирози́ну, $\approx 50\%$ ClO_2^- і 50% FAC на спожитий ClO_2 були виявлені для всього діапазону співвідношення ClO_2 /амінокислот.

Повідомлялося, що реакція фенолу з ClO_2 призводить до утворення 60% ClO_2^- і 40% FAC , що добре узгоджується з NAL-тирози́ном, який має фенольну реакційну частину [7]. Однак у випадку NAL-триптофану було виявлено 50% ClO_2^- , 35% FAC і 10% Cl^- .

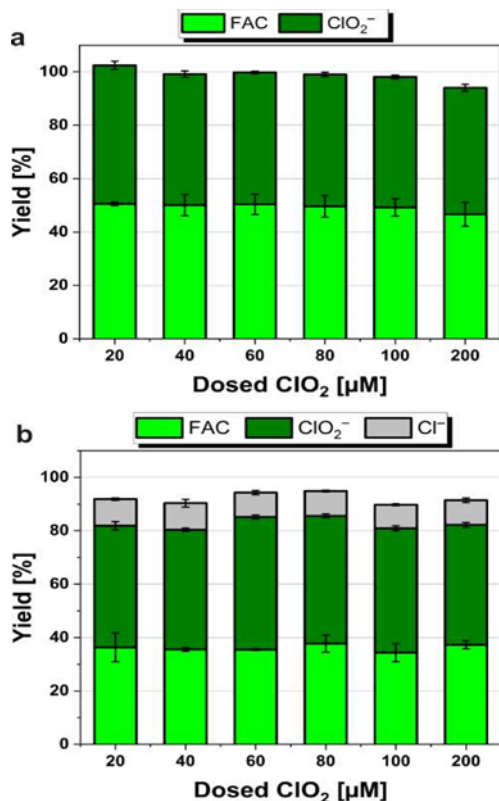


Рис. 16.4. Баланс хлору N-ацетил-L-тирозину (а) і N-ацетил-L-триптофану (b). Обидва баланси визначали при рН 7. Реакційний розчин містив 10 мМ гліцину, 5 мМ фосфатного буферу і 0,1 мМ відповідної N-ацетильованої амінокислоти. Усі експерименти вимірювали в трьох повторностях. Смужки помилок представляють стандартне відхилення результатів. Якщо вихід сполуки не перевищував 2,5 %, її не відображали на діаграмі. Повний огляд виявлених виходів неорганічних форм хлору наведено в табл. 16.2.

Попередні експерименти показали, що Cl-Gly нестабільний у присутності NAL-триптофану та індолу, навіть якщо зразки охолоджуються до 5 °С. Таким чином, зразки (у випадку NAL-триптофану та індолу) вводили через 5 хв після ClO₂ для досягнення мінімальних втрат при відновленні. Однак навіть за дуже низького часу реакції відновлення FAC було неповним (85 %) (табл. 16.2).

Таблиця 16.2 Кількісне визначення видів хлору під час реакції амінокислот і ClO₂.

Сполука	ClO ₂ ⁻	FAC	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	∑	Відновлення
	%					
NAL-тирозин	49,2 ± 1,3	48,9 ± 2,0	1,0 ± 0,3	2,1 ± 1,3	101,2	114,4 ± 4,9
NAL-триптофан	46,6 ± 1,9	36,1 ± 1,2	9,4 ± 0,2	< 1,0	92,1	84,9 ± 2,0

Отже, реальний вихід FAC може бути дещо вищим (макс. 15%) від визначених. Реакція NAL-триптофану з Cl-Gly може призвести до утворення Cl⁻, що пояснює утворення 10 % Cl. Беручи до уваги відновлення FAC, можна досягти приблизно 50% виходу FAC на спожитий ClO₂. Крім того, рис. 16.4 показує, що доза ClO₂ до співвідношення 2:1 ClO₂:амінокислота мало впливала на баланс хлору. Це підтверджує те, що ClO₂ реагує з амінокислотами в два етапи і вказує на те, що навіть якщо низькі концентрації ClO₂ досягають мікробних клітин і реагують з частиною амінокислоти, може утворюватися FAC.

Щоб підтвердити реакційноздатний фрагмент NAL-

триптофану, також було досліджено модельну сполуку індол. Таким чином порівнювали баланс хлору NAL-триптофану та індолу (рис. 16.5). Результати показують, що вимірний баланс хлору та загальне відновлення FAC були дуже схожими. Таким чином, можна припустити, що реакції обох сполук здійснюються однаковою шляхом реакції.

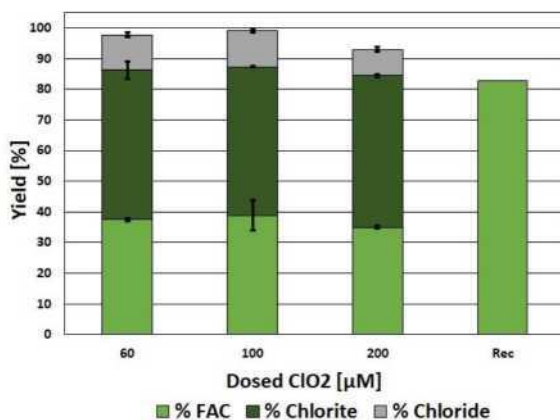


Рис. 16.5 Хлорний баланс ClO_2 під час реакції з інделом при рН 7. Реакційний розчин містив 10 мМ гліцину, 5 мМ фосфатного буфера та 0,1 мМ індолу. Експеримент проводився в трьох повторностях, смужки помилок представляють стандартне відхилення результатів.

16.3 Механізм реакції NAL-тирозину

Результати підтверджують попередні спостереження Napolitano et al., які запропонували двоетапний шлях реакції для вільної амінокислоти тирозину з ClO_2 [8]. Однак попередні дослідження не давали кількісної оцінки

сформованого FAC. Використовуючи гліциновий метод [9], можна було кількісно визначити внутрішній FAC, і, таким чином, можна було визначити вихід FAC. З огляду на те, що ClO_2^- і FAC утворюються у співвідношенні 1:1, здається розумним, що NAL-тирозин реагує подібно до фенолу, в результаті чого ClO_2^- утворюється на першому етапі реакції (перенесення електрона) і другий крок призводить до утворення FAC (перенесення кисню) [8, 10]. Більш детально це представлено на рис. 16.6.

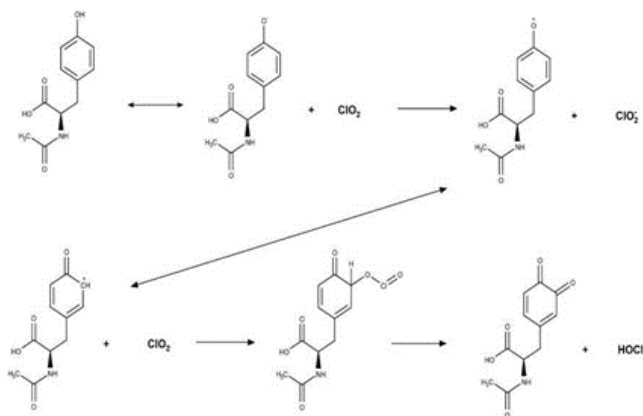


Рис. 16.6 Механічний шлях внутрішнього утворення FAC під час реакції фенолу з ClO_2 , адаптований з Napolitano et al. 2005 [8]. На першому етапі NAL-тирозин реагує з однією молекулою ClO_2 з утворенням ClO_2^- і феноксирадикала. Після цього відбувається перерозподіл радикального розташування в більш стабільне положення. Фенокси-радикал реагує з іншою молекулою ClO_2 і утворює OClO -аддукт в орто-положенні. Згодом аддукт розпадається на кетогрупу та HOCl .

Як було раніше зазначено Nupperich et al. 2020, утворення FAS перешкоджається, якщо фенольний фрагмент є пара-заміщеним. Дійсно, у випадку ваніліну утворювалися ClO_2^- і Cl^- , а FAS не вимірювали [11]. Однак це спостереження не узгоджується з даним дослідженням, оскільки пара-заміщений фенольний фрагмент NAL-тироzinу утворив FAS (рис. 16.4). Порівняння хімічних структур представлено на рис. 16.7.

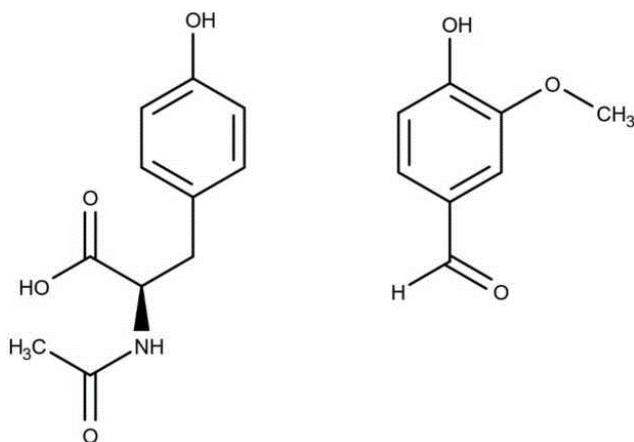


Рис. 16.7 Хімічна структура NAL-тироzinу (ліворуч) і ваніліну (праворуч).

Отже, можна зробити висновок, що не лише наявність будь-якого замісника в пара-заміщенні впливає на реакцію (наприклад, впливаючи на внутрішньомолекулярні перебудови зв'язків), але й вид замісника, який може впливати на розподіл електронної густини. Таким чином, замісники можуть мати електронодонорні ефекти (активація) або електроноакцепторні ефекти (інактивація), і

ці ефекти можуть контролювати точку атаки та механізми реакції (наприклад, перенесення електронів або перенесення кисню) електрофілу з ClO_2 . Ванілін має ацетильну групу в пара-положенні, яка сильно інактивує ароматичну систему.

У NAL-тирозині, однак, пара-замінник має незначний активуючий ефект на ароматичну систему, оскільки кінетика реакції NAL-тироzinу дещо вища порівняно з фенолом (зверніть увагу, що тирозин реагує навіть у 10 разів швидше, ніж фенол). Крім того, ванілін має активуючу метоксигрупу в орто-положенні, якої немає в NAL-тирозині. Таким чином, реакція перенесення кисню ClO_2 з утворенням FAS може відбуватися в орто-положенні NAL-тироzinу, який не є заміщеним у цій молекулі. Можливо, що присутність замісника (активуєного чи дезактивуєного) в одному орто-положенні NAL-тироzinу також може впливати на утворення FAS, і реакція відбуватиметься, як описано Hupperich et al. [11]. Однак дослідження точної причини, чому ванілін не утворює FAS, і подальше доведення запропонованих гіпотез виходять за рамки цього дослідження [1], і необхідні подальші експерименти з різними модельними сполуками.

16.4 Механізм реакції NAL-триптофану

Реакції вільної амінокислоти триптофану розглянуті Stewart et al. [12]. Однак, відповідно до цього механізму, утворений OClO -інтермедіат (утворений на другому етапі шляху реакції) не може призвести до утворення FAS. Таким чином, виходячи з результатів цього дослідження, здається більш розумним, що точкою першої атаки ClO_2 у фрагменті індолу є атом азоту (рис. 16.8). На першому етапі ClO_2 може

реагувати за допомогою перенесення електронів, утворюючи ClO_2^- і радикал з центром азоту (етап а, рис. 16.8). Після цього внутрішньомолекулярні реакції призводять до утворення радикала з центром вуглецю в ароматичному кільці, де він може бути стабілізований у системі π (етап b, рис. 16.8).

Вуглецецентризований радикал реагує з другою молекулою ClO_2 і утворює OClO -адукт, подібний до шляху реакції фенольних фрагментів. Згодом утворений проміжний продукт піддається реакції розщеплення та утворює HOCl і кетонову групу (стадія с, рис. 16.8).

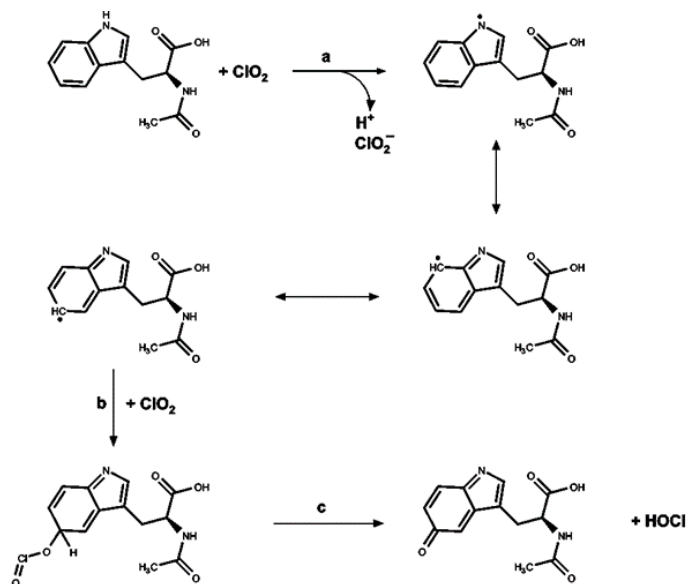


Рис. 16.8 Пропонований шлях реакції NAL-триптофану з ClO_2 .

Описаний шлях реакції відповідає експериментальним результатам, оскільки для реакції з 1 еквівалентом NAL-триптофану необхідні 2 еквіваленти ClO_2 , а баланс хлору показує вихід 50 % ClO_2^- і, як припускають автори, 50 % FAS на спожитий ClO_2 .

Оскільки це дослідження може довести, що до 50% застосованого ClO_2 перетворюється на FAS під час реакції з певними амінокислотами, FAS може відігравати важливу роль у процесах інактивації патогенів під час дезінфекції на основі ClO_2 . В мембранних білках мікробних клітин кількість амінокислот тирозину та триптофану відносно висока [13] і реактивність цих амінокислот, навіть якщо вони з'єднані через пептидні зв'язки, є дуже швидкою при рН 7. Можна припустити, що ClO_2 інактивує патогени або принаймні пошкоджує мембрану, реагуючи з амінокислотами NAL-тирозин і NAL-триптофан. Під час цієї реакції утворюється FAS, який може реагувати далі або з тими самими амінокислотами (наприклад, триптофаном), або різними амінокислотами (наприклад, цистеїном, метіоніном) [5], або дифундувати всередині мікробної клітини та викликати подальше пошкодження внутрішніх клітин. Існує думка, що сильні хімічні окислювачі, такі як озон, частіше викликають руйнування мікробної мембрани, а слабкі окислювачі, такі як FAS, викликають внутрішні пошкодження клітин. Повідомлялося, що ClO_2 демонструє обидва ефекти [14]. Це спостереження підкреслює згадану вище гіпотезу про те, що ClO_2 головним чином відповідає за пошкодження мембрани, завдяки чому утворений FAS як вторинний окислювач викликає пошкодження цитоплазми.

Літэратура

1. Jutte M. et al. Novel insights in chlorine dioxide-based disinfection mechanism - Investigation of the reaction with amino acids. P. 51-70 In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
2. Jutte M. et al. 2022. Novel insights into chlorine dioxide based disinfection mechanisms - investigation of the reaction with amino acids. Environmental Science Water Research & Technology, Issue 3 DOI: 10.1039/d1ew00812a
3. Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 1027-1284. <https://doi.org/10.1063/L555808>
4. Mayberry, W.E., Rall, J.E., Berman, M., Bertoli, D., 1965. Kinetics of Iodination. III. Iodination of N-Acetyl-L-tyrosine and N-Acetyl-3-iodo-L-tyrosine Studied in a pH-Stat System. Biochemistry 4, 1965-1972.
5. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. Water Res. 42, 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
6. Pattison, D.I., Davies, M.J., 2001. Absolute rate constants for the reaction of hypochlorous acid with

- protein side chains and peptide bonds. *Chem. Res. Toxicol.* 14, 1453-1464.
<https://doi.org/10.1021/tx0155451>
7. Terhalle, J. et al. 2018. Chlorine Dioxide—Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9964-9971
 8. Napolitano, M.J., Green, B.J., Nicoson, J.S., Margerum, D.W., 2005. Chlorine dioxide oxidations of tyrosine, Acetyltyrosine, and dopa. *Chem. Res. Toxicol.* 18, 501-508.<https://doi.org/10.1021/tx049697i>
 9. Abdighahroudi, M.S., Schmidt, T.C., Lutze, H. V., 2020. Determination of free chlorine based on ion chromatography—application of glycine as a selective scavenger. *Anal. Bioanal. Chem.* 412, 7713-7722.
<https://doi.org/10.1007/s00216-020-02885-1>
 10. Wajon, J.E., Rosenblatt, D.H., Burrows, E.P., 1982. Oxidation of Phenol and Hydroquinone by Chlorine Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 396-402.
<https://doi.org/10.1021/es00101a006>
 11. Hupperich, K. et al. 2020. Reaction of chlorine dioxide with organic matter - formation of inorganic products. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6, 2597-2606.
<https://doi.org/10.1039/D0EW00408A>
 12. Stewart, D.J., Napolitano, M.J., Bakhmutova-Albert, E. V., Margerum, D.W., 2008. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan. *Inorg. Chem.* 47, 1639-1647. <https://doi.org/10.1021/ic701761p>
 13. Ulmschneider, M.B., Sansom, M.S.P., 2001. Amino acid distributions in integral membrane protein structures. *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* 1512, 1-14.[https://doi.org/10.1016/S0005-2736\(01\)00299-1](https://doi.org/10.1016/S0005-2736(01)00299-1)

14. Cho, M. et al. 2010. Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. Water Res. 44, 3410-3418.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.017>

РОЗДІЛ 17

МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ ХЛОРУ З ФЕНОЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ

У роботах [1, 2] досліджується вплив різних функціональних груп ароматичного кільця фенолу на утворення неорганічних побічних продуктів (тобто FAC , ClO_2^- , хлориду, хлорату) і загальний механізм реакції. Більшість досліджених сполук реагують за стехіометрією 2:1 і утворюють 50 % ClO_2^- і 50 % FAC , незалежно від положення та виду груп, приєднаних до ароматичного кільця. Гідроксил- та аміно-замісники в орто- та пара-положенні - це єдині функціональні групи, які в реакції ClO_2 з фенолами викликають утворення 100 % ClO_2^- та 0 % FAC . Крім того, цей клас сполук продемонстрував рН-залежне стехіометричне співвідношення внаслідок рН-залежного автоокислення. Загалом FAC є важливим вторинним окислювачем у процесах очищення на основі ClO_2 . Можна спостерігати синергетичний ефект у контролі над забруднювачами та дезінфекції, однак також необхідно враховувати утворення галогенованих побічних продуктів.

Досліджено [1, 2] реакцію ClO_2 з різними фенольними модельними сполуками (рис. 17.1) щодо утворення FAC , інших видів хлору та стехіометрії реакції. Ці сполуки були обрані для дослідження впливу різних груп, приєднаних до фенольного кільця, на первинну та вторинну атаку ClO_2 . Таким чином, у первинній атаці при переносі електрона ClO_2 утворюється фенокси радикал. Фенокси-радикал має різні резонансні структури, за допомогою яких він може розташовуватися в орто- або пара-положенні гідроксильної групи (рис. 17.2). Оскільки передбачається, що FAC утворюється на другій стадії реакції [3], ці позиції

можуть мати вирішальне значення для перешкоджання або формування ФАС. Таким чином, утворення ФАС було досліджено для фенольних сполук, які мають одне або більше з цих положень, зайнятих метильними групами.

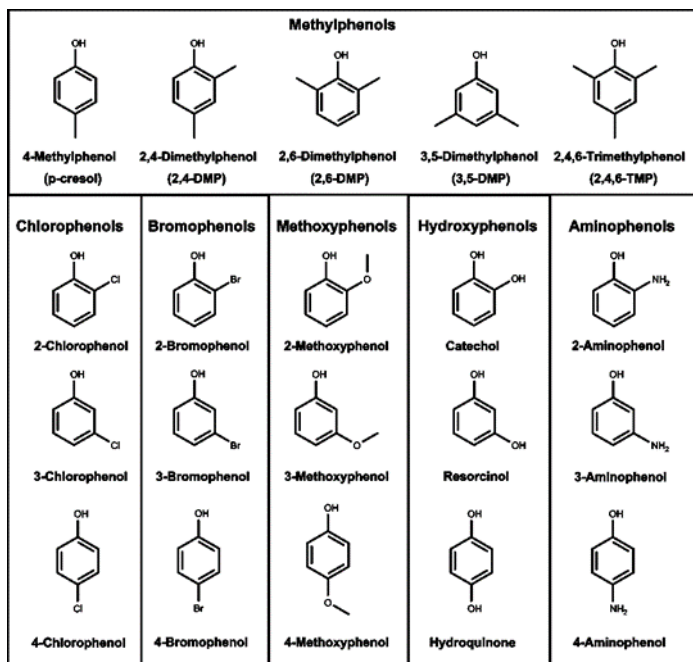


Рис. 17.1 Фенольні модельні сполуки, досліджені в цій роботі [1, 2]. Окрім різних метилфенолів, досліджували також хлорфенол, бромфенол, метоксифенол, гідроксифенол та амінофенол.

Окрім метильованих фенольних сполук, було також досліджено, чи впливають різні замісники на утворення ФАС. Досліджено також гідроксифеноли, хлорфеноли,

бромфеноли, амінофеноли та метоксифеноли в орто-, мета- та параположенні (рис. 17.1). Також було досліджено ванілін, щоб підтвердити або спростувати зареєстровані дані про ефект пара-заміщення.

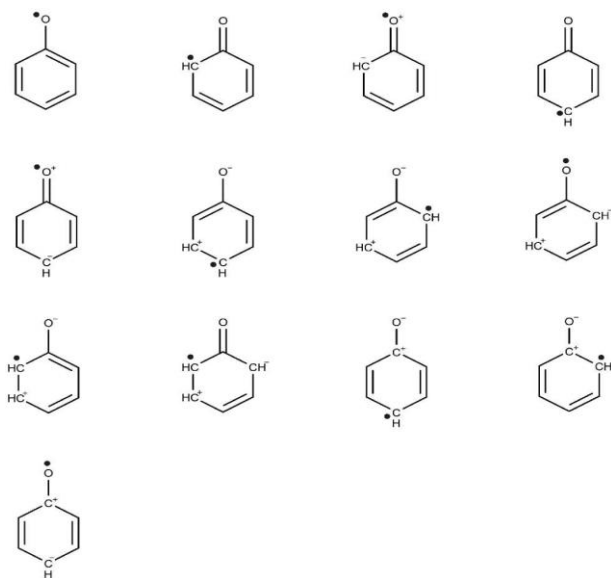


Рис. 17.2 Можливі позиції радикалів у фенольному фрагменті після першої атаки ClO_2 . Радикал може бути тільки в орто- або пара-положенні.

17.1 Вплив замісників у різних місцях

Досліджено вплив різних метильних груп, приєднаних у різних положеннях до фенолу, на механізм

реакції. Для всіх досліджених сполук було виміряно відтворення FAC між 90 - 110 % (рис. 17.3), яке показує, що можна отримати надійну інформацію про власний вихід FAC.

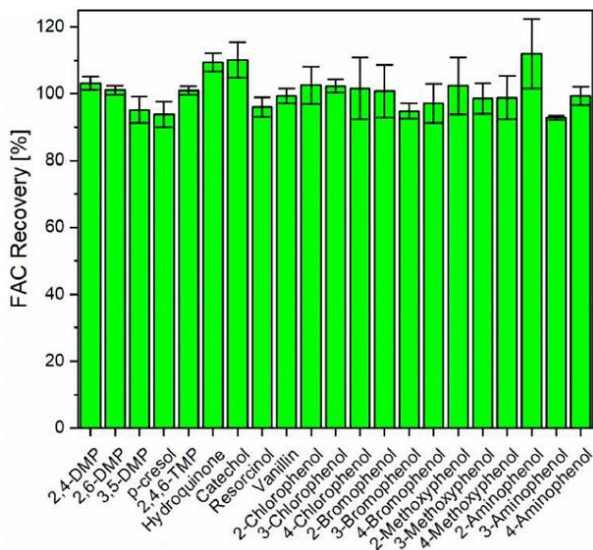


Рис. 17.3 Відновлення FAC для всіх 21 сполук у цьому дослідженні. 100 мкМ FAC дозували в аліквоту відповідного реакційного розчину при рН 7. Усі експерименти проводили в трьох повторностях, і стовпчики похибок являли собою стандартне відхилення трьох повторностей.

Детальні баланси хлору для різних доз ClO_2 і стехіометричні співвідношення цих сполук показані на рис. 17.4, 17.5.

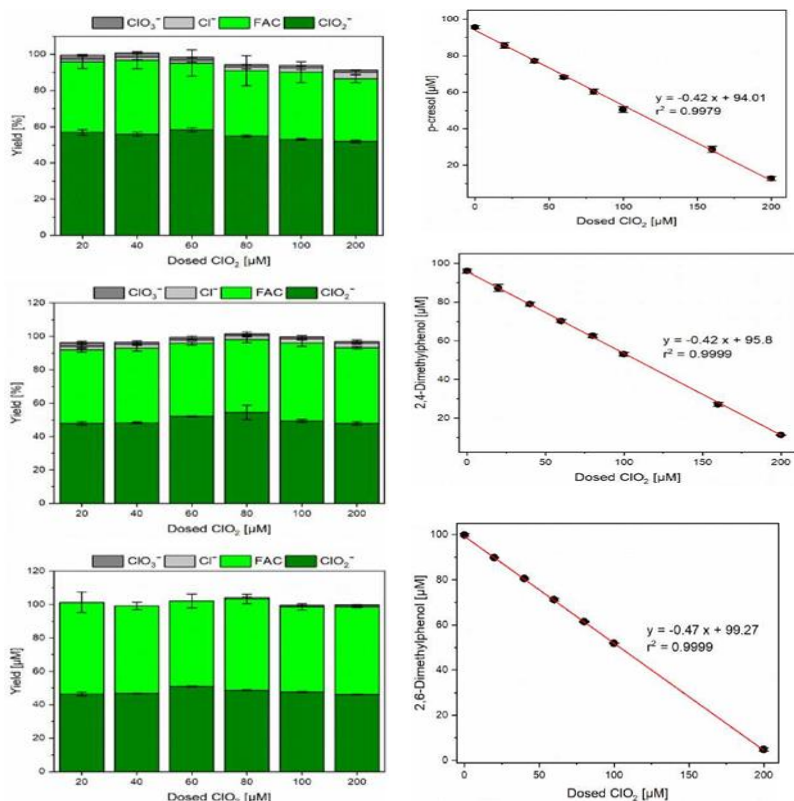


Рис. 17.4 Детальний баланс хлору (ліворуч) і стехіометрія (праворуч) для р-крезолу (вгорі), 2,4-диметилфенолу (посередині) і 2,6-диметилфенолу (внизу). Усі реакційні розчини містили 0,1 мМ досліджуваної сполуки, 10 мМ гліцину для поглинання внутрішньо утвореної FAC та 5 мМ фосфатного буфера для стабілізації рН на рівні 7. Усі експерименти проводили в трьох повторностях і смужки помилок представляють стандартне відхилення від трьох повторностей.

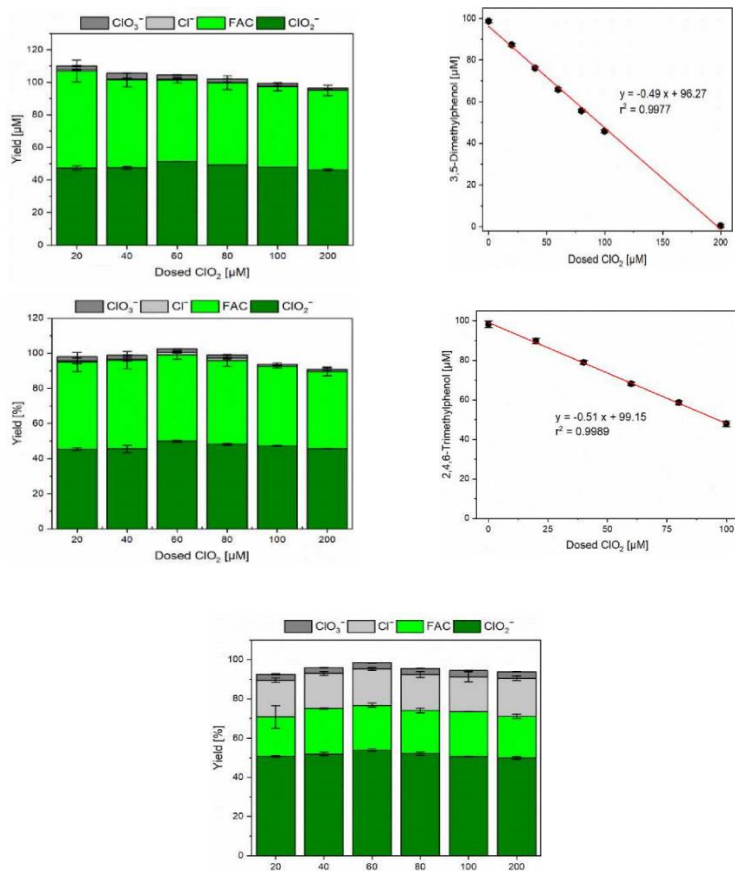


Рис. 17.5 Детальний баланс хлору (ліворуч) і стехіометрія (праворуч) для 3,5-диметилфенолу (вгорі), 2,4,6-триметилфенолу (посередині) і ваніліну (внизу). Усі реакційні розчини містили 0,1 мМ досліджуваної сполуки, 10 мМ гліцину для поглинання внутрішньо утвореного FAC та 5 мМ фосфатного буфера для стабілізації рН на рівні 7. Усі експерименти проводили в трьох повторностях і смужки похибок представляють стандартне відхилення від трьох повторностей.

Для всіх метилфенолів спостерігалось стехіометричне співвідношення 2 молекули ClO_2 на спожиту молекулу досліджуваної сполуки при рН 7. Це відповідає стехіометричному співвідношенню реакції ClO_2 з незаміщеним фенолом [3-5].

Таким чином, незалежно від їх положення, метильні замісники не впливають на основний механізм реакції. На рис. 17.6 показано встановлені баланси хлору (сума ClO_2^- , Cl^- , ClO_3^- і FAC) для модельних сполук, які містять додаткові метильні замісники до фенольного фрагмента та ваніліну. Для всіх сполук вдалося встановити досить повний баланс хлору.

Реакція всіх метильованих фенольних сполук призвела до очікуваного виходу ClO_2^- ($49,5 \pm 3,1$ %) і FAC ($46,9 \pm 6,3$ %), що відповідає наведеним даним для самого фенолу та запропонованому двостадійному механізму реакції [3-5].

Лише пара-заміщені сполуки (4-метилфенол, 2,4-диметилфенол, 2,4,6-триметилфенол і ванілін) демонструють нижчий вихід FAC , при цьому спостережуваний ефект у випадку 2,4,6-триметилфенолу був тільки другорядним. Наприклад, ванілін продемонстрував утворення FAC , хоча й із меншим виходом порівняно з іншими модельними сполуками (20–25 %). Це спостереження суперечить результатам, повідомленим Hurreperich et al., де не було виявлено утворення FAC в результаті реакції ClO_2 з ваніліном [6].

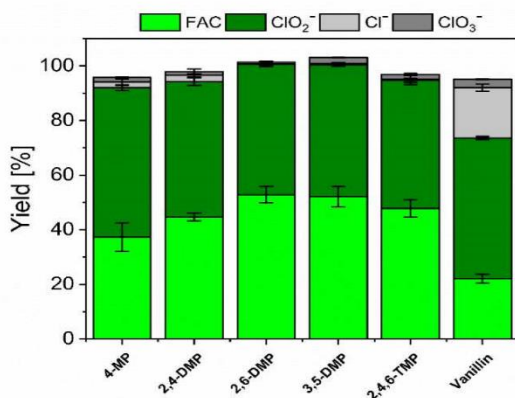


Рис. 17.6 Хлорний баланс метилзаміщених сполук. Реакційний розчин містив 0,1 мМ досліджуваної сполуки, 5 мМ фосфатного буферу для підтримки рН на рівні 7 і 10 мМ гліцину для видалення власне утвореного FAC. ClO₂ дозували в шести різних співвідношеннях до модельних сполук (4-MP: 4-метилфенол, 2,4-DMP: 2,4-диметилфенол, 2,6-DMP: 2,6-диметилфенол, 3,5-DMP: 3,5-диметилфенол, 2,4,6-TMP: 2,4,6-триметилфенол і ванілін), і кожне співвідношення проводили в трьох повторах. Показано середні значення всіх 18 вимірювань, а смуги помилок представляють стандартне відхилення цих значень.

Розбіжність можна пояснити різним часом реакції між дозуванням ClO₂ і аналізом. Hupperich et al. дозували ClO₂ до всіх зразків одночасно з наступним часом реакції щонайменше 30 хвилин перед аналізом [6]. Крім того, деякі зразки залишалися в черзі автоматичного пробовідбірника кімнатної температури протягом кількох годин. Цей час реакції міг призвести до споживання утвореного Cl-Gly, що вказувало б на утворення FAC. Причину цього спостереження було досліджено на основі відмінностей між

реакціями 2,4-диметилфенолу та 2,6-диметилфенолу з ClO_2 .

У цьому досліді 2,4-диметилфенол нагадує розташування замісників у ваніліні. У той час як баланс хлору для 2,6-диметилфенолу можна вважати постійним, для 2,4-диметилфенолу концентрація Cl-Gly з часом зменшується, у той час як концентрація Cl^- збільшується. Слід зазначити, що загальний баланс хлору 2,4-диметилфенолу з часом зменшується (рис. 17.7).

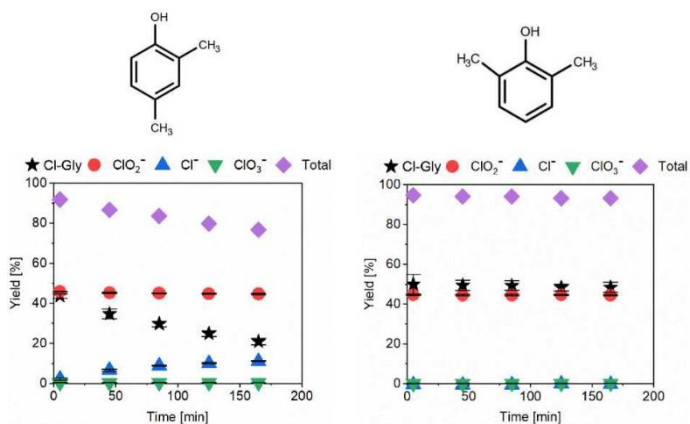


Рис. 17.7 Повторне вимірювання того самого зразка 2,4-диметилфенолу (ліворуч) і 2,6-диметилфенолу (праворуч) після дозування 200 μM ClO_2 . Зразки містили 200 mM досліджуваної сполуки, 10 mM гліцину та 5 mM фосфатного буфера при pH 7. Перший зразок обробляли так само, як і в попередніх експериментах. Після кожної ін'єкції зразок залишався в автосамплері (пристрій для проведення процедури вводу рідинних проб в автоматичному режимі в хроматографі різних серій) при 5 $^\circ\text{C}$ і вимірювався п'ять разів поспіль. Час між кожною ін'єкцією становив 40 хвилин.

Можна припустити, що ClO_2 реагує з 2,4-диметилфенолом через відрив електронів з утворенням ClO_2^- на першому етапі (вихід 50 %). Утворений фенокси радикал швидко реагує з іншою молекулою ClO_2 і утворює OClO -адукт в орто-положенні, який потім взаємодіє із FAS з утворенням ортобензохінона (орто-BQ). Ця гіпотеза підтверджується даними літератури, де повідомляється про утворення орто-BQ під час окислення пара-заміщених фенолів нітрозодисульфонатом калію (реакція Тейбера), окислювача, який також реагує через відрив електронів [7]. Утворений орто-BQ має дієнові та дієнофільні характеристики та піддається, наприклад, полімеризації (реакція Дільса-Альдера) [8, 9]. Тому орто-BQ можна вважати дуже реактивним і нестабільним. Однак надані дані про стабільність орто-BQ дуже обмежені. Таким чином, він може внутрішньо утворюватися в реакціях пара-заміщених фенолів з ClO_2 і негайно реагувати з Cl-Gly (рис. 17.8), що призведе до недооцінки виходу FAS.

Хлораміни відомі своєю нестабільністю та реакційною здатністю [10] і, таким чином, можуть бути улюбленим реакційним партнером орто-BQ. Завдяки високій стабільності Cl-Gly після окислення 2,6-диметилфенолом, можна припустити, що на відміну від орто-BQ, пара-BQ не виявляє реакційної здатності до Cl-Gly. Це показує, що пара-заміщення або орто- і пара-заміщення не впливають на утворення FAS загалом, хоча й зменшують виявлений FAS. Однак негайний аналіз Cl-Gly, як це було зроблено в цьому дослідженні [1, 2], міг частково запобігти поглинанню Cl-Gly за допомогою орто-BQ, і внутрішньо утворений FAS дійсно міг бути вимірний.

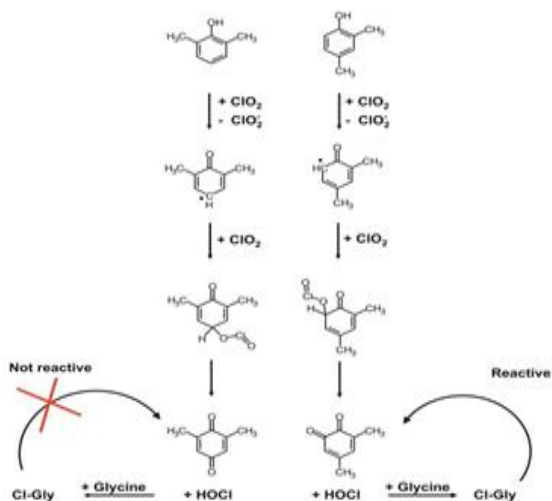


Рис. 17.8 Постулований шлях пара-незаміщених фенольних частин (наприклад, 2,6-диметилфенолу) порівняно з пара-заміщеними фенольними сполуками (наприклад, 2,4-диметилфенолом), що реагують з ClO₂.

Крім того, охолодження автоматичного пробовідбірника уповільнює кінетику реакції Cl-Gly, що, можливо, дозволило визначити Cl-Gly у цьому дослідженні. Слід звернути увагу, що пряму реакцію FAS з орто-BQ можна виключити через майже повний баланс хлору після 5 хвилин часу реакції. Це вказує на те, що FAS успішно очищався гліцином і не зазнавав побічних реакцій з орто-BQ.

Результати справді свідчать про те, що Cl-Gly реагує з продуктом перетворення 2,4-диметилфенолу (вважається орто-BQ) і утворює Cl⁻, що пояснює високі виходи Cl⁻ (35,34 ± 1,03 %), про які повідомив Hupperich et al. стосовно

ваніліну [6]. Збільшення розриву в масовому балансі хлору з часом може вказувати на утворення хлорованих органічних сполук через перенесення хлору від Cl-Gly до орто-VQ. Подібні тенденції спостерігаються для інших пара-заміщених фенолів (рис. 17.9). Інше спостереження полягає в тому, що спектри УФ-поглинання обох реакційних розчинів через 20 секунд після дозування демонструють утворення піку між 400 і 450 нм. Цей спектр, у випадку реакційного розчину 2,6-диметилфенолу, залишався майже незмінним протягом 5 хв часу реакції. Навпаки, спектри поглинання для реакції 2,4-диметилфенолу істотно змінюються. При цьому згаданий вище пік повністю зникає через 5 хвилин, а між 500 і 550 нм утворюється новий максимум (рис. 17.10). Крім того, колір зразків став помітно рожевим. Це можна пояснити батохромним зсувом через згадану вище полімеризацію орто-VQ, що призводить до розширення кон'югованих п-систем [11], додатково доводячи утворення орто-VQ як продукту трансформації і цій реакції. У той же час для 2,6-диметилфенолу, який утворює пара-VQ, спектр залишається майже незмінним протягом 5 хв часу реакції, а пік при 400 - 450 нм залишається постійним.

Здається суперечливим те, що швидкість відновлення FAS для всіх сполук, про які повідомляється в цьому дослідженні, близька до 100 % (рис. 17.3). Однак орто-VQ як продукт трансформації не існує в проведеному тесті на відновлення. Самі модельні сполуки повільно реагують з FAS і хлорамінами [10, 12].

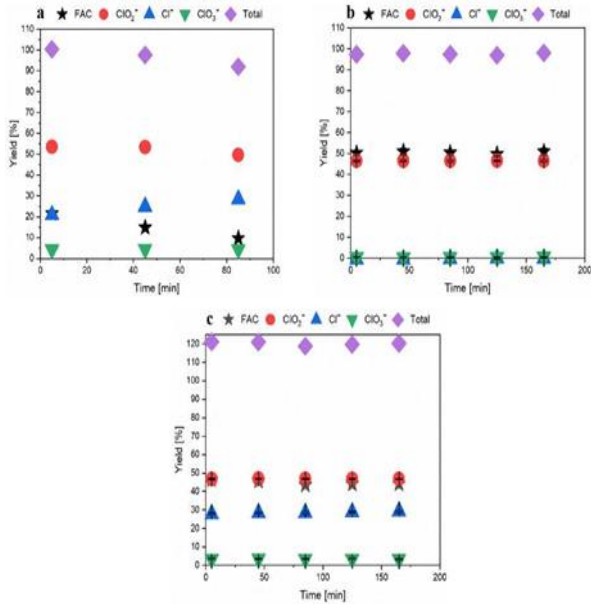


Рис. 17.9 Повторне вимірювання того самого зразка ваніліну (а), ТМР (b) і 4-хлорфенолу (c) після дозування 200 мкМ ClO₂. Зразки містили 100 мМ досліджуваної сполуки, 10 мМ гліцину та 5 мМ фосфатного буфера при рН 7. Перший зразок обробляли так само, як і в попередніх експериментах. Після ін'єкції зразок (b і c) залишався в автоматичному пробовідбірнику при 5 °С і вимірювався п'ять разів поспіль. Час між кожною ін'єкцією становив 40 хвилин, і всі експерименти визначали в трьох повторностях (смуги похибок представляють стандартне відхилення вимірювань у трьох примірниках). Слід звернути увагу, що ванілін вимірювали лише три рази поспіль і в одному вимірюванні.

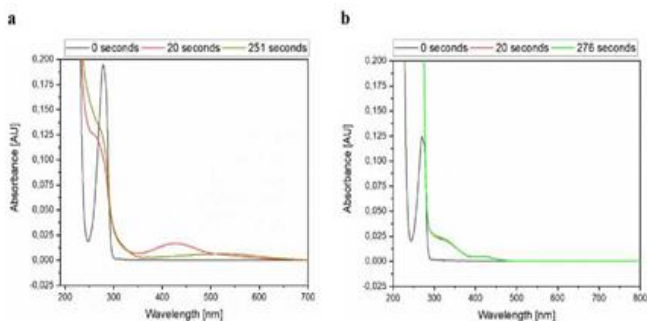


Рис. 17.10 Зміна спектрів 2,4-диметилфенолу (а) та 2,6-диметилфенолу (б) після додавання 200 мкМ ClO_2 . Умови реакції: 10 мМ гліцин, 5 мМ фосфатний буфер рН 7.

Таким чином, гліцин є відповідним поглиначем, і Cl-Gly залишається стабільним протягом відносно тривалого часу в присутності сполук, досліджених у цій роботі [1, 2] (рис. 17.8). Однак деякі продукти реакції ClO_2 з досліджуваними сполуками можуть бути досить реакційноздатними з Cl-Gly , наприклад орто-ВQ. Це може пояснити низьку стабільність Cl-Gly , наприклад, у випадку реакцій ClO_2 з 2,4-диметилфенолом.

Можна зробити висновок, що у випадку пара-незаміщених фенольних сполук формування пара-ВQ призводить до утворення 50% FAC і 50% ClO_2^- , як показано для 2,6- і 3,5-диметилфенола. Якщо пара-положення заміщено метильною групою, може утворитися орто-ВQ, що, здається, викликає деградацію Cl-Gly . Беручи до уваги потенційні втрати Cl-Gly протягом перших п'яти хвилин, можна констатувати, що утворені виходи FAC пара-заміщених фенольних сполук є вищими, ніж вимірювання. Здається розумним, що для всіх досліджених сполук FAC

утворюється за двоетапним механізмом, який утворює 50% ClO_2^- та 50% FAS (рис. 17.8). Причиною швидкого початкового розкладання Cl-Gly у випадку ваніліну може бути утворення більш реакційноздатного орто-BQ за рахунок замісників.

Результати для 2,4,6-триметилфенолу, здається, суперечать наведеному вище, оскільки розкладання Cl-Gly відбувається відносно повільно. Однак це можна пояснити іншим механізмом реакції у разі зайнятості пара-положення та обох орто-положень. У цьому випадку відсутній *H*, необхідний для утворення FAS. Однак у цьому дослідженні спостерігалось утворення 50 % FAS, що вказує на те, що утворення FAS можливе, навіть якщо *H* заміщений (наприклад, алкільними групами) у всіх можливих місцях, де можуть існувати радикали з центром вуглецю. Крім того, баланс хлору показує таку ж стабільність, як і баланс хлор-2,6-диметилфенолу (рис. 17.9b). Це показує, що в цій реакції не утворюється реактивний вид, який би реагував з Cl-Gly.

17.2 Вплив різних функціональних замісників

На рис. 17.11 показано баланс хлору фенольних сполук з різними функціональними групами, приєднаними до ароматичного кільця. Можна сказати, що більшість досліджуваних сполук показали вихід приблизно 50 % FAS і 50 % ClO_2^- . У випадку хлоро-, бром- та метоксифенолу не можна спостерігати істотних змін утворення FAS незалежно від замісника чи положення. Були визначені стехіометричні співвідношення всіх сполук. Усі метоксифеноли, хлорфеноли, бромфеноли та резорцин демонструють стехіометричне співвідношення $\sim 2:1$ (2 молекули ClO_2 реагують з 1 молекулою модельної сполуки).

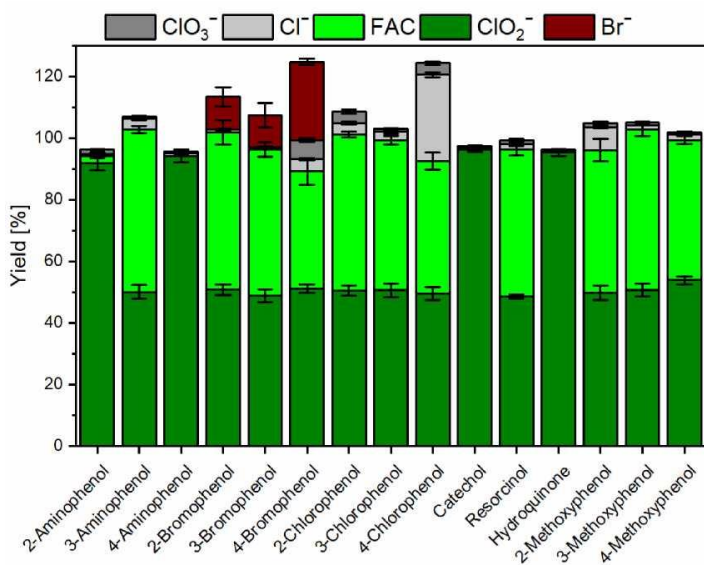


Рис. 17.11 Баланси хлору фенольних сполук, які містять аміно-, гідроксил, метокси, бром- або хлорзамісник. Реакційний розчин містив 0,1 мМ досліджуваної сполуки, 5 мМ фосфатний буфер для підтримки постійного рН 7 і 10 мМ гліцину для поглинання власне утвореного FAC. ClO₂ дозували в шести різних співвідношеннях до модельних сполук і кожне співвідношення проводили в трьох повторностях. Тут показані середні значення всіх 18 вимірювань, а смуги помилок представляють стандартне відхилення. Через дозозалежність резорцину результати представлено для найнижчої дози ClO₂ (0,02 мМ).

Це відповідає результатам метилфенолів в літературі, яка також повідомляє про стехіометрію 2:1 для фенолу та ваніліну [4, 6]. Досягнуті результати відповідають

двоетапному механізму реакції, запропонованому Wajon et al. [3].

Дане спостереження вказує на те, що кількість і положення цих замісників ароматичного кільця не впливають на стехіометрію. Слід зазначити, що всі досліджені сполуки, які утворюють FAS, демонструють стехіометрію 2:1.

17.3 Галогеновані феноли

У літературі повідомлялося, що пара-заміщені феноли окислюються за допомогою реакції Тейбера (перенесення електрона) з утворенням орто-BQ. Однак, якщо пара-замісником є хлор, механізм змінюється.

У цьому випадку пара-BQ утворюється шляхом додаткової втрати хлору [7]. Якщо це стосується ClO_2 , можна припустити, що баланс хлору становить 50 % ClO_2 , 50 % FAS і 50 % Cl^- для 4-хлорфенолу. Однак вихід Cl^- становить лише ~ 30 % на спожитий ClO_2 . Це вказує на те, що феноксирадикал може бути встановлений як в орто-, так і в пара-положенні (рис. 17.12, крок 1).

На другому етапі можуть відбуватися два різні шляхи, тобто 50 % реакції в орто-положенні та 50 % у пара-положенні. Фенокси-радикал в орто-положенні далі реагує з утворенням орто-BQ і FAS (рис. 17.12, кроки 2a і 3a). Після цього орто-BQ може вступати в реакцію з Cl-Gly (утворюється шляхом видалення FAS), утворюючи Cl^- (стадія 4a) відповідно до 2,4-диметилфенолу. У пара-положенні друга стадія викликає утворення пара-BQ і монооксиду дихлору (Cl_2O) (рис. 17.12, кроки 2b і 3b). Cl_2O реагує з водою з утворенням двох молекул FAS (етап 4b) [13]. Зрештою, чотири молекули ClO_2 реагують з двома

молекулами 4-хлорфенолу, утворюючи дві молекули ClO_2^- , дві молекули FAC і одну молекулу Cl^- . Стабільність балансу хлору з часом можна пояснити повним споживанням орто-ВQ, оскільки Cl-Gly буде в три рази більше, ніж орто-ВQ.

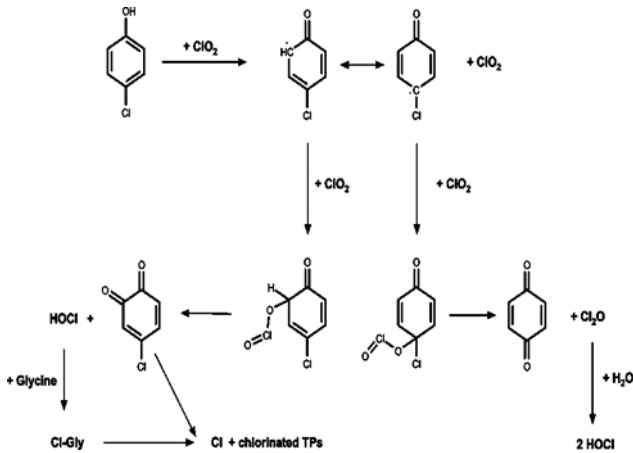


Рис. 17.12 Гіпотетичний механізм реакції 4-хлорфенолу з ClO_2 .

Іншою причиною зниження вилучення хлору може бути дуже сильна хлоруюча характеристика Cl_2O [14], яка могла мати місце в цій реакції. Припущення про наявність обох шляхів впливає з визначеного балансу хлору. Якби реакція проходила лише через шлях А, виходу Cl^- не було б виявлено, а баланс хлору не був би стабільним протягом тривалого часу. З іншого боку, якщо шлях В був домінуючим, слід виявити 50 % Cl^- . Виявлені виходи Cl^- становлять близько 25 %, тому комбінація обох шляхів

виглядає ймовірною.

Щоб отримати додаткові докази передбачуваного механізму реакції для 4-хлорфенолу, також було досліджено 4-бромфенол. Очікувалося, що, якщо постульований механізм справді має місце, надлишок Cl^- у випадку 4-хлорфенолу повинен нагадувати виходи броміду (Br^-) у випадку реакції ClO_2 з 4-бромфенолом. Якщо утворюється ClOBr , він може реагувати, подібно до Cl_2O , з водою з утворенням HOCl і HOBr . Відомо, що HOBr реагує на 2-3 порядки швидше з первинними амінами, ніж HOCl , спричиняючи утворення *N*-бромоамінів [15, 16]. У реакції з гліцином утворюється бромгліцин (Br-Gly), який є дуже реакційноздатною сполукою [17]. Крім того, Hawkins і Davies надали докази того, що *N*-бромоаміни зазнають розкладання [18]. У будь-якому випадку розщеплений Br перетворюється на Br^- . Це узгоджується з літературними даними про утворення FAC і Br^- в реакції ClO_2 з бромідвмісними DBP [19]. Узагальнені результати на рис. 17.11 справді показують, що приблизно 25 % Br^- утворюється на одну дозу ClO_2 (молярна концентрація). Передбачуваний механізм для 4-бромфенолу показаний на рис. 17.13.

У випадку 2- та 3-бромфенолу утворення Br^- було лише незначним, оскільки утворення пара-BQ не вимагає розщеплення C-Br , що знову узгоджується з результатами для відповідних хлорфенолів, вказуючи на кращий шлях у незайнятому пара-положенні.

17.4 Гідроксифеноли

У випадку OH -груп як замісників для *H* в орто- або пара-положенні можна спостерігати значний вплив на

утворення ФАС. Наприклад, гідрохінон і катехол демонструють вихід ClO_2^- майже 100 % і 0 % ФАС. Це відповідає даним літератури, які показують, що ClO_2^- є домінуючим продуктом цих сполук [6, 20].

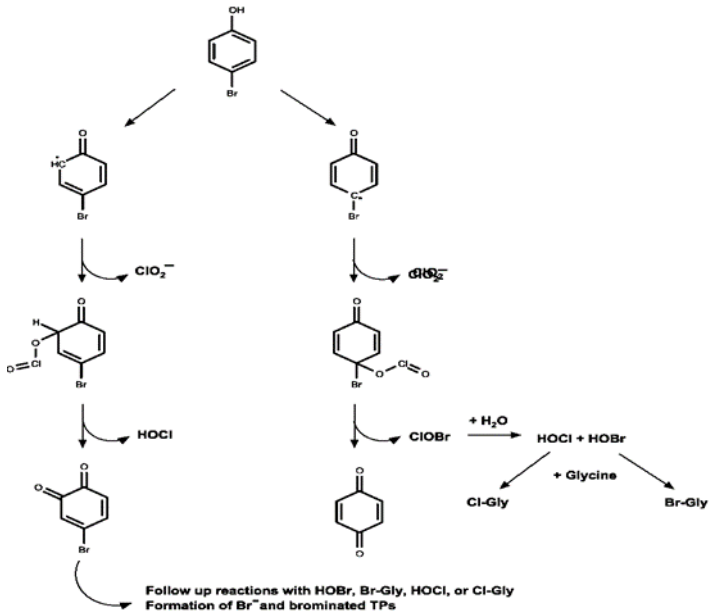


Рис. 17.13 Постулований механізм реакції 4-бромфенолу з ClO_2 . Подібно до 4-хлорфенолу можуть відбуватися два різні шляхи. ClOBr може утворюватися і реагувати з водою з утворенням HOCl і HOBr . Надлишок броміду може виникнути в результаті розкладання Br-Gly або реакції Br-Gly з орто-ВQ.

Однак резорцин, який містить ті самі замісники, але в мета-положенні, призвів до утворення 50 % ФАС. Причина

цього спостереження полягає в тому, що феноксирадикал, який утворюється на першому етапі цієї реакції, не може локалізуватися в мета-положенні, де розташована друга гідроксильна група резорцину. Таким чином, можна стверджувати, що якщо радикал може бути локалізований на тому самому С-атомі, який з'єднаний з другим гідроксильним замісником, механізм реакції змінюється, і не спостерігається утворення FАС, що, у свою чергу, означає, що метазамісники не змінюють шлях реакції.

Wajon et al.. постулювали подвійний механізм переносу електронів у випадку гідрохінону [17]. Виходячи з цього механізму, баланс хлору резорцину також повинен складатися з 100 % ClO_2^- , оскільки друге перенесення електрона має відбуватися незалежно від розташування другої гідроксильної групи. Однак, як показано на рис. 17.11, у випадку резорцину можуть бути виявлені 50 % ClO_2^- і 50 % FАС. Таким чином, можна припустити інший шлях, заснований на додаванні OClO (рис. 17.14). На першому етапі відбувається перенесення електрона, що відповідає незаміщеному фенолу. На другому етапі OClO -адукт утворюється на С-зв'язку з другим гідроксильним замісником. Після цього гідроксильна група розщеплює подвійний зв'язок, утворюючи пара-BQ. Розщеплені водневі зв'язки утворюють OClO і HClO_2 , який дисоціює при рН 7 до ClO_2^- ($pK_a = 1,97$ [21]). Вірогідно, що друга гідроксильна група в орто- або пара-положенні стабілізує вуглецецентрований радикал в орто- або пара-положенні відповідно, що суперечить результатам, які спостерігаються для метилових замісників. В іншому випадку слід спостерігати вихід утворення FАС у випадку гідрохінону та катехолу.

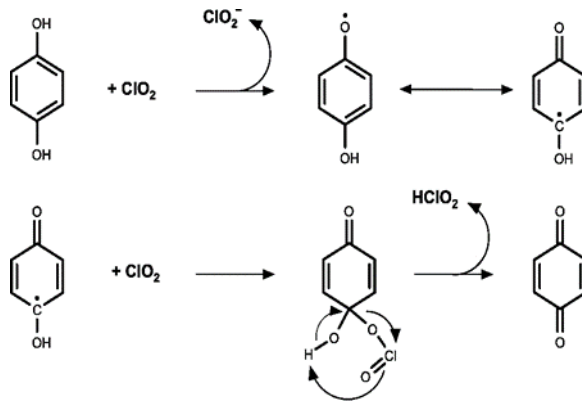


Рис. 17.14 Постулований механізм реакції гідрокінону з ClO_2 . Перша атака відбувається шляхом відриву електронів. На другому етапі нестабільний OClO^+ адукт відриває водень від гідроксильної групи та розщеплюється у вигляді HClO_2 .

Резорцин є єдиною дослідженою сполукою в цьому дослідженні, яка продемонструвала чітку тенденцію до зменшення утворення ФАС зі збільшенням доз ClO_2 . Крім того, загальний баланс хлору знижується при вищих концентраціях ClO_2 . Недостатнє поглинання ФАС гліцином було виключено аналогічним експериментом із збільшенням концентрації гліцину в 10 разів до 100 мМ, що призвело лише до трохи вищого виходу ФАС. Проте тенденція до зниження загального балансу хлору залишається подібною в дослідах з різними концентраціями гліцину. Таким чином, ФАС (у формі Cl-Gly) не виявляється. На підставі наведених вище спостережень здається ймовірним, що реакція резорцину з ClO_2 утворює продукт перетворення з високою реакційною здатністю до ФАС

та/або Cl-Gly і утворює хлорований продукт перетворення. Це явище не спостерігалось у випадку інших гідроксифенолів, оскільки не було виявлено утворення FAS у випадку гідрохінону та катехолу.

Відомо, що гідроксифеноли, гідрохінон і катехол зазнають автоокислення [22, 23]. Повідомлялося, що автоокислення гідрохінону викликає утворення супероксидних радикалів ($O_2^{\bullet-}$) [24, 25]. Ці радикали, як правило, реактивні по відношенню до ClO_2 ($k(ClO_2 + O_2^{\bullet-}) = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при $pH > 6$) [26]. Таким чином, стехіометрія може бути зміщена утворенням $O_2^{\bullet-}$. Результати при pH 7 справді виявляють відхилення від норми порівняно з іншими досліджуваними сполуками, завдяки чому стехіометрія збільшується до 1:4,5, тобто 4,5 молекули ClO_2 реагують з однією молекулою модельної сполуки. Відомо, що автоокислення залежить від pH і повільніше при низькому pH [27, 28], оскільки автоокислення контролюється двічі депротонованим гідрохіноном [22]. Для підтвердження підвищеного попиту на ClO_2 під впливом автоокислення для цих сполук була визначена pH -залежна стехіометрія. Слід зауважити, що стехіометрію можна було виміряти лише при значеннях $pH < 7$ через надто швидке автоокислення при вищих значеннях pH . Результати підтверджують pH -залежну стехіометрію для гідрохінону та катехолу. Гідрохінон має стехіометрію 2:1 при $pH < 6$, а катехол показує стехіометрію 3:1 при $pH < 5$. Для резорцину не було виявлено pH -залежного автоокислення і стехіометрії.

Спостережуваний pH -залежний попит на ClO_2 можна пояснити циклом гідрохінону (рис. 17.15).

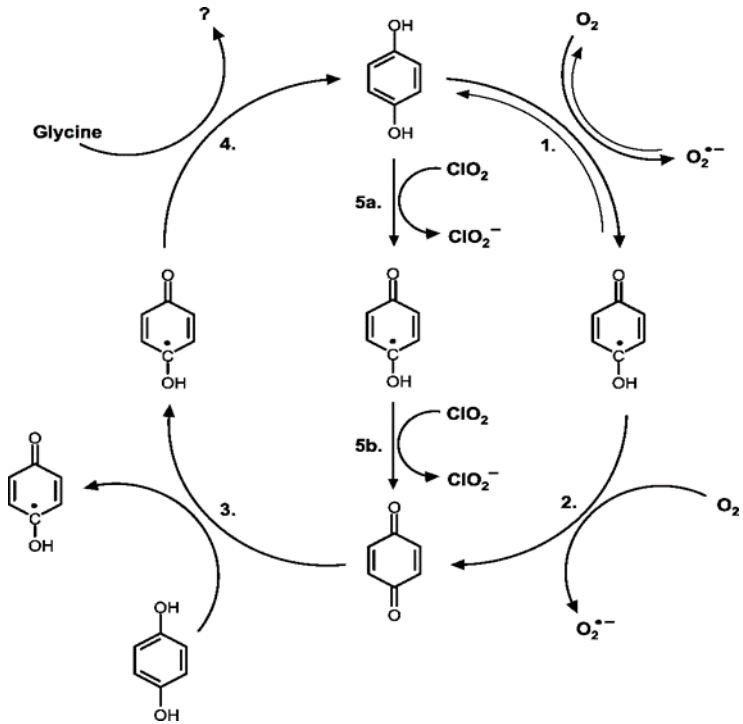


Рис. 17.15 Гідрохіноновий цикл. Гідрохінон автоокислюється O_2 з утворенням пара-BQ і $O_2^{\bullet-}$. BQ може реагувати з гідрохіноном з утворенням SQ, який знову може перетворюватися на гідрохінон. Цей цикл можна розірвати, додавши надлишок ClO_2 над гідрохіноном.

Гідрохінон може автоокислюватися O_2 і утворювати семіхінон (SQ) і $O_2^{\bullet-}$ ($K = 10^{-14}$ [25] (крок 1). SQ може далі реагувати з O_2 (крок 2) з утворенням пара-BQ та іншого $O_2^{\bullet-}$ ($k_{app} (SQ + O_2) = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при pH 7 [25]). Якщо

гідрохінон присутній у надлишку, він може реагувати з пара-ВQ (k_{app} (гідрохінон + ВQ) = $58 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при рН 7 [29, 30] для реформування SQ (крок 3). SQ може бути автоокисленим назад до пара-ВQ (крок 2) або може реагувати з електронодонорною сполукою (наприклад, гліцином) і реформувати гідрохінон (постуляція) (крок 4) і реагувати знову, як описано в кроці 1. Утворення $\text{O}_2^{\bullet-}$ може бути причиною високого попиту на ClO_2 при рівнях рН вище 6. $\text{O}_2^{\bullet-}$ швидко реагує з ClO_2 і утворює ClO_2^- [26]. Таким чином, гідрохінон і $\text{O}_2^{\bullet-}$ конкурують за ClO_2 , що спричиняє більшу спостережувану потребу в ClO_2 на розпад гідрохінону. Це додатково підкреслюється тим фактом, що високі потреби в ClO_2 спостерігаються лише при значеннях рН, які сприяють автоокисленню. Таким чином, без автоокислення при низькому рН не утворюється $\text{O}_2^{\bullet-}$, і не відбувається надмірного споживання ClO_2 . Повідомляється також, що реакція гідрохінону з пара-ВQ залежить від рН [30]. Тому крок 3 також не відбувається при нижчому рН. Крім того, повідомляється, що автоокислення прискорюється підвищеними концентраціями пара-ВQ [25, 31, 32]. Визначений баланс хлору не показав жодних суттєвих змін при рН 4, що також вказує на те, що високий попит на ClO_2 стався через побічні реакції, а не через основний шлях реакції з гідроксифенолами.

Стехіометрію катехолу 3:1 при низьких значеннях рН можна пояснити утворенням орто-ВQ, який підтверджено як нестабільну та реакційноздатну сполуку. Таким чином, здається дуже ймовірним, що орто-ВQ також реагує з ClO_2 з такою ж швидкістю реакції, як катехол при рН < 6, і таким чином збільшує спостережувану стехіометрію.

Слід зауважити, що експерименти для визначення стехіометричних співвідношень гідрохінону та катехолу

при рН 7 також проводили за відсутності гліцину (поглинач ФАС не був потрібен, оскільки ФАС не утворювався). У випадку гідрохінону стехіометрія змінювалася від 1:4 (з гліцином) до 1:3 (без гліцину). З іншого боку, стехіометрія катехолу не змінюється в присутності або відсутності гліцину при рН 7. Зміну стехіометрії знову можна пояснити нестабільністю гідрохінону. Концентрація гідрохінону в зразку без будь-якого додавання ClO_2 вже демонструє втрату 20 % від очікуваної концентрації. Це падіння концентрації може зменшити нахил розпаду гідрохінону порівняно з дозою ClO_2 , імітуючи менше споживання ClO_2 . Причиною цього спостереження є автоокислення гідрохінону O_2 [25, 28]. Схоже, що гліцин має стабілізуючу дію на нестабільну модельну сполуку гідрохінон. У присутності гліцину автоокислення цієї сполуки відбувається повільніше порівняно з відсутністю гліцину. Це явище ще не повністю вивчене і потребує подальшого дослідження.

17.5 Амінофеноли

Така ж реакційна поведінка гідроксифенолів спостерігалася для групи амінофенолів. У випадку орто- та пара-амінофенолу було виявлено майже 100 % ClO_2^- , а для метаамінофенолу було виміряно 50 % ФАС. На основі результатів можна припустити, що механізм реакції амінофенолів подібний до гідроксифенолів, як показано на рис. 17.14. В результаті ймовірне утворення хінонімінів. У випадку амінофенолів реакція переносу електрона (перший етап реакції) може відбуватися за амінною або гідроксильною групою. Таким чином, атака на аміни здається більш вірогідною через вищу кінетику реакції аніліну на ClO_2 порівняно з фенолом при рН 7 [33]. Однак

перша точка атаки не вплине на утворення FAS, оскільки механізм реакції аніліну та фенолу з ClO_2 також вважається подібним [34, 35].

У випадку амінофенолів нахил розпаду амінофенолу в залежності від дозованої концентрації ClO_2 є нелінійним. Здається, що відбуваються конкуруючі реакції, в результаті чого продукт перетворення з першої стадії реакції є таким же реакційноздатним, як і сам амінофенол. Насправді повідомлялося, що реакція амінофенолів може утворювати імінохінони, які мають високу реакційну здатність до первинних амінів [8, 36]. Подібно до гідроксифенолів, амінофеноли також піддаються автоокисленню, яке посилюється при підвищеному рН і температурі [37]. Здається розумним, що побічні реакції, що відбуваються, зміщують спостережувану стехіометрію, і не можна зробити загальних тверджень щодо стехіометричних співвідношень.

17.6 Практичне значення

Дане дослідження [1, 2] показало, що FAS є, безсумнівно, важливим побічним продуктом реакцій ClO_2 з фенольними фрагментами NOM і мікробруднювачами. Таким чином, FAS може сприяти дезінфекції та розкладанню забруднюючих речовин, що ще не розглядалося при застосуванні ClO_2 . Крім того, дане дослідження вказує на те, що слід наголошувати на моніторингу хлорованих DBP. Таким чином, важливо зазначити, що через ефект попереднього окислення ClO_2 набір побічних продуктів може відрізнитися від хлорування, що потребує подальшого дослідження.

Для кращого розуміння окислення фенолу ClO_2

необхідні додаткові дослідження. Найважливіше те, що експерименти для подібної процедури мають бути уніфіковані для забезпечення порівнянних результатів. Крім того, слід переконатися, що експериментально визначені виходи ФАС є стабільними і, таким чином, представляють його фактичні виходи. Слід досліджувати інші функціональні групи, приєднані до фенолу, щоб знайти попередники ФАС. Таким чином, можуть бути виявлені або більш швидко реагуючі (тобто більш релевантні) фрагменти, що утворюють ФАС, або структури з навіть більш високим виходом ФАС. Поєднання різних функціональних груп, приєднаних до одного фенольного фрагмента, може дати розуміння того, яка функціональна група має більш істотний вплив на перешкоджання утворенню ФАС (наприклад, 4-метилкатехол).

Література

1. Jutte M. et al. Reaction mechanisms of chlorine dioxide with phenolic compounds - Influence of different substituents on stoichiometric ratios and intrinsic formation of free available chlorine. P. 73-98. In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
2. Jutte M. et al. 2023. Reaction mechanisms of chlorine dioxide with phenolic compounds - Influence of different substituents on stoichiometric ratios and intrinsic

- formation of free available chlorine. *Environ Sci Technol.* Nov 28;57(47):18846-18855. doi: 10.1021/acs.est.2c09496.
3. Wajon, J.E., Rosenblatt, D.H., Burrows, E.P., 1982. Oxidation of Phenol and Hydroquinone by Chlorine Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 396-402. <https://doi.org/10.1021/es00101a006>
 4. Terhalle, J. et al. 2018. Chlorine Dioxide—Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9964-9971.
 5. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., Von Gunten, U., 2018. In Situ Formation of Free Chlorine during ClO₂ Treatment: Implications on the Formation of Disinfection Byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13421-13429. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04415>
 6. Hupperich, K. et al. 2020. Reaction of chlorine dioxide with organic matter - formation of inorganic products. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6, 2597-2606. <https://doi.org/10.1039/D0EW00408A>
 7. Zimmer, H., Lankin, D.C., Horgan, S.W., 1971. Oxidations with potassium nitrosodisulfonate (fremy's radical). The teuber reaction. *Chem. Rev.* 71, 229-246. <https://doi.org/10.1021/cr60270a005>
 8. Bruins, J.J., Albada, B., van Delft, F., 2018. ortho-Quinones and Analogues Thereof: Highly Reactive Intermediates for Fast and Selective Biofunctionalization. *Chem. - A Eur. J.* 24, 4749-4756. <https://doi.org/10.1002/chem.201703919>
 9. Mazza, S., Danishefsky, S., McCurry, P., 1974. Diels-Alder reactions of o-benzoquinones. *J. Org. Chem.* 39, 3610-3611. <https://doi.org/10.1021/jo00938a043>

10. Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G., von Gunten, U., 2014. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - A critical review. *Water Res.* 48, 15-42. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.030>
11. Su, W.-F., 2013. Characterization of Polymer, in: *Principles of Polymer Design and Synthesis. Lecture Notes in Chemistry.* Springer, pp. 89-110. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2_5
12. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* 42, 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
13. Renard, J.J., Bolker, H.I., 1976. The Chemistry of Chlorine Monoxide (Dichlorine Monoxide). *Chem. Rev.* 76, 487-508. <https://doi.org/10.1021/cr60302a004>
14. Sivey, J.D., McCullough, C.E., Roberts, A.L., 2010. Chlorine monoxide (ChO) and molecular chlorine (Cl₂) as active chlorinating agents in reaction of dimethenamid with aqueous free chlorine. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3357-3362. <https://doi.org/10.1021/es9038903>
15. Heeb, M.B. et al. 2017. Formation and reactivity of inorganic and organic chloramines and bromamines during oxidative water treatment. *Water Res.* 110, 91-101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.065>
16. Jutte, M. et al. 2023. Bacterial inactivation processes in water disinfection - mechanistic aspects of primary and secondary oxidants - A critical review. *Water Res.* 231, 119626.
17. Wajon, J.E., Morris, J.C., 1982. Rates of Formation of N-

- Bromo Amines in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* 21, 4258-4263. <https://doi.org/10.1021/ic00142a030>
18. Hawkins, C.L., Davies, M.J., 2005. The role of reactive -bromo species and radical intermediates in hypobromous acid-induced protein oxidation. *Free Radic. Biol. Med.* 39, 900-912. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2005.05.011>
 19. Han, J., Zhang, X., Li, W., Jiang, J., 2021. Low chlorine impurity might be beneficial in chlorine dioxide disinfection. *Water Res.* 188, 116520. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116520>
 20. Gan, W. et al. 2019. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances. *Water Res.* 159, 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>
 21. Gordon, G., Kieffer, R.G., Rosenblatt, D.H., 1972. The Chemistry of chlorine dioxide. *Prog. Inorg. Chem.* 15, 200-286. <https://doi.org/10.1093/litimag/imq040>
 22. James, T.H., Snell, J.M., Weissberger, A., 1938. Oxidation Processes. XII. 1 The Autoxidation of Hydroquinone and of the Mono-, Di- and Trimethylhydroquinones. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2084-2093. <https://doi.org/10.1021/ja01276a020>
 23. Schusler-Van Hees, M.T.I.W., Beijersbergen Van Henegouwen, G.M.J., Stoutenberg, P., 1985. Autoxidation of catechol(amine)s. *Pharm. Weekbl. Sci.* Ed. 7, 245-251. <https://doi.org/10.1007/BF01959197>
 24. Cadenas, E. et al. 1988. Effect of superoxide dismutase on the autoxidation of various hydroquinones-A possible role of superoxide dismutase as a superoxide: Semiquinone oxidoreductase. *Free Radic. Biol. Med.* 5,

- 71-79. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(88\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0891-5849(88)90032-9)
25. Eyer, P., 1991. Effects of superoxide dismutase on the autoxidation of 1,4-hydroquinone. *Chem. Biol. Interact.* 80, 159-176. [https://doi.org/10.1016/0009-2797\(91\)90022-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2797(91)90022-Y)
26. Huie, R.E., Neta, P., 1986. Kinetics of one-electron transfer reactions involving ClO₂ and NO₂. *J. Phys. Chem.* 90, 1193-1198. <https://doi.org/10.1021/j100278a046>
27. La Mer, V.K., Rideal, E.K., 1924. The influence of hydrogen concentration on the auto-oxidation of hydroquinone. A note on the stability of the quinhydrone electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 46, 223-231. <https://doi.org/10.1021/ja01666a030>
28. Reinders, W., Dingemans, P., 1934. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Hydrochinon mitLuftsauerstoff. I. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* 53, 209-230. <https://doi.org/10.1002/recl.19340530304>
29. Rodriguez, E.M., von Gunten, U., 2020. Generation of hydroxyl radical during chlorination of hydroxyphenols and natural organic matter extracts. *Water Res.* 177. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115691>
30. Yamazaki, I., Ohnishi, T., 1966. One-electron-transfer reactions in biochemical systems I. Kinetic analysis of the oxidation-reduction equilibrium between quinol-quinone and ferro- ferricytochrome c. *Biochim. Biophys. Acta - Biophys. Incl. Photosynth.* 112, 469-481. [https://doi.org/10.1016/0926-6585\(66\)90249-4](https://doi.org/10.1016/0926-6585(66)90249-4)
31. Ishii, T., Fridovich, I., 1990. Dual effects of superoxide dismutase on the autoxidation of 1,4-naphthoquinone. *Free Radic. Biol. Med.* 8, 21-24. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(90\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0891-5849(90)90140-E)

32. Roginsky, V.A., Pisarenko, L.M., Bors, W., Michel, C., 1999. The kinetics and thermodynamics of quinone-semiquinone-hydroquinone systems under physiological conditions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 871-876. <https://doi.org/10.1039/a807650b>
33. Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1027-1284. <https://doi.org/10.1063/L555808>
34. Aguilar, C.A.H. et al. 2013. A much-needed mechanism and reaction rate for the oxidation of phenols with ClO₂: A joint experimental and computational study. *Aust. J. Chem.* 66, 814-824. <https://doi.org/10.1071/CH13101>
35. Aguilar, C.A.H., Narayanan, J., Singh, N., Thangarasu, P., 2014. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO₂: A combined experimental and computational study. *J. Phys. Org. Chem.* 27, 440-449. <https://doi.org/10.1002/poc.3281>
36. Barry, C.E., Nayar, P.G., Begley, T.P., 1988. Phenoxazinone synthase: Enzymatic catalysis of an aminophenol oxidative cascade. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3333-3334. <https://doi.org/10.1021/ja00218a072>
37. Oancea, D., Puiu, M., 2003. Temperature and pH Effects on the kinetics of 2-aminophenol autooxidation in aqueous solution. *Open Chem.* 1, 233-241. <https://doi.org/10.2478/bf02476226>

РОЗДІЛ 18

УЧАСТЬ ВІЛЬНОГО АКТИВНОГО ХЛОРУ ЯК ВТОРИННОГО ОКИСЛЮВАЧА ПІД ЧАС ДЕЗІНФЕКЦІЇ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ

Останнім часом увагу привернуто до внутрішнього утворення вторинних окислювачів [1], які утворюються в реакціях первинних окислювачів зі специфічними партнерами по реакції і можуть далі окислювати неподатливі сполуки. Наприклад, широко вивчено утворення гідроксильних радикалів ($\bullet\text{OH}$) у реакціях O_3 [2]. Реакційна здатність $\bullet\text{OH}$ з широким діапазоном різних сполук є дуже високою, тому $\bullet\text{OH}$ є одним із найбільш неселективних відомих окислювачів [3]. Повідомлялося, що в присутності $t\text{-BuOH}$ як селективного поглинача $\bullet\text{OH}$ інактивація *Bacillus subtilis* перешкоджалась [4]. Нещодавно було показано, що ClO_2 реагує, наприклад, з фенольними сполуками та утворює ФАС як вторинний окислювач [5, 6]. Оскільки ФАС також є дезінфікуючим засобом, цікаво дослідити, наскільки сильно його утворення впливає на процес дезінфекції. У той час як участь $\bullet\text{OH}$ у механізмі реакції O_3 вивчена, участь ФАС у механізмах на основі ClO_2 все ще мало досліджена. Останнім часом доведено, що ClO_2 утворює ФАС також у реакції з певними амінокислотами, наприклад, тирозином і триптофаном [7]. Можливо, утворення ФАС також відбувається в реакції ClO_2 з білками всередині клітини. Внутрішньо утворений ФАС може спричинити подальше пошкодження мікробних клітин. З цією метою немає жодного дослідження, яке б вивчало власне утворення ФАС під час дезінфекції бактеріальних клітин на основі ClO_2 .

Метою роботи [8] було дослідження впливу

внутрішнього ФАС на дезінфекцію ClO_2 *E. coli*.

18.1 Кінетика інактивації

Кінетика інактивації (k) бактерії конкретним окислювачем може сильно відрізнятися залежно від штаму та від того, чи штам культивували з колекції культур або зразків навколишнього середовища [9]. Наприклад, інактивація *E. coli* ClO_2 може відрізнятися від 10^3 до $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (1). Для включення досліджуваного штаму *E. coli* MG1655 також визначали кінетику інактивації. Для визначення кінетики інактивації можна використовувати рівняння 1.

$$\ln(Nt/N_0) = -k \int [\text{ClO}_2] dt \quad (1)$$

Таким чином, Nt / N_0 - це інактивація *E. coli* на основі кількості КУО в певний час t , а інтеграл залишкового ClO_2 за час представляє експозицію. Побудувавши графік залежності інактивації від впливу окислювача, нахил лінійної відповідності дорівнює відповідній кінетиці інактивації. Результати показано на рис. 18.1.

Визначена швидкість інактивації штаму MG1655 ($k = 6,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) відповідає літературним значенням для інших штамів *E. coli* [1]. Однак через швидке споживання ClO_2 і сильну інактивацію кишкової палички можна використати лише короткий проміжок часу для визначення кінетики інактивації. ClO_2 повністю витрачався через 30 секунд (рис. 18.2), а збільшення початкової дози ClO_2 до 1 мг/л призвело до повної інактивації *E. coli* лише через 10 секунд.

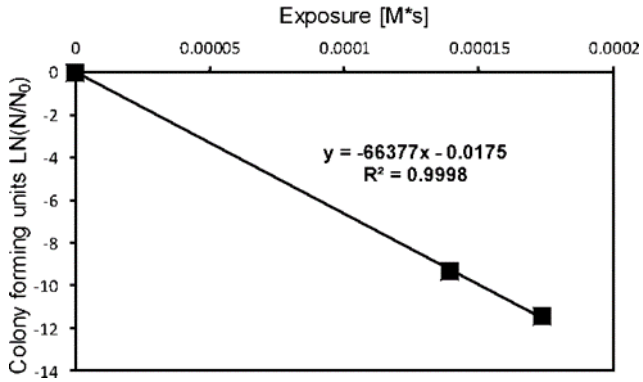


Рис. 18.1 Інактивація *E. coli* шляхом додавання 7 мкМ ClO_2 (0,5 мг/л). ClO_2 додавали до суспензії *E. coli* в PBS при рН 7 і 25 °С. Показано залежність підрахованих КУО за певний час від визначеного впливу ClO_2 . Кількість клітин визначали шляхом висіву серії розведень на чашки з агаром та інкубації при 37 °С протягом 24 годин.

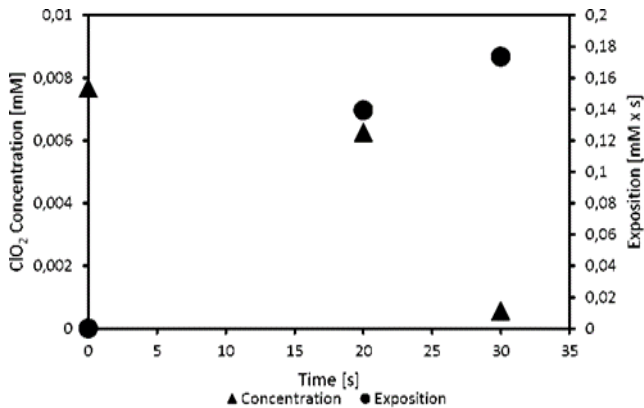


Рис. 18.2 Вичерпання 7 мкМ ClO_2 у присутності *E. coli* (початкова $\text{OD}_{600} = 0,1$) з часом. OD_{600} - оптична щільність при 600 нм. Вторинна вісь ординат показує розрахований вплив ClO_2 .

Тому була розроблена нова концепція, яка дозволяє стверджувати про інактивацію навіть при низьких початкових концентраціях ClO_2 , які не можуть бути виявлені вимірюванням експозиції. На рис. 18.3 показані криві росту необробленої *E. coli* та *E. coli*, обробленої 7 мкМ ClO_2 , у результаті чого реакція була зупинена через 10, 20 та 30 секунд.

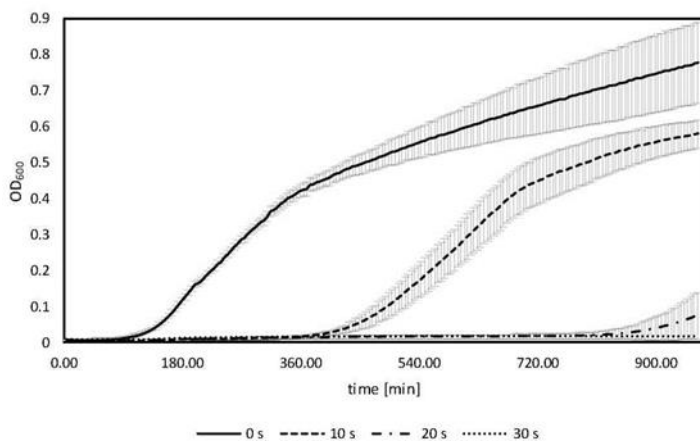


Рис. 18.3 Крива росту *E. coli* після різних часових впливів ClO_2 , визначених планшет-рідером. OD при 600 нм визначали протягом 16 годин кожні 5 хвилин при 37°C . Умови експерименту: до суспензії *E. coli* додали 7 мкМ ClO_2 при рН 7,8 і 25°C . Зразки відбирали в певний час, і реакцію зупиняли за допомогою тіосульфату. Аліквоти переносили в 96-лунковий планшет і змішували з середовищем LB 2:1. Кожен зразок вимірювали 8 разів у різних лунках, таким чином, точки даних показують середні значення восьмикратного визначення, а стовпчики помилок представляють стандартне відхилення.

Результати показують, що довший час реакції (вищий

вплив окислювача) ClO_2 призводить до зміщення кривої росту та збільшення лаг-фази. У зв'язку зі збільшенням впливу окислювача, решта *E. coli* вимагає більше часу для досягнення $\text{OD } 600 > 0,1$, щоб увійти в експоненціальну фазу. Навіть короткий час реакції в 10 секунд може спричинити майже потрібну затримку логарифмічної фази порівняно з необробленим зразком, і через 30 секунд у досліджуваному зразку не буде спостерігатися зростання бактерій впродовж 16 годин.

Оскільки час для спостережуваного ефекту дуже короткий, зразок був модифікований шляхом додавання NOM (5 мг/л DOC). Завдяки NOM слід додати більш високі концентрації ClO_2 внаслідок його виснаження фенольними фрагментами в NOM. Щоб оцінити оптимальну концентрацію та спостерігати ефект протягом відстежуваного часу, додавали різні початкові концентрації ClO_2 (2-200 мкМ). Результати, представлені на рис. 18.4, показують, що початковий ClO_2 у концентрації 100 мкМ демонструє відповідне збільшення лаг-фази порівняно з еталонним зразком без додавання ClO_2 . Це дозволяє спостерігати можливе зменшення лаг-фази в присутності метіоніну. При вищих концентраціях (наприклад, 200 мкМ ClO_2) не спостерігається зростання протягом контрольованого діапазону часу.

18.2 Участь FACS в інактивації на основі ClO_2

Щоб дослідити, чи дійсно утворений FACS відіграє роль при застосуванні ClO_2 , було проведено інактивацію *E. coli* у присутності NOM та селективного поглинача FACS. NOM був доданий, щоб ініціювати утворення FACS (заявлений вихід $\sim 25\%$) [5, 10].

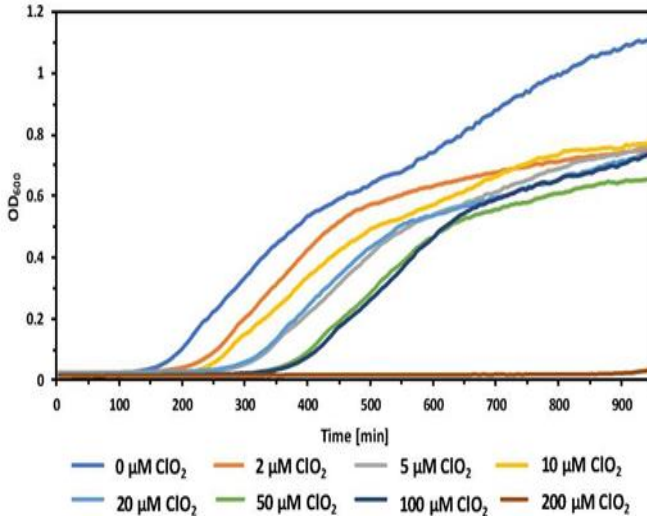


Рис. 18.4 Залежна від дози інактивація *E. coli* ClO₂. ClO₂ додавали в різних концентраціях до суспензії *E. coli*, що містила NOM (DOC 5 мг/л) у PBS pH = 7,8. Усі експерименти проводили у чотирикратному визначенні, а лінії представляють середні значення. Для підвищення наочності стандартні відхилення результатів були видалені.

Таке ж дозування було досліджено також для FAC. Результати показують, що концентрація FAC, яка необхідна для спостереження повної інактивації, нижча порівняно з ClO₂ (тобто повної інактивації можна досягти за допомогою 100 мкМ FAC). Причиною цього спостереження є нижча реакційна здатність між FAC і фенольними фрагментами в NOM [11]. Для ілюстрації, що FAC можна успішно очищати метіоніном і запобігти дезінфекції, 50 мкМ FAC додавали до різних суспензій *E. coli*, що містять різні концентрації

метіоніну. Результати показують, що підвищення концентрації метіоніну спричиняє значне зниження ефективності дезінфекції. Причому, амінокислота метіонін не впливала на криву росту кишкової палички.

Таким чином, 100 мкМ ClO_2 і 50 мкМ FАC наносили на зразки, які містили різні концентрації метіоніну. Метіонін дуже швидко реагує з FАC ($k_{app} = 6,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [11]) і дуже повільно з ClO_2 ($k_{app} = 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при рН 7 [12]). Таким чином, утруднена інактивація в присутності метіоніну вказує на участь FАC у дезінфекції ClO_2 . Встановлено, що час затримки *E. coli* без додавання окислювача становить 190-198 хвилин. Після додавання ClO_2 лаг-фаза збільшувалася на 38 % за відсутності метіоніну. Якщо метіонін додавали в низьких концентраціях (5 - 50 мкМ), істотного впливу на лаг-фазу не спостерігалось. Однак, якщо метіонін додавали у вищій концентрації (100 мкМ), лаг-фаза скорочувалася до рівня, подібного до лаг-фази, якщо не було додано ClO_2 . Це можна пояснити тим фактом, що ClO_2 , ймовірно, був повністю спожитий фенольними частинами NOM, і спостережуваний ефект у збільшенні лаг-фази викликаний FАC, а не ClO_2 . Це узгоджується з результатами експериментів, коли FАC додавали безпосередньо до розчину, і спостерігали дуже сильну затримку лаг-фази.

На рис. 18.5 показані криві росту *E. coli* за присутності та відсутності 100 мкМ метіоніну після додавання ClO_2 порівняно з кривою росту без будь-якого окислювача. Можна побачити, що крива росту в присутності 100 мкМ метіоніну має подібну тенденцію до зразка без додавання ClO_2 . Таким чином, можна припустити, що FАC повністю очищений.

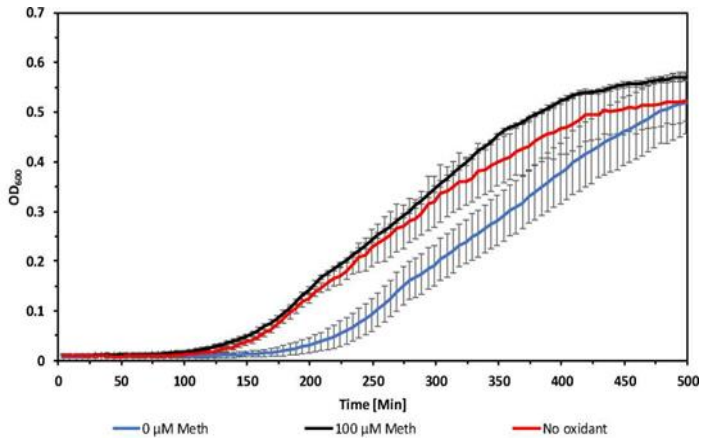


Рис. 18.5 Інактивація *E. coli* за присутності (чорна лінія) та відсутності (синя лінія) 100 мкМ метіоніну. Чорна лінія позначає контрольний зразок *E. coli* без додавання ClO_2 . Зразки містили *E. coli* ($\text{OD}_{600} = 0,1$) і NOM ($\text{DOC} = 5$ мг/л). Усі зразки вимірювали у чотириразовому визначенні, а смужки похибок представляють стандартне відхилення результатів.

На основі результатів неможливо розрахувати фракцію FAS, яка утворюється внутрішньо і відповідає за інактивацію *E. coli*. Однією з причин є те, що подовження лаг-фази не демонструє лінійної тенденції зі збільшенням дози FAS. Таким чином, подовження лаг-фази не можна перенести на відповідну дозу FAS. Крім того, інактивація ClO_2 у присутності різних рівнів метіоніну також не має лінійних тенденцій. Це робить точну оцінку непрактичною.

18.3 рН залежна інактивація

Щоб дослідити рН-залежну інактивацію *E. coli*, експеримент також проводили при різних значеннях рН і порівнювали з літературними даними. Ofori et al. [13] показали, що при рН 6,55 інактивація лише на 0,5 log одиниць була досягнута після додавання 1 мг/л ClO_2 . Інактивація покращилася шляхом підвищення рН за тих же умов реакції. При рН 7,4 і 8,5 можна спостерігати інактивацію 3 і 4 log відповідно. Довжина лаг-фази демонструє рН-залежну тенденцію навіть без додавання ClO_2 (рН 6,5 < рН 7,5 < рН 8,5). Результати показують, що при рН 6,5 не спостерігалось зростання кишкової палички після додавання ClO_2 . При рН 7,5 і 8,5 подовження лаг-фази становило 197 % і 175 % відповідно. Ці результати суперечать значенням, повідомленим Ofori et al. [13], щодо тенденції рН. Однак ці експерименти були проведені за відсутності НОМ. НОМ складається з фенольних фрагментів, які реагують із ClO_2 [14]. Швидкість реакції залежить від рН через специфікацію фенольних сполук. Наприклад, pK_a фенолу 10 [14]. Таким чином, при нижчих значеннях рН ClO_2 виявляє меншу взаємодію з НОМ, що призводить до більш високого впливу ClO_2 і викликає сильнішу інактивацію *E. coli*. Якщо рН підвищується, реакція ClO_2 з НОМ стає швидшою, а сила дезінфекції знижується. Крім того, специфікація вторинного окислювача ФАС може відповідати за це спостереження (pK_a (НОСІ/ОСІ⁻):7,54 [11], оскільки НОСІ є сильнішим дезінфікуючим засобом порівняно з ОСІ⁻. Час подвоєння був подовжений порівняно з 36,1 хв при рН 7,5 і 8,5. Це показує, що ClO_2 викликав деяке пошкодження клітин, яке перешкоджало швидкості відновлення *E. coli*.

Висновок і прогноз

На основі досягнутих результатів у цьому дослідженні [8] можна зробити висновок, що FAS дійсно відіграє важливу роль у механізмах дезінфекції на основі ClO_2 , особливо в присутності NOM. FAS, що утворюється в реакції з NOM, здається, є основним окислювачем у сценаріях попереднього окислення ClO_2 . Це також може пояснити рН-залежну інактивацію, яка показала, що сильніша інактивація *E. coli* може бути досягнута при нижчому рН, оскільки HOCl є в 100 разів сильнішим дезінфікуючим засобом, ніж OCl^- і застосовується залежна від рН дезінфекція хлорування, навіть якщо основним окислювачем є ClO_2 . Крім того, поглинання ClO_2 NOM може бути збільшено при вищому рН. У випадку вторинної дезінфекції в системі розподілу, де надлишок ClO_2 застосовується до дуже чистих водних матриць, ситуація може бути іншою, і її необхідно оцінити в майбутніх дослідженнях.

Подальші дослідження щодо участі FAS можуть бути проведені шляхом вивчення відмінностей у спостережуваних пошкодженнях клітин у присутності та відсутності метіоніну. Наприклад, можуть відрізнятись пошкодження мембрани (проникність) або зміна білка. Нарешті, слід дослідити відмінності в деградації ДНК, що може мати значення для видалення гена, стійкого до антибіотиків.

Література

1. Jutte M. et al. 2023. Bacterial inactivation processes in water disinfection - mechanistic aspects of primary and

- secondary oxidants - A critical review. *Water Res.* 231, 119626. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119626>
2. von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>
 3. Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ('OH/-O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886. <https://doi.org/10.1063/L555805>
 4. Cho, M., Lee, Y., Chung, H., Yoon, J., 2004. Inactivation of *Escherichia coli* by Photochemical Reaction of Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-Neutral pHs. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1129-1134. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.2.1129-1134.2004>
 5. Rouge, V., Allard, S., Croue, J.P., Von Gunten, U., 2018. In Situ Formation of Free Chlorine during ClO₂ Treatment: Implications on the Formation of Disinfection Byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13421-13429. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04415>
 6. Terhalle, J. et al. 2018. Chlorine Dioxide—Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 52,9964-9971.
 7. Jutte M. et al. 2022. Novel insights into chlorine dioxide based disinfection mechanisms - investigation of the reaction with amino acids. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 8, 630-639. <https://doi.org/10.1039/D1EW00812A>
 8. Jutte M. et al. Participation of free available chlorine as

- secondary oxidant during chlorine dioxide based disinfection mechanisms of *Escherichia coli* - Effect of extracellularly formed FAC. P. 119-134. In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
9. Mwatondo, M.H., Silverman, A.I., 2021. *Escherichia coli* and *Enterococcus* spp. Indigenous to Wastewater Have Slower Free Chlorine Disinfection Rates than Their Laboratory-Cultured Counterparts. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8, 1091-1097. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00732>
 10. Hupperich, K. et al. 2020. Reaction of chlorine dioxide with organic matter - formation of inorganic products. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6, 2597-2606. <https://doi.org/10.1039/D0EW00408A>
 11. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* 42, 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
 12. Noss, C.I., Hauchman, F.S., Olivieri, V.P., 1986. Chlorine dioxide reactivity with proteins. *Water Res.* 20, 351-356. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90083-7)
 13. Ofori, I., Maddila, S., Lin, J., Jonnalagadda, S.B., 2017. Chlorine dioxide oxidation of *Escherichia coli* in water- A study of the disinfection kinetics and mechanism. *J.*

Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst.
Environ. Eng. 52, 598-606.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1293993>

14. Hoigne, J., Bader, H., 1994. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds. Water Res. 28, 45-55.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90118-X)

РОЗДІЛ 19

ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТВОРЕННЯ, МОДЕЛЮВАННЯ ТА МІНІМІЗАЦІЇ ВМІСТУ ХЛОРИТІВ ТА ХЛОРАТІВ ПІСЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ

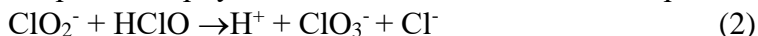
19.1 Особливості утворення та видалення хлоритів і хлоратів

Результатом окисних реакцій діоксиду хлору з компонентами води, як зазначено вище, є продукти його відновлення – хлорити, гіпохлорити, хлориди та незначна кількість хлоратів в результаті реакції дипропорціонування діоксиду хлору.

Утворення хлоритів та хлоратів у воді може мати місце внаслідок розпаду ClO_2 у лужному середовищі – (реакція 1), або під дією світла:



Хлорати можуть утворюватися при окисненні хлоритів хлорнуватистою кислотою відповідно реакції (2):



Можлива токсичність діоксиду хлору та його побічних продуктів у питній воді стимулюють дослідження умов та рівнів утворення побічних продуктів, методи їх видалення з води та ін.

Усі дезінфекційні засоби мають реакційні молекули, здатні змінити хімічну природу органічних речовин, у воді. Тому проблема альтернативних дезінфектантів пов'язана також з іншими аспектами обробки води, зокрема з проблемою видалення органічних попередників з води до дезінфекції [1].

У роботі [2] обговорюється утворення побічних продуктів при знезараженні питної води. При хлоруванні утворюються хлораміни, хлорфеноли, ТГМ, галоїдоцтові кислоти тощо (такі як хлоралгідрат, хлорціан, хлоровані ацетонітрили). Діоксид хлору мінімально утворює хлоровані органічні сполуки, але залишковий вихідний хлорит – найбільш небезпечний у цьому випадку. При озонуванні утворюються бромати. Також, при використанні окиснювачів, утворюється формальдегід. Побічні продукти є потенційно небезпечними як канцерогени.

Утворення хлоритів протікає приблизно з виходом 60-70 % у розрахунку на використаний діоксид хлору [3], тобто – 1 мг ClO_2 відновлюється до 0,6-0,7 мг ClO_2^- . За іншими даними [4] вихід хлоритів становить 50-70% залежно від якості води.

Дослідження [5] присвячено питанням підготовки питної води з використанням діоксиду хлору для попереднього окиснення або знезараження. Викладено переваги та недоліки діоксиду хлору, причому, в числі останніх – утворення у розчині хлориту та хлорату. Розглядається хімізм взаємодії діоксиду хлору, хлоритів та хлоратів з озоном, хлором, відновниками типу сірчистого ангідриду та його похідних, хлоридом заліза та активним вугіллям. Обговорюється можливість використання УФ-випромінювання для фотохімічного розкладання хлориту та діоксиду хлору. Викладено результати змін концентрацій діоксиду хлору, хлорату та хлориту на 2-х водопроводах, що відрізняються вихідними характеристиками води.

Представлені [6] результати досліджень, що проводилися з метою уточнення відомостей щодо утворення хлоритів при знезараженні води ClO_2 та визначення умов, за яких утворення хлоритів під впливом

ClO_2 , а також галогенпохідних органічних сполук під впливом Cl_2 може бути зведено до мінімуму при знезараженні води з великим вмістом бромідів. Результати експериментів показали, що швидкість утворення хлоритів відображає швидкість споживання ClO_2 , при цьому кількість хлоритів, що утворюються, становить 60 % від поглиненого ClO_2 . При знезаражуванні води хлоруванням в результаті окиснення бромідів ClO_2 утворюється Br_2 , який реагує з органічними сполуками інтенсивніше, ніж хлор, з утворенням ТГМ і ГОС. Зменшення кількості небажаних продуктів, що утворюються, спостерігалось при обробці води ClO_2 та його реакції з органічними домішками до введення Cl_2 . Попередня обробка води ClO_2 у концентрації 1 мг/дм³ за 2 години до застосування Cl_2 у концентрації 2 мг/дм³ сприяло зменшенню утворення ТГМ на 60 % порівняно з їх кількістю, що утворюється при дії тільки Cl_2 . При цьому утворення хлоритів зменшується на 90 % порівняно з їх кількістю, що утворюється при дії тільки ClO_2 .

У роботі [7] представлені результати вивчення хлоритів та хлоратів у статистично обґрунтованих багатофакторних експериментах з використанням природних та штучно приготовлених вод, які обробляли діоксидом хлору з метою вивчення впливу різних (фізичних, хімічних) параметрів води на утворення побічних продуктів дезінфекції. Розроблено прогнозовані рівняння моделі утворення побічних продуктів, які оцінені із застосуванням внутрішньої та зовнішньої валідації. Пропонуються такі рівняння, які здатні передбачити реакцію діоксиду хлору з конкретною водою та потенціал утворення при цьому хлоритів та хлоратів у межах заданих обмежень.

У огляді літератури відомого американського дослідника Е.М. Aieta із співавторами [4] наведені дані щодо утворення хлоритів та хлоратів при використанні діоксиду хлору для обробки сирої та готової води.

До зразків вихідної та обробленої ClO_2 води дозували розчин діоксиду хлору (1 мг/дм^3), і контролювали форми хлору у часі. Вихідна вода не містила залишкових концентрацій хлору чи інших окиснювачів.

У зразку вихідної води весь доданий діоксид хлору був повністю поглинений протягом 2 годин. Приблизно 70 % діоксиду хлору відновилося до хлоритів, жодних значних змін у формах хлору не було відзначено до 48 годин контакту. Концентрація хлорат-іону була нижчою за чутливість методу визначення у всіх зразках.

У зразку готової води містився залишковий вільний хлор у концентрації $0,515 \text{ мг/дм}^3$, а також залишковий хлорит-аніон у концентрації $0,04 \text{ мг/дм}^3$. Менш ніж 50 % діоксиду хлору у обробленій воді було поглинено за перші 2 години контактного часу. Весь діоксид хлору був поглинений через 24 години після дозування. Залишкова концентрація хлоритів підвищувалася за перші 24 години контактного часу внаслідок відновлення двоокису хлору. Сума концентрацій діоксиду хлору та хлоритів знижувалася від $0,91 \text{ мг/дм}^3$ через 1 годину контакту до $0,85$, $0,73$ та $0,69 \text{ мг/дм}^3$ через 2, 24, та 48 годин відповідно. Це вказує, що додатково до відновлення діоксиду хлору до хлоритів деяка частина діоксиду хлору і хлоритів відновлюється до хлоридів.

Інтерес представляє зростання концентрації залишкового хлору через 1 годину контакту і подальше зниження за 48 годин, що може бути результатом взаємодії хлору (у вигляді NClO) з хлоритами з утворенням хлоратів.

У цьому випадку кількість сформованого хлорату не перевищувала межу виявлення. Причина видимого зростання залишкової концентрації хлору тоді (1983 рік) була невідома.

У м. Тулон (Франція), відповідно до програм модернізації водопровідної станції проведено тривалі дослідження щодо використання діоксиду хлору для постзнезараження води з метою подолання проблем, зумовлених попереднім її хлоруванням [8]. Діоксид хлору вводили у воду безпосередньо перед подачею в мережі; контролювали якість води за органолептичними та мікробіологічними показниками, вмістом органічних речовин, а також можливих побічних продуктів окиснення у точках розподільчої мережі, спеціально обраних з урахуванням розміщення водоспоживачів. Аналіз отриманих результатів показав, що введення діоксиду хлору в дозах $0,2-0,3 \text{ мг/дм}^3$ забезпечує необхідні органолептичні та мікробіологічні характеристики води у споживачів. При підвищеній температурі води та підвищенні вмісту в ній органічних речовин (влітку) використання діоксиду хлору в тих же дозах веде до деякого підвищення утворення хлоритів і хлоратів (у кількостях, що нижчі за регламентовані європейськими стандартами). При обробці води діоксидом хлору не утворюються хлороформ та/або інші тригалогенметани. Однак, у літній період при проведенні попереднього хлорування води в ній з'являються загальні галогенорганічні сполуки, кількість яких у зимовий період суттєво нижча і нестабільна, що не дозволило встановити точну причину їхньої появи (внаслідок передозування Cl_2 або прямої дії ClO_2). Згідно з програмою модернізації ВОС передбачувана заміна попереднього хлорування на попереднє озонування та

застосування флотаційної обробки, використання діоксиду хлору на стадії постзнезараження, як показано в результаті проведеної роботи авторами статті, є найкращим вирішенням проблеми якості питної води в розподільчій мережі.

Розглянуто джерела хлоритів та хлоратів у питній воді, їх поведінка в процесі очищення води, гігієнічна значимість та нормовані значення [9]. Хлорити та хлорати присутні у водах річок Маас та Рейн. Цю воду направляють на очищення після відстоювання та фільтрації через пісок, після чого їх вміст знижується. Програма контролю 1991-1995 років дозволила визначити їх вміст у річковій воді, що коливався в межах 10-40 мкг/дм³. Після озонування та фільтрування через активне вугілля значного зниження їх вмісту – порівняно з водою після фільтрації та відстоювання – не відбувалося. Таке зниження спостерігали після обробки гіпохлоритом натрію. Середній вміст хлоритів та хлоратів у питній воді різних водоочисних станцій може досягати 40 мкг/дм³. Видимих наслідків впливу таких концентрацій на людину не виявлено.

Зменшення неорганічних побічних продуктів діоксиду хлору у питній воді – іонів хлориту та хлорату – актуальна проблема, якщо розглядати ClO₂ як адекватну альтернативу при обробці води. Як показано в роботі [10], використання іонів сульфату або діоксиду сірки дозволяє видалити хлорит-іон до рівня нижче 0,1 мг/дм³ протягом хвилини з подальшим впливом вільним хлором для видалення сульфат-іону та діоксиду сірки. Стехіометрія та кінетика реакцій описані для рН 5,5-8,5 таким чином, щоб результати могли бути застосовані безпосередньо до існуючих схем обробки питної води.

Перед авторами роботи [11] було поставлено

специфічне завдання видалення залишкових концентрацій діоксиду хлору та хлору у воді, що надходить на гемодіаліз. Вода, що надходить у клініку, містила залишкові концентрації хлоритів та загального хлору (> 90 % як вільний хлор) $0,19-0,67$ мг/дм³ та $0,11-0,70$ мг/дм³ відповідно.

Гранульоване активоване вугілля (ГАУ) забезпечувало зниження хлоритів на 86 ± 7 % при рН 7 та сумарному навантаженні хлоритів на ГАУ 9 мг/1г вугілля. Жодне із двох досліджених зразків вугілля не знизив вміст хлоритів до рівня аналітичної межі виявлення ($0,016$ мг/дм³). Відносно постійні, низькі рівні ($0,05 \pm 0,04$ мг/дм³) було отримано протягом усього вивчення.

Констатовано значне зменшення хлоритів та хлору за допомогою застосування промислового пом'якшувача. Однак пошкодження синтетичних смол окиснювачами усувало можливість використання іонного обміну для видалення діоксиду хлору, хлоритів, хлоратів або хлору. Фільтрування (картриджі 5 μ m) не видаляло хлорити або хлор.

Зворотній осмос (ЗО) при тиску 1030 кПа знизив кількість хлоритів на 68 ± 14 %. Подальше видалення хлоритів було можливим, якщо ЗО використовували при тиску 2760 кПа. Хлор видалено нижче рівня межі виявлення. Коли вода мала нейтральне значення рН, перед ЗО використовували ГАУ для запобігання мембранного пошкодження хлором або хлоритами. Передбачалося, що хлорати рівноцінні діоксиду хлору по відношенню до мембран протягом зворотно-осмотичного очищення.

За всіх видів обробки єдиний окиснювач, виявлений в очищеній воді, був хлорит. У більш ніж половині досліджень хлорит не було виявлено. При виявленні

концентрація становила 0,08 мг/дм³. В цілому, повна обробка видаляла від 92±4 % до 95±6 % всього хлориту. Весь хлор був видалений до межі виявлення.

Попередні дані показують, що апробовані методи обробки води ефективні при видаленні хлориту та хлору у клініці гемодіалізу.

Наведено [12] результати лабораторних дослідів, які мали на меті вивчення впливу органічних домішок на утворення хлоритів при обробці води ClO₂. Досліди проводились як на штучно приготовлених розчинах, так і на природних водах. Встановлено, що за високих концентрацій органічних домішок у воді використання ClO₂ для хлорування води призводить до утворення хлоритів, при цьому необхідна залишкова доза ClO₂ в обробленій воді не досягається. Тому для вод із високою концентрацією органічних домішок використання ClO₂ доцільно у разі, якщо здійснюється видалення з води хлоритів. Показано, що для видалення хлоритів може бути використане активоване вугілля, проте з часом його ємність падає, мабуть, через вибірку сорбцію.

Показано, що хлорати, відомі як побічні продукти дезінфекції води діоксидом хлору, можуть утворюватися в хлорованій воді (в присутності залишкового вільного хлору) після її обробки озоном; вивчено та описано детальний механізм формування хлоратів при цьому. Важливими умовами підвищеного утворення хлоратів є висока лужність води, а також одночасне використання обробки води перекисом водню і озоном.

При комбінованому використанні хлору та озону можливий перебіг наступної реакції [13]:



що наголошує на можливості утворення хлоритів при

озонуванні води, що містить вільний хлор.

Вивчено взаємодію хлоритів з активованим вугіллям та з ваніліновою кислотою та інданом, адсорбованих на активованому вугіллі [14]. Дослідження проводили як у статичних, так і динамічних умовах. Продукти реакцій ідентифікували методами ГХ та хромато-мас-спектрометрії. В результаті досліджень встановлено, що при взаємодії хлорит-іонів з АУ відбувається їх відновлення до хлорид-іонів. Сорбційна ємність АУ становить 80-90 мг $\text{ClO}_2/\text{г}$. Жодних інших хлорпохідних у цьому випадку виявлено не було. При контактуванні хлорит-іонів з ваніліновою кислотою в оброблюваному розчині при рН 6 не відбувалося утворення будь-яких органічних сполук. Однак при пропусканні розчину, що містив ванілінову кислоту та хлорит-іони, через колонку з АУ було ідентифіковано кілька органічних речовин. Ці продукти вказують на те, що на поверхні АУ відбуваються реакції декарбоксілювання та гідроксилювання ароматичного ядра, а також реакції деметилування метоксизамісників та приєднання діоксиду вуглецю до ароматичного ядра. Зроблено припущення, що ці реакції відбуваються після того, як поверхневі функціональні групи АУ окиснюються хлорит-іонами. При взаємодії індану з хлорит-іонами як у розчині, і у присутності АУ утворюються одні й ті самі продукти реакції. Аналогічні результати отримані при взаємодії ClO_2 з інданом у розчині та на поверхні АУ. Також показано, що розчини, що містять вільний хлор, не містять ClO_2 та хлорит-іони.

У роботі [15] оцінено вплив лужного середовища (рН 7-10) у відсутності розчиненого кисню на здатність двовалентного заліза $\text{Fe}(\text{II})$ знижувати концентрацію ClO_2^- іону до хлорид-іону (Cl^-). Двовалентне залізо $\text{Fe}(\text{II})$ у

співвідношенні 3,5-4,0 мг Fe (II) на 1 мг ClO_2^- забезпечувало ефективне видалення ClO_2^- в дослідженому діапазоні рН. Крім того, не встановлено утворення в кількостях, що реєструються, такого побічного продукту як хлорат-іон. Отримані розрахунки показали, що близько 95 % ClO_2^- іонів, що утворилися, можуть бути хімічно відновлені до Cl^- іону.

Встановлено, що можливий надлишок хлоритів легко усувається фільтруванням через активоване вугілля [16] або відновленням до хлоридів при дозуванні у воду сульфідів та інших відновників [17]. Проведені дослідження щодо видалення хлоритів за допомогою іонів двовалентного заліза [18], які додаються як коагулянти до природної води, «передокисненої» діоксидом хлору, показали, що хлорити відновлюються до безпечних хлоридів. На думку авторів, цей метод дає можливість діоксиду хлору залишитися оптимальною альтернативою хлору без обмеження концентрацій та гарантувати безпеку для споживача та навколишнього середовища. Особливо він ефективний для передокиснення природної води, яка забруднена органічними речовинами, оскільки не ініціює утворення тригалометанів та іншої хлорорганіки.

Стаття [19] присвячена питанням підготовки питної води з використанням попереднього окиснення або її знезараження діоксидом хлору. Викладено переваги та недоліки діоксиду хлору, причому, серед останніх – утворення в розчині токсичних хлориту та хлорату. Розглядається хімізм взаємодії діоксиду хлору, хлоритів та хлоратів з озоном, хлором, відновниками типу сірчистого ангідриду та його похідних, хлоридом заліза та активованим вугіллям. Обговорюється можливість використання УФ-опромінення для фотохімічного розкладання хлориту та

діоксиду хлору. Викладено результати змін концентрацій діоксиду хлору, хлорату та хлориту на 2-х системах обробки води, що відрізняються вихідними характеристиками.

У літературі наведено суперечливі дані щодо спільного знезараження води хлором та діоксидом хлору. Згідно з одними даними присутність гіпохлорит-іонів (ClO^-) сприяє розпаду діоксиду хлору при помірно лужному рН [20]. Інші автори вважають, що хлорновата кислота (HClO) може окиснювати хлорити до хлоратів [21]. Відомо, що спільне застосування хлору та діоксиду хлору використовується при знезараженні питної води для зменшення утворення хлоритів, тригалометанів, а також для скорочення витрат реагентів [22].

У дослідженні [23] проби води різного походження (альпійське озеро, штучне озеро та річка) піддавали комплексному очищенню, що включає передокиснення, коагуляцію/флокуляцію, адсорбцію на гранульованому активованому вугіллі та дезінфекцію. Оцінювали вплив обробки на ClO_2 -поглинання та формування побічних продуктів дезінфекції (ТГМ, адсорбований органічний галоген /АОГ/, хлорит та хлорат). Результати показали, що коагуляція/флокуляція та адсорбція на активованому вугіллі мають найбільший вплив на скорочення споживання дезінфектанту. Передокиснення води штучного озера KMnO_4 і NaClO визначало найвище ClO_2 -поглинання. Незалежно від водного джерела кількість хлориту за схемою ClO_2 – NaClO була на 40-60 % нижчою, ніж за схемами ClO_2 – KMnO_4 або ClO_2 – ClO_2 .

NaClO призводив до формування АОГ і ТГМ у воді штучного озера (до 60 і 20 мкг/дм³ відповідно), у той час як при окисненні ClO_2 формування ТГМ було менше на 98 % порівняно з NaClO . Подальша обробка залізовмісним

коагулянтом/флокулянтом під час попереднього окиснення видаляла хлорит на 90 %, головним чином, через його відновлення до хлориду. Подальша адсорбція на гранульованому активованому вугіллі видаляла АОГ і ТГМ відповідно на 50-60 % та 30-98% і закінчувала видалення хлорату та хлориту.

Отримані дані щодо утворення хлоритів при обробці води (природної, очищеної, хлорованої) [24] дозволяють констатувати, що вихід хлоритів залежить від наступних факторів:

- концентрації розчинених у воді органічних та неорганічних речовин та їх хімічної природи;
- рН води;
- рівнів мікробного забруднення води;
- введеної дози діоксиду хлору;
- тривалості контакту діоксиду хлору з водою;
- температури;
- концентрації залишкового вільного хлору.

Вихід хлоритів як побічних продуктів знезараження діоксидом хлору характерний для кожної конкретної води і може становити від 0 до 70 % від введеного або поглиненого діоксиду хлору. Концентрація хлоритів змінюється у часі, оскільки хлорити вступають із компонентами води (мікробіологічними і хімічними) в окиснювально-відновні реакції, швидкості яких значно нижчі у порівнянні із діоксидом хлору.

19.2 Технологічні особливості утворення хлоритів та хлоратів при очищенні води діоксидом хлору

Мета роботи [25] полягала в оцінці впливу декількох видів обробки на споживання діоксиду хлору, формування

хлориту та хлорату на заключній стадії окиснення/дезінфекції води станції очищення м. Кремона (Італія). Вивчено такі процеси: окиснення перманганатом калію, діоксидом хлору та гіпохлоритом натрію, коагуляція/флокуляція з хлоридом заліза та сульфатом алюмінію, фільтрація та адсорбція на активованому вугіллі.

19.2.1 Попереднє хімічне окиснення

Залежність хлордіоксидпоглинання ($\text{ClO}_2\text{-D}$) тривалості контакту для зразків води, окремо попередньо окиснених KMnO_4 , ClO_2 і NaClO , показано на рис. 19.1.

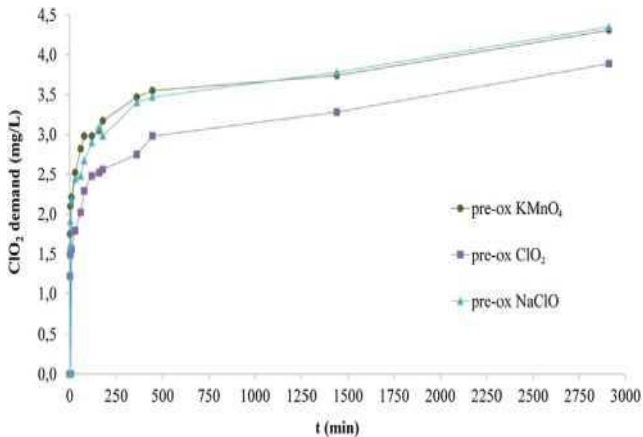


Рис. 19.1 Залежність $\text{ClO}_2\text{-D}$ від тривалості контакту для зразків води, відібраних з виходу біофільтра DWTP після попереднього окиснення KMnO_4 , ClO_2 і NaClO

У разі попереднього окиснення діоксидом хлору

поглинання $\text{ClO}_2\text{-D}$ було низьким, оскільки реакційноздатні сполуки вже були окиснені під час попереднього окиснення. В іншому випадку після попереднього окиснення перманганатом калію або гіпохлоритом натрію спостерігалось вище $\text{ClO}_2\text{-D}$ з однаковими значеннями для двох попередніх окиснювачів. Найвище $\text{ClO}_2\text{-D}$ реєструвалося протягом перших 60-120 хвилин контакту незалежно від типу попереднього окиснювача.

На рис. 19.2 показано утворення хлориту та хлорату в залежності від $\text{ClO}_2\text{-D}$ проб води, відібраних окремо на виході з біофільтру DWTP, попередньо окиснених KMnO_4 , ClO_2 та NaClO .

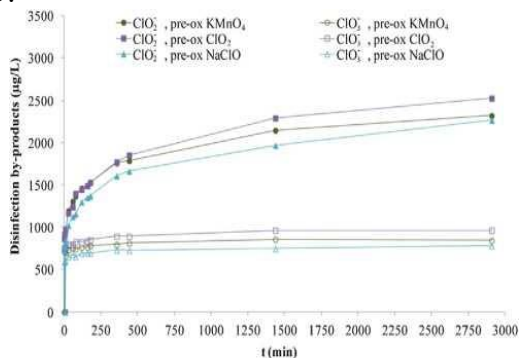


Рис. 19.2 Утворення хлориту та хлорату залежно від тривалості контакту під час випробування $\text{ClO}_2\text{-D}$ на пробах води, зібраних з виходу біофільтру DWTP, після попереднього окиснення KMnO_4 , ClO_2 та NaClO

Найменше утворення хлориту та хлорату відбувалося у зразках, попередньо окиснених гіпохлоритом натрію, тоді як найвищі концентрації зареєстровані у зразках, попередньо окиснених діоксидом хлору. Ця

поведінка стає більш очевидною для тривалості контакту понад 400 хв.

Однак, оскільки гіпохлорит натрію може генерувати хлорорганічні сполуки, були проаналізовані концентрації ТГМ у пробах води, зібраних на виході з біофільтру DWTP і попередньо окиснених NaClO 1 мг/дм^3 .

Результати показують, що навіть після максимального перевіреного часу контакту (2880 хв.) концентрація ТГМ нижча, ніж межа 30 мг/дм^3 , яка є нормативом Італії та відповідає Рекомендаціям ВООЗ [26] для кожної сполуки (хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, бромдихлорметан).

Більше того, концентрації ClO_2^- і ClO_3^- у всіх перевірених зразках перевищували рекомендоване ВООЗ значення 700 мг/дм^3 [26] незалежно від типу попереднього окиснювача. Це пов'язано з високою початковою дозою діоксиду хлору (5 мг/дм^3), застосованою під час випробування $\text{ClO}_2\text{-D}$, яка є значно вищою, ніж концентрації, які зазвичай застосовуються в процесі дезінфекції DWTP ($1,0\text{-}1,5 \text{ мг/дм}^3$) [27, 28].

Крім того, можна помітити, що утворення хлориту та хлорату відображає тенденцію кривої $\text{ClO}_2\text{-D}$ (рис. 19.1) оскільки приблизно 68% і 9% спожитого діоксиду хлору стають відповідно хлоритом і хлоратом [29, 30].

19.2.2 Попереднє хімічне окиснення + коагуляція/флокуляція + фільтрація.

На рис. 19.3 і рис. 19.4 показано $\text{ClO}_2\text{-D}$ у пробах води, зібраних із вихідного отвору біофільтра DWTP після обробки хімічним попереднім окисненням + коагуляцією + фільтрацією в лабораторному масштабі.

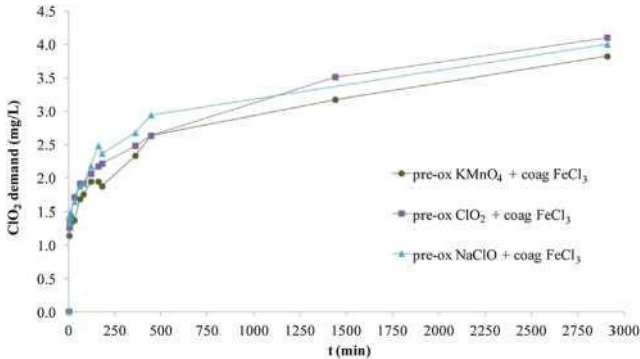


Рис. 19.3 Залежність ClO_2 -D від часу для зразків води, зібраних із вихідного отвору біофільтра DWTP після попереднього окиснення KMnO_4 , ClO_2 і NaClO + коагуляції/флокуляції з FeCl_3 + фільтрування.

При використанні FeCl_3 як коагулянту (рис. 19.3) ClO_2 -D є подібним незалежно від типу реагенту для попереднього окиснення. Використання $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ як коагулянту (рис. 19.4) пов'язано із найнижчим ClO_2 -D після попереднього окиснення KMnO_4 та найвищого – у разі попереднього окиснення ClO_2 .

На рис. 19.3 та 19.4 показано, що у випадку попереднього окиснення діоксидом хлору або гіпохлоритом натрію з подальшою коагуляцією та фільтрацією тенденція ClO_2 -D є подібною при використанні як FeCl_3 , так і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ як коагулянтів. В іншому випадку, коли KMnO_4 застосовується як попередній окислювач, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ зазвичай знижує ClO_2 -D по відношенню до FeCl_3 із середнім зменшенням 10 % і стандартним відхиленням 6 %.

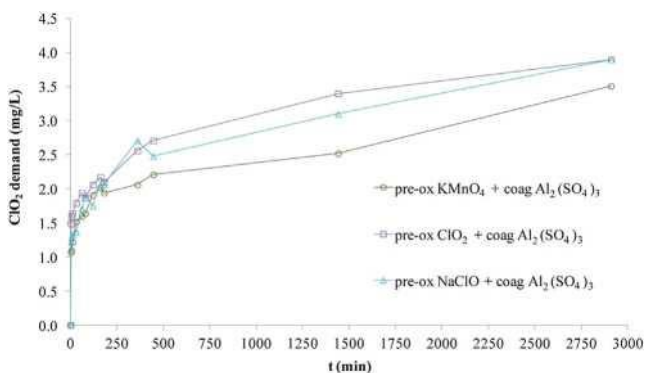


Рис. 19.4 Залежність $\text{ClO}_2\text{-D}$ від тривалості реакції для зразків води, зібраних на виході біофільтра DWTP після попереднього окиснення за допомогою KMnO_4 , ClO_2 і NaClO + коагуляції/флокуляції за допомогою $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + фільтрації

На рис. 19.5 і 19.6, відповідно, представлено утворення хлориту та хлорату під час остаточного окиснення діоксидом хлору зразків води, зібраних з виходу біофільтру DWTP і попередньо оброблених за допомогою попереднього окиснення за допомогою KMnO_4 , ClO_2 або NaClO з подальшою коагуляцією/флокуляцією за допомогою FeCl_3 або $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і фільтрацією.

З отриманих результатів видно (рис. 19.5), що у випадку коагуляції як з FeCl_3 , так і з $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, найменше утворення хлориту відбувається з використанням KMnO_4 у попередньому окисненні, тоді як найвище утворення спостерігається з використанням NaClO . У всіх експериментальних випробуваннях використання $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ замість FeCl_3 зменшує утворення хлориту приблизно на 11

% (стандартне відхилення дорівнює 5 %) при використанні того самого реагенту у попередньому окисненні.

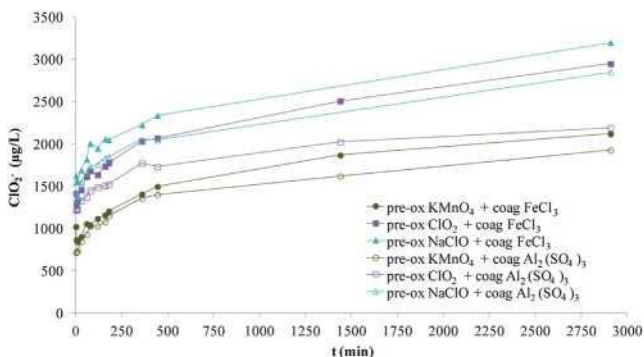


Рис. 19.5 Залежність утворення хлориту від тривалості реакції під час випробування ClO₂-D на пробах води, зібраних з виходу біофільтру DWTP після попереднього окиснення за допомогою KMnO₄, ClO₂ і NaClO + коагуляції/флокуляції за допомогою FeCl₃ або Al₂(SO₄)₃ + фільтрування

Порівнюючи всі випадки, найнижчі концентрації хлориту спостерігається при використанні KMnO₄ у попередньому окисненні з наступним Al₂(SO₄)₃, тоді як найвища концентрація спостерігається при використанні NaClO як попереднього окиснювача з подальшою коагуляцією FeCl₃. Цей результат узгоджується з тим, що виявили інші автори, показуючи, що попереднє окиснення KMnO₄ з наступною коагуляцією є ефективною стратегією для посилення видалення попередника DBP [45, 46]. Як і очікувалося, концентрація хлориту завжди вища за рекомендоване ВООЗ значення 700 мг/дм³ [40] через високу дозу діоксиду хлору (5 мгClO₂/л), застосовану під час тесту

ClO₂-D.

Щодо хлорату, результати (рис. 19.6) показують, що у випадку коагуляції як FeCl₃, так і Al₂(SO₄)₃, найменша концентрація спостерігається при застосуванні NaClO у попередньому окисненні, тоді як найвища спостерігається, коли ClO₂ використовується як преоксидант.

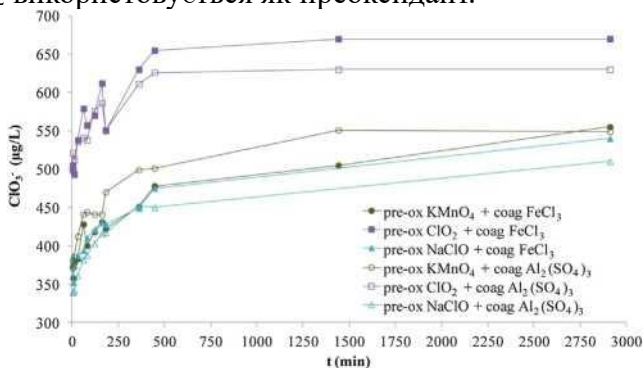


Рис. 19.6 Залежність утворення хлорату від тривалості реакції під час випробування ClO₂-D на пробах води, зібраних з виходу біофільтру DWTP після попереднього окиснення за допомогою KMnO₄, ClO₂ і NaClO + коагуляції/флокуляції за допомогою FeCl₃ або Al₂(SO₄)₃ + фільтрації

Подібно до хлориту використання Al₂(SO₄)₃ замість FeCl₃ зменшує утворення хлорату приблизно на 5% (стандартне відхилення дорівнює 3 %) при використанні того самого реагенту у попередньому окисненні.

Порівнюючи всі випадки, найнижче утворення хлорату відбувається за допомогою NaClO у попередньому окисненні, а потім Al₂(SO₄)₃, тоді як найвище утворення відбувається за допомогою ClO₂ у попередньому окисненні, а потім FeCl₃ у коагуляції. Як спостерігалось раніше для хлориту, концентрація хлорату завжди нижча за

рекомендоване BOO_3 значення 700 мг/дм^3 [26] у всіх пробах води при використанні як FeCl_3 , так і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ для коагуляції.

19.2.3 Адсорбція активованим вугіллям (РАС)

$\text{ClO}_2\text{-D}$ зразків води, зібраних на виході з піщаного фільтра DWTP, з обробкою РАС і без неї, представлено на рис. 19.7. Можна спостерігати, що 50 % зниження $\text{ClO}_2\text{-D}$ досягається після обробки за допомогою РАС. Це пов'язано з видаленням органічних речовин за допомогою адсорбції РАС, що, як наслідок, зменшує $\text{ClO}_2\text{-D}$ під час остаточного окиснення. Насправді органічні речовини мають значний вплив на потребу в хлорі [33], а фільтрація активованим вугіллям є ефективним рішенням для контролю високого $\text{ClO}_2\text{-D}$ [34].

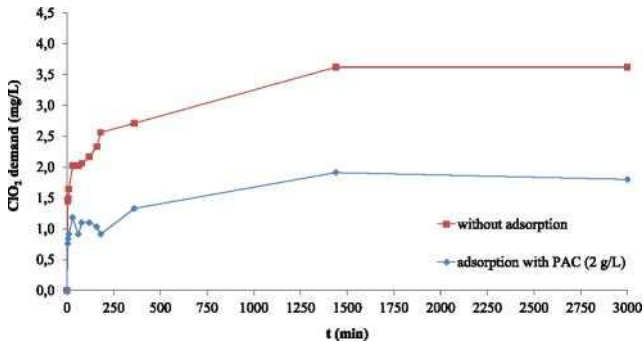


Рис. 19.7 Залежність $\text{ClO}_2\text{-D}$ від тривалості реакції для проб води, відібраних з виходу піщаного фільтра DWTP з адсорбцією та без адсорбції за допомогою РАС

Аналогічно, рис. 19.8 показує порівняння між утворенням хлориту та хлорату в зразках, які обговорювалися раніше.

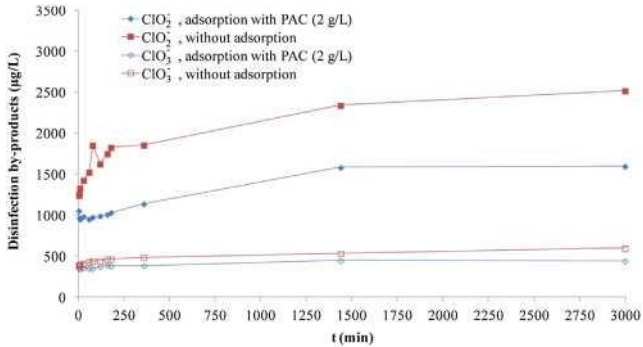


Рис. 19.8 Залежність утворення хлориту та хлорату від тривалості реакції під час випробування ClO₂-D на пробах води, відібраних із вихідного отвору піщаного фільтра DWTP з адсорбцією та без адсорбції за допомогою PAC

Як і очікувалося, фільтрація PAC значно знижує два DBP (приблизно на 20-30 %), хоча концентрація хлориту все ще залишається вищою, ніж рекомендоване ВООЗ значення. Навпаки, концентрація хлорату завжди нижча за орієнтовне значення 700 мг/дм³ [24], як з адсорбцією, так і без неї за допомогою PAC.

19.2.4 Порівняння між експериментальними тестами.

На рис. 19.9 показано порівняння експериментальних випробувань щодо ClO₂-D з тривалістю

контакту 2910 хв.

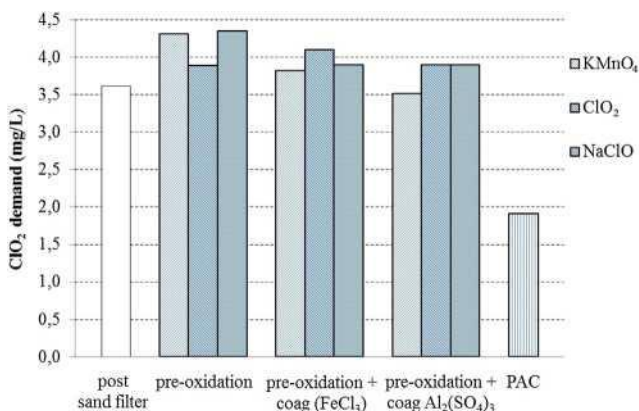


Рис. 19.9 Порівняння між експериментальними тестами щодо ClO₂-D за час контакту 2910 хв.

Зразок, зібраний на виході з піщаного фільтра DWTP, містить ClO₂-D 3,6 мгClO₂/дм³. ClO₂-D у разі попереднього окиснення вище, ніж зареєстрований після піщаного фільтра DWTP; фактично попереднє окиснення є менш ефективним у зниженні ClO₂-D, ніж повномасштабний DWTP, оскільки останній створює більше хімічних і фізичних бар'єрів для видалення забруднюючих речовин.

Додавання стадії коагуляції/флокуляції після хімічного попереднього окиснення зменшує ClO₂-D приблизно на 5 % і 10 % відповідно за допомогою FeCl₃ і Al₂(SO₄)₃ незалежно від типу реагенту, який використовується для попереднього окиснення. В експериментальних випробуваннях із попереднім окисненням найнижчий ClO₂-D досягається, звичайно, коли ClO₂ використовується як попередній окиснювач; інакше,

коли попереднє окиснення супроводжується коагуляцією/флокуляцією, найнижчий $\text{ClO}_2\text{-D}$ спостерігається, якщо використовується KMnO_4 . Фільтрація PAC здатна знизити $\text{ClO}_2\text{-D}$ приблизно на 50 %, що є найефективнішим рішенням.

Порівняння між експериментами щодо утворення хлориту та хлорату за час контакту 2910 хв показано на рис. 19.10 та рис. 19.11.

Результати показують, що у випадку попереднього окиснення KMnO_4 або NaClO утворення хлориту є нижчим, ніж після піщаного фільтра DWTP. Додавання стадії коагуляції/флокуляції після хімічного попереднього окиснення показує, що $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ зменшує утворення хлориту приблизно на 15 % у порівнянні із FeCl_3 . В іншому випадку попереднє окиснення NaClO значно збільшує утворення хлориту. Як спостерігалось для $\text{ClO}_2\text{-D}$, PAC є найефективнішою обробкою, оскільки вона зменшує утворення хлориту приблизно на 40 % відносно води, відібраної на виході з піщаного фільтра.

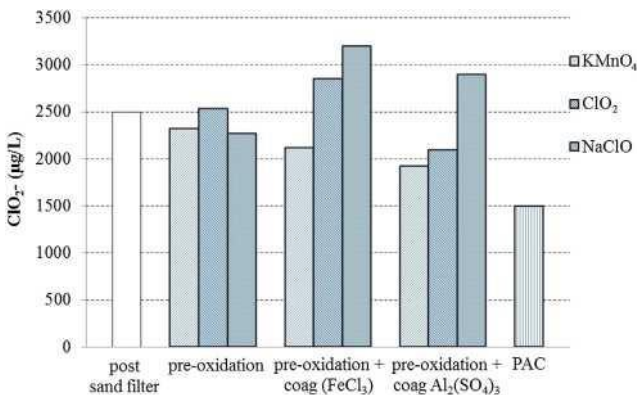


Рис. 19.10 Порівняння між експериментальними випробуваннями щодо утворення хлориту за час контакту 2910 хв.

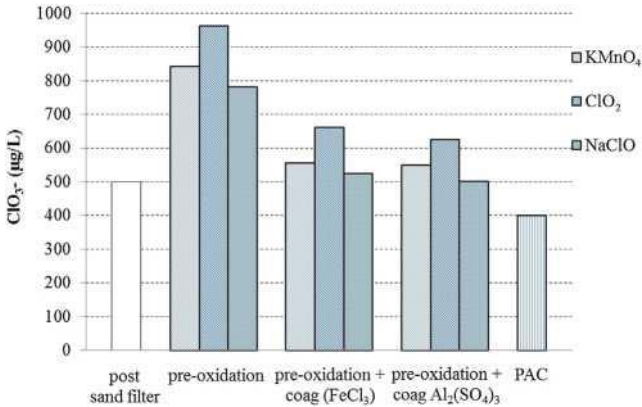


Рис. 19.11 Порівняння між експериментальними тестами щодо утворення хлорату за час контакту 2910 хв.

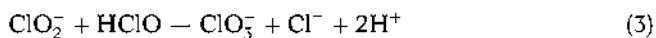
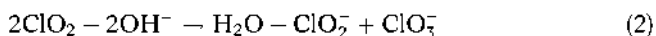
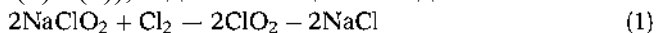
Утворення хлорату збільшується приблизно на 40 % після попереднього окиснення по відношенню до води, відібраної на виході з піщаного фільтра, а додавання етапу коагуляції/флокуляції зменшує хлорат на 30 %. Що стосується хлориту, додавання PAC зменшує вміст хлорату на 20 % відносно вихідного отвору піщаного фільтра.

Таким чином, результати роботи [25] показали високе хлордіоксидпоглинання при використанні попереднього окиснення гіпохлоритом натрію або перманганатом калію. З іншого боку, діоксид хлору призводить до найвищого утворення хлориту та хлорату.

Процес коагуляції/флокуляції після попереднього окиснення показує зменшення хлордіоксидпоглинання, якщо перманганат калію використовується як окиснювач із хлоридом заліза та сульфатом алюмінію. Тому комбінація цих процесів призводить до зниження рівнів хлориту та хлорату. Сульфат алюмінію кращий з точки зору скорочення хлордіоксидпоглинання та мінімізації формування хлорату та хлориту. Активоване вугілля зменшило хлордіоксидпоглинання приблизно на 50 % та формування DBP приблизно на 20-40 %.

Представлено результати моніторингу (2006-2011 рр.) концентрацій діоксиду хлору, хлориту та хлорату у системі розподілу питної води в м. Кремона, на півночі Італії [35]. Застосовано програмне забезпечення Epanet 2.0 (USEPA). Зона змішування води, що надходить з двох очисних станцій питної води, розташованих відповідно на захід і схід від міста; розповсюдження діоксиду хлору, хлориту та хлорату було змодельовано за допомогою програмного забезпечення. Визначені та змодельовані результати порівнювали. Результати моніторингу системи розподілу показали високе споживання діоксиду хлору, оскільки концентрація залишкового хлору завжди була нижче $0,12 \text{ мг/дм}^3$. Концентрація хлориту була понад 700 мкг/дм^3 для 12-16 % результатів у перші 2 роки, для 48 % результатів у 2008 р. та для 1-8 % результатів з 2009 по 2011 рр. Зокрема, хлорит перевищував 700 мкг/дм^3 у більш віддалених від очисних споруд точках мережі. І навпаки, концентрація хлорату завжди була нижчою за 200 мкг/дм^3 . Порівняння між визначеними та змодельованими концентраціями показало корисність моделі для прогнозування розповсюдження дезінфікуючого засобу та побічних продуктів у розподільчій системі.

Аналіз літератури показує, що хлорит ClO_2^- може утворюватися під час процесу генерування ClO_2 у DWTP (рівняння (1) і (2)), під час очищення води та в DWDS.



Що стосується процесу генерування ClO_2 , ClO_2^- можна використовувати як реагент для виробництва ClO_2 у СПВ. Зокрема, ClO_2 може утворюватися шляхом окиснення ClO_2^- хлором. Крім того, ClO_2^- і ClO_3^- можуть утворюватися в результаті взаємодії між ClO_2 і гіпохлоритом (OCl^-) (рівняння (3)) [36]:

Під час знезараження води ClO_2 може реагувати з природними органічними речовинами (NOM) у воді, утворюючи ClO_2^- та ClO_3^- . Основними параметрами, які впливають на утворення радикалів, є характеристики якості води (рН, температура та вміст NOM) та доза дезінфікуючого засобу [29]. Зокрема, дослідження показали, що концентрація ClO_2 , температура та вміст NOM є найважливішими параметрами, які впливають на утворення ClO_2^- та ClO_3^- [29, 30, 36]. У DWDSs ClO_2 все ще може реагувати з органічними та неорганічними сполуками з утворенням ClO_2^- , ClO_3^- та хлориду (Cl^-) як наслідок реакцій у трубах і резервуарах [37]. Дослідження показали, що корозійна поверхня в трубах DWDS зазвичай містить відновлене залізо, яке може вступати в реакцію з окиснювачами [38-40] з небажаними втратами залишків дезінфікуючого засобу [41].

Основними факторами, які можуть впливати на утворення ClO_2^- та ClO_3^- у DWDS, є залишкова концентрація ClO_2 , матеріал і діаметр труби, побічні продукти корозії та біоплівки, час перебування у воді та температура води. Щодо долі ClO_2 та його DBP у DWDSs, деякі дослідники виявили, що концентрація ClO_2 зменшується зі збільшенням часу перебування [42, 43]. Що стосується побічних продуктів корозії та біоплівки, реакція між ClO_2 і Fe^{2+} , який є основним побічним продуктом корозії в металевих трубах, призводить до зниження концентрації ClO_2 [41].

Крім того, ClO_2^- зменшується зі збільшенням часу перебування води в DWDS, тоді як ClO_3^- збільшується або залишається стабільним [42, 44, 45]. Тому важливо оцінити просторові та часові варіації залишкового хлору, хлориту (ClO_2^-) і хлорату (ClO_3^-) у DWDS. Рекомендовані значення ВООЗ для питної води у DWDSs для вільного залишкового хлору складають $0,2 \text{ мг/дм}^3$, для ClO_2^- та ClO_3^- - 700 мкг/дм^3 [26]. Італійський норматив існує лише для ClO_2^- (700 мкг/л), тоді як ClO_3^- не регулюється [46].

Прогнозування залишків дезінфікуючого засобу та поширення DBP у DWDS можна досягти за допомогою моделювання розподілу води (WDM), яке дозволяє моделювати та оцінювати DWDS за різних робочих умов. Наприклад, програмне забезпечення Epanet 2.0 є загальнодоступним WDM, розробленим Агентством з охорони навколишнього середовища США (USEPA), яке моделює гідравлічну поведінку та якість води в системах водорозподільних труб [47].

У літературі описано кілька досліджень щодо вимірювання та моделювання хлору та хлорату в DWDS [48-55]. Деякі дослідники змоделювали поширення залишкового хлору в DWDS за допомогою програмного

забезпечення Epanet і отримали хороший збіг із спостережуваними рівнями хлору в місцях, де гідравліка була добре охарактеризована [49]. Інші дослідники вивчали поширення залишків хлору в DWDS і виявили, що залишки значно варіюються як у просторі, так і в часі; крім того, вони помітили, що тривалий час перебування в резервуарах для зберігання спричинив низькі або відсутні залишкові концентрації дезінфікуючого засобу в DWDS. Крім того, вони виявили, що робота системи постачання має значний вплив на розподіл і концентрацію залишків хлору в DWDS [48]. Оскільки хлор є найпопулярнішим і традиційним дезінфікуючим засобом, більшість зусиль моделювання було зосереджено на тригалометанах (THM) [56]. Деякі дослідники вивчали кінетику реакції ТГМ і розробили модель для прогнозування їх утворення в DWDS. Вони виявили, що реакція другого порядку є хорошим провісником утворення ТГМ, і вони спостерігали достатню узгодженість між обчисленими та визначеними значеннями, підтверджуючи, що модель застосовна до фактичного DWDS [53]. Однак, оскільки доступно небагато досліджень поширення ClO_2 , ClO_2^- та ClO_3^- в DWDS за допомогою WDM, повинні бути додатково досліджені кінетичні реакції ClO_2 , ClO_2^- та ClO_3^- і моделювання їх поширення в DWDS за допомогою WDM.

В роботі [35] дослідження спрямовані на розуміння поширення ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- у DWDS за допомогою програмного забезпечення WDM. DWDS м. Кремони, на півночі Італії, постачаються двома очисними станціями, на яких застосовується дезінфекція ClO_2 , розташованими відповідно на захід і схід від міста. Моніторинг DWDS проводився протягом 6 років (2006-2011 рр.). Аналізували концентрації залишкового хлору, ClO_2^- і ClO_3^- у 26 точках

мережі. Програмне забезпечення Epanet 2.0 (USEPA) було застосовано до DWDS для оцінки зони змішування води, що надходить із західних і східних очисних споруд, а також для моделювання поширення ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- . Визначені та змодельовані результати порівнювали, щоб оцінити застосовність моделі до DWDS.

19.2.5 Система питного водопостачання м. Кремони (Італія)

Досліджена система питного водопостачання розташована в місті Кремона (76 000 жителів), на півночі Італії. Підземні води відбираються двома локаціями з дев'яти і десяти свердловин, розташованими відповідно на північному заході та сході міста; кожна здатна забезпечити максимальний дебіт $38,9 \text{ м}^3/\text{добу}$, глибина від 160 до 200 м. Підземні води містять метан (CH_4), сірководень (H_2S), аміак (NH_3), залізо (Fe), манган (Mn) і арсен As(III). Основні характеристики якості вихідної води (середні значення) наступні: $\text{CH}_4 - 5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{H}_2\text{S} - 0,15 \text{ мг/дм}^3$, $\text{NH}_3 - 1,4 \text{ мг/дм}^3$, Fe – 57 мкг/дм^3 , Mn – 51 мкг/дм^3 , As – 15 мкг/дм^3 , рН 8,0, температура $17 \text{ }^\circ\text{C}$, індекс Кубеля (окиснюваність) – $2,5 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, бромід – $<0,005 \text{ мг/дм}^3$, поглинання ультрафіолетового випромінювання $\lambda 254 \text{ нм}$ (UV254) $0,0786 \text{ см}^{-1}$ і ТОС – $4,10 \text{ мг/дм}^3$. Кожен DWTPs використовує наступну лінію обробки: аерація, біофільтрація, хімічне окиснення перманганатом калію та коагуляція хлоридом заліза, піщана фільтрація та кінцева дезінфекція ClO_2 . Дозування дезінфікуючого засобу ClO_2 становить $0,8 \text{ мг/дм}^3$ ($0,42 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}_2$) у кожному DWTP. Після очищення вода подається в DWDS за допомогою насосів з інверторами. Східний DWTP має три вихідні секції, західний – п'ять.

Східна DWTP забезпечує резервуар, розташований в центрі міста, після чого насосна станція подає воду в місто. Насосна станція має дві вихідні секції. DWDS має довжину 259 км, 65 % труб виготовлені із сталі, 19 % з чавуна, 6 % з HDPE (поліетилен високої щільності), 10 % інші матеріали. Діаметри коливаються приблизно від 60 до 800 мм.

Точки відбору зразків представлені на рис. 19.12.



Рис. 19.12 Точки відбору зразків

19.2.6 Моделювання системи питного водопостачання

19.2.6.1 Розробка моделі

Модель DWDS була розроблена за допомогою програмного забезпечення USEPA Epanet 2.0. Згідно з картографією DWDS, альтиметрія кожного з'єднання, а також довжина, матеріал і коефіцієнт шорсткості кожної труби були використані в моделі програмного забезпечення. Змодельований DWDS був спрощений, щоб імітувати лише частину системи, а труби діаметром менше 150 мм не

розглядалися. Однак розряд, пов'язаний з кожною видаленою частиною системи, був вставлений у відповідне з'єднання в моделі. Спрощена схема, яка характеризується п'ятьма замкнутими шляхами, 144 перехрестями та загальною довжиною 23 км, використовувалася для всіх наступних симуляцій (рис. 19.13).

19.6.2.2 Розробка гідравлічної моделі.

Для розробки гідравлічної моделі були проаналізовані щоденні тренди тиску та випуску в DWDS. Ці тенденції були розроблені з використанням значень тиску та витрати, визначених на виході з кожного ДСПВ та на виході з насосної станції, розташованої в центрі міста (рис. 19.14).

Значення середнього тиску та витрати були розраховані на основі цих тенденцій (на кожній ділянці виходу: середньодобова витрата коливається від 17 до 50 л/с, а середньодобовий тиск коливається від 3,8 до 5,1 бар), що використані в моделі. Оскільки всі насоси на виході з DWTP і насосної станції обладнані інверторами, тиск і витрата контролюються на вихідній ділянці (напір насоса та пов'язана витрата керуються та регулюються). Робоча точка насоса регулюється як функція часу. Тому, щоб імітувати таку поведінку, редукційні клапани тиску та редукційні клапани нагнітання були вставлені в модель на з'єднаннях після кожного насоса; виміряні середні значення тиску та витрати були введені в ці клапани в моделі на вихідній ділянці DWDS та насосної станції.

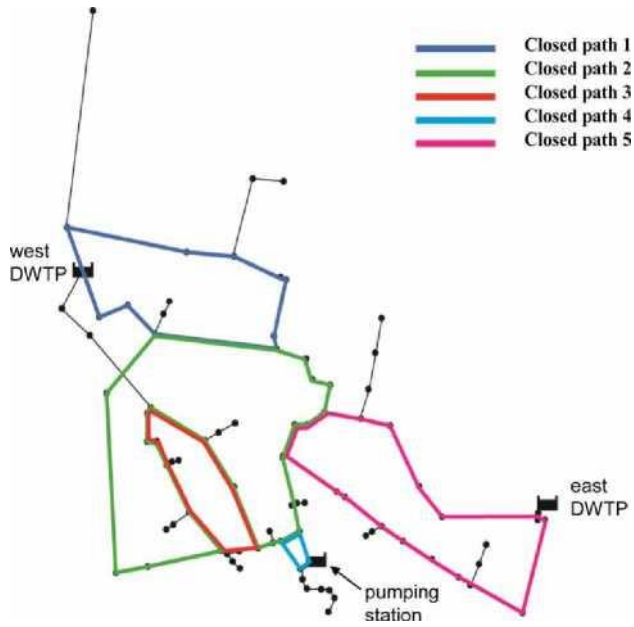


Рис. 19.13 Спрощена схема DWDS м. Кремона (Італія), використана для моделювання

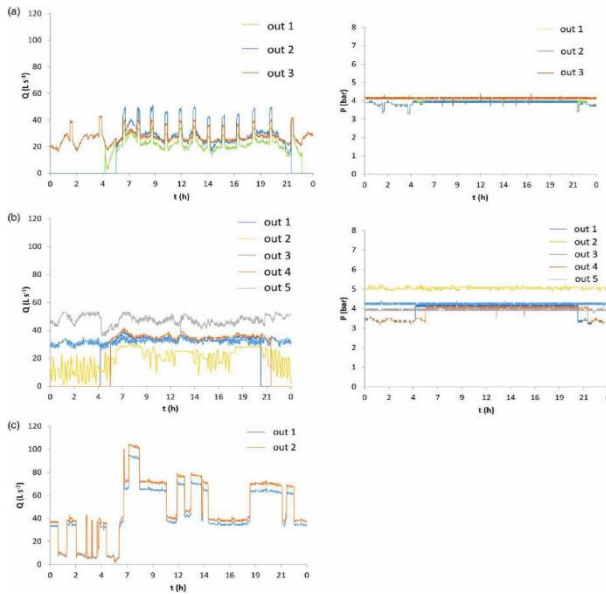


Рис. 19.14 Добові тенденції тиску та витрати, визначені на трьох вихідних секціях східного DWDS (a), на п'яти вихідних секціях західного DWDS (b) і на двох вихідних секціях насосної станції (c)

Користувачами DWDS є 84 % цивільних, 15 % промислових і 1 % громадських об'єктів. У DWDS змінний у часі попит був реалізований за допомогою прямого вимірювання викидів у всіх користувачів для кожної категорії. Тому кожен вузол має певний попит на воду. Часова зміна попиту на воду на кожному з'єднанні залежала від кількості користувачів і відповідної категорії. Крім того, потреба у воді понад 10 000 м³/рік (промисловість) була зосереджена в одному вузлі моделі. Загальна потреба у воді видаленої зони вважалася розташованою в одному стіку

моделі.

Щоб змодельовати добовий скид води в різних точках DWDS, добовий тренд скиду в кожному вузлі був оцінений з урахуванням 154 споживачів/км, загального об'єму поставленої води приблизно 7 800 000 м³ та 32 % втрат розподілу. Різні погодинні коефіцієнти були застосовані до середньодобового скиду, виміряного на вихідній секції двох DWDS та насосної станції (рис. 19.15(a)– 19.15(c)). Різні погодинні коефіцієнти були застосовані до середньодобового скиду секцій, розташованих у різних точках DWDS (рис. 19.15(d)). Таким чином, модель попиту (денна тенденція скидання води) була вставлена на кожне з'єднання в змодельований DWDS (рис. 19.16).

19.2.6.3 Моделювання зони змішування води.

Хімічну валідацію моделі було проведено з метою визначення зони змішування води в DWDS та для моделювання поширення дезинфікуючого засобу та DBP у DWDS.

Щоб визначити зону змішування води, що надходить з двох DWDS, було змодельовано поширення солі (NaCl) в змодельованій системі за допомогою програмного забезпечення Epanet 2.0. Мета полягала в тому, щоб оцінити поширення в системі речовини без розпаду або росту.

Початкову концентрацію солі у воді вважали нульовою. Концентрація солі в 70 000 мг/дм³, що вдвічі перевищує концентрацію морської води, була дозована в моделі безперервно протягом 24 годин, спочатку тільки в східній DWTP і в центральній насосній станції, а потім тільки на західній DWTP. Оцінено концентрацію солі в стиках змодельованої системи.

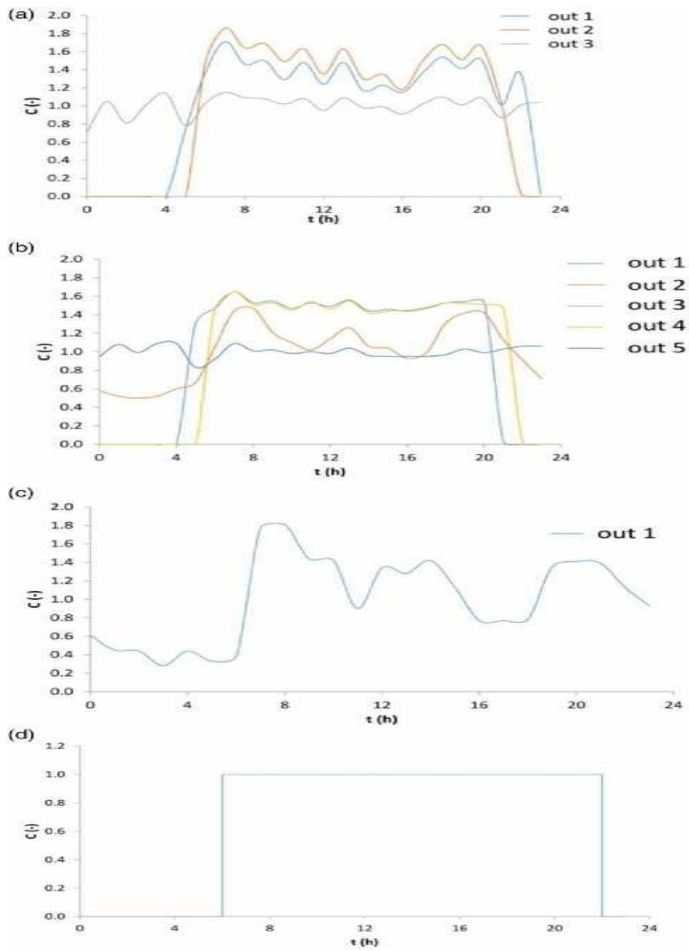


Рис. 19.15 Погодинні коефіцієнти, застосовані до середньодобової витрати на трьох вихідних секціях східного DWTP (а), на п'яти вихідних секціях західної DWTP (б), на виході насосної станції (с), а також для промислових підприємств, розташованих у різних точках DWDS (д)

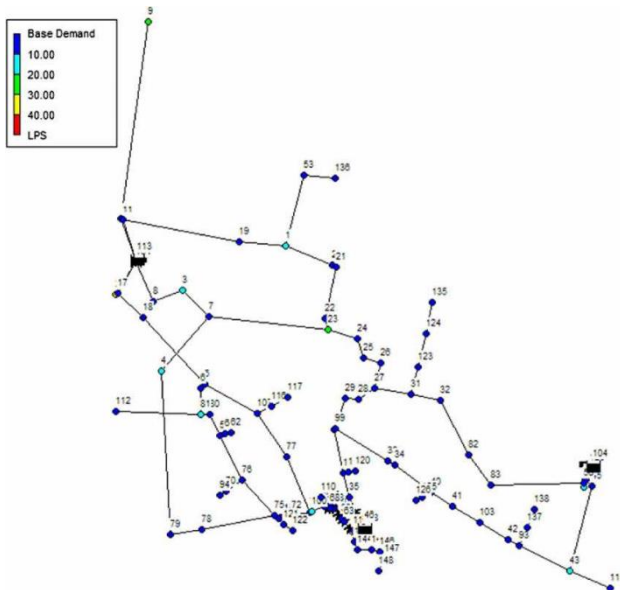


Рис. 19.16 Потреба у воді (л/с) на кожному пронумерованому з'єднанні змодельованого DWDS

Зокрема, у випадку, коли сіль дозували лише на східній DWTP та насосній станції, розповсюдження солі було оцінено під час 24-годинного моделювання.

Були визначені труби, в яких сіль ніколи не була виявлена протягом 24 годин, і труби, розташовані найдалше від східної СПВ і від насосної станції, в яких концентрація солі коливалася від нуля в певний час доби. Така ж оцінка була проведена у випадку, коли сіль дозували в західну СПВ. Зокрема, зону змішування води було визначено як змодельовану зону DWDS, утворену трубами, де спостерігалася концентрація солі, відмінна від нуля,

протягом 24 годин моделювання в обох випадках дозування солі в східній і західній DWTP у певний час доби.

19.2.6.4 Хімічна перевірка

Для моделювання поширення дезінфікуючого засобу та DBP у DWDS була вивчена в лабораторному масштабі кінетика реакції ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- .

Серійні експерименти проводили шляхом обробки ClO_2 зразків води, зібраних на виході з піщаного фільтра повномасштабної DWTP. Кожен зразок води об'ємом 2 дм^3 був розділений на менші зразки по 100 см^3 . Кожен зразок води поміщали в градуйований циліндр і обробляли 5 мг/дм^3 ClO_2 . Доза ClO_2 вища, ніж та, що використовується для кінцевої дезінфекції DWTP, оскільки метою цього тесту було оцінити споживання ClO_2 та утворення DBP за наявності залишкової концентрації ClO_2 . Потім кожен циліндр закривали пробками, перемішували вручну для гомогенізації розчину та зберігали в темних умовах. Залишкові концентрації ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- аналізували через 0, 4, 10, 30, 60, 79, 120, 160, 180, 360, 670, 1440 і 2280 хвилин контакту води з дезінфікуючим засобом. Випробування проводили при температурі $22\text{-}24 \text{ }^\circ\text{C}$ і рН 8,0. Зразки води зберігали в холодильнику при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ захищеними від світла. Розчин ClO_2 (концентрація $250 \text{ мгClO}_2/\text{дм}^3$) збирали безпосередньо з генератора ClO_2 , який використовувався в DWTP, і перед використанням його зберігали в холодильнику при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ без світла.

Інтерполяція залишкових концентрацій у залежності від часу дозволила визначити порядок кожної кінетики реакції та об'ємний коефіцієнт реакції (k^b) для ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- . Кінетика реакції для ClO_2^- і ClO_3^- описується реакціями нульового порядку:

$$C = C_0 + k_b t, k_b > 0,$$

де C – концентрація під час t (мг/дм³);

C_0 – початкова концентрація (1 мг/дм³);

k_b – об'ємний коефіцієнт реакції (1 с);

t – тривалість контакту (с).

Залежність \ln (залишкового ClO_2) від часу, визначеного серійними експериментами в лабораторному масштабі, показано на рис. 19.17(а). Експоненціальна функція добре апроксимує розподіл залишкових концентрацій ClO_2 з кореляцією близькою до 80 %. Таким чином, рівняння першого порядку вказує на лінійний розпад ClO_2 від часу, і k_b дорівнював $-0,0002 \text{ хв}^{-1}$, таким чином $-0,288 \text{ добу}^{-1}$.

Концентрації ClO_2^- і ClO_3^- залежно від тривалості, визначені серійними експериментами в лабораторному масштабі, показані відповідно на рис. 19.17(б) і 19.17(с). Лінійна функція добре апроксимує обидва розподіли концентрацій ClO_2^- і ClO_3^- з кореляцією, близькою до 80 % в обох випадках.

Таким чином, рівняння нульового порядку представляло як зростання ClO_2^- і ClO_3^- від часу до змодельованих значень. Виміряні значення були середніми значеннями в кожній точці відбору проб системи (рис. 19.12) під час моніторингової кампанії з 2006 по 2011 рік.

Змодельовані значення були оцінені в тих самих точках відбору проб (рис. 19.12) через один місяць від початку дозування дезінфікуючого засобу в DWTP моделі. Період в один місяць було обрано, тому що після одного місяця в моделюванні моделі було досягнуто стабільного стану якості води.

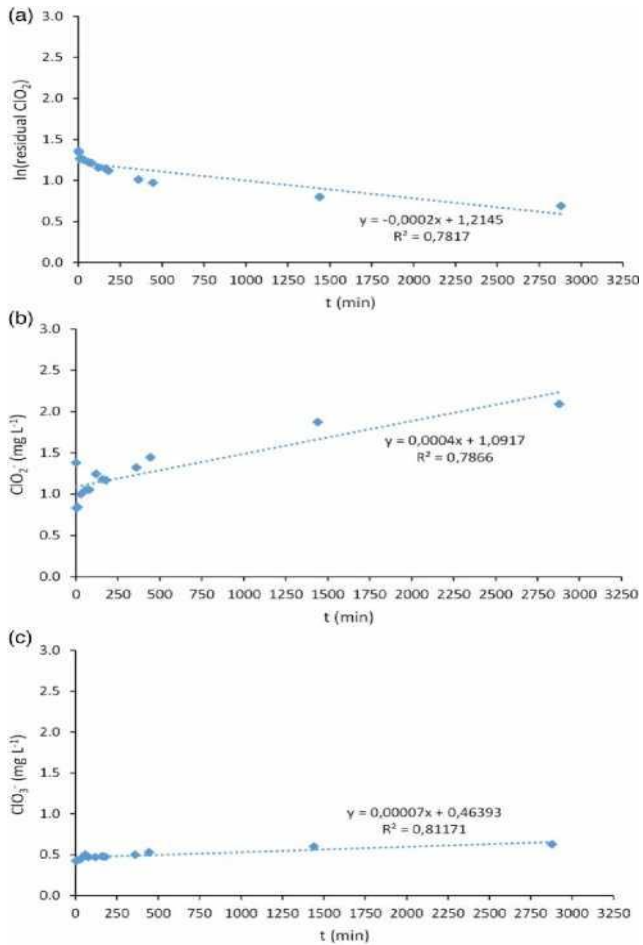


Рис. 19.17 Залишковий ClO_2 (а), ClO_2^- (б) і ClO_3^- (с) залежно від часу, визначеного серійними експериментами в лабораторному масштабі для визначення кінетичних реакцій. На кожному графіку лінія інтерполяції повідомляється з відповідним рівнянням і коефіцієнтом кореляції

У моделі початкові концентрації Cl_2 , ClO_2^- і ClO_3^- на DWTP і на насосній станції були середньорічними концентраціями, вимірними в реальній системі в цих точках. Зокрема, в моделі початкова концентрація залишкового Cl_2 становила $0,42 \text{ мг/дм}^3$ і $0,02 \text{ мг/дм}^3$ відповідно; на виході як з DWTP, так і з насосної станції ClO_2^- становила $0,680 \text{ мг/дм}^3$ і $0,733 \text{ мг/дм}^3$ відповідно; на виході зі східного та західного DWTP ClO_3^- становила $0,081 \text{ мг/дм}^3$ та $0,082 \text{ мг/дм}^3$ відповідно на виході зі східного та західного DWTP.

Після введення початкової концентрації дезінфікуючого засобу кінетика Cl_2 , ClO_2^- і ClO_3^- була визначена в моделі згідно порядку кінетики реакції та k_b кожному параметру. Порядок кінетики реакції та k_b , вставлених у модель для залишкових Cl_2 , ClO_2^- і ClO_3^- , були визначені в лабораторному масштабі, відповідно, для залишкових ClO_2 , ClO_2^- і ClO_3^- .

19.2.6.5 Порівняння між визначеними та змодельованими даними.

Порівнювали тиск, потік, залишкові концентрації Cl_2 , ClO_2^- і ClO_3^- , виміряні в різних точках системи: k_b дорівнював відповідно $0,0004 \text{ мг}\cdot\text{дм}^3/\text{хв}$ або $0,576 \text{ мг}\cdot\text{дм}^3/\text{добу}$ для визначених даних і $0,00007 \text{ мг}\cdot\text{дм}^3/\text{хв}$ або $0,101 \text{ мг}\cdot\text{дм}^3/\text{добу}$ для змодельованих даних.

Аналітичні методи.

Залишкову концентрацію ClO_2 під час серійних експериментів визначали за допомогою аналізатора залишкового хлору (межа виявлення Cl_2 $0,05 \text{ мг/дм}^3$) [57]. Оскільки аналізатор хлору вимірював концентрацію Cl_2 , концентрація ClO_2 була розрахована з виявлених значень Cl_2 з коефіцієнтом перерахунку: $\text{ClO}_2 = 1,9 \text{ Cl}_2$. Концентрації

ClO_2^- і ClO_3^- визначали за допомогою іонної хроматографії Dionex ICS 5000 (межа виявлення ClO_2^- 0,05 мг/дм³ і ClO_3^- 0,03 мг/дм³) [58].

Аналіз залишкових концентрацій хлору, хлориту та хлорату в системі реального розподілу.

Залишкові концентрації Cl_2 , ClO_2^- і ClO_3^- були проаналізовані в 26 точках DWDS з 2006 по 2011 рік (рис. 19.18).

Результати показують, що залишковий Cl_2 завжди був нижчим рекомендованого рівня (GV) VOO_3 0,2 мг/дм³ і іноді був відсутній (рис. 19.18(a)).

Концентрація ClO_2^- з 2006 по 2008 роки часто перевищувала GV VOO_3 у 700 мкг/дм³, зокрема в точках системи, більш віддалених від DWTP (рис. 19.18(b)).

З 2009 по 2011 рік концентрація ClO_2^- була нижче GV. Дані показали значну мінливість до 2008 року, яка згодом зменшилася. Ця тенденція, ймовірно, була пов'язана зі зменшенням дозування ClO_2 у DWTP після поступового очищення труб DWDS у 2008 році. Загалом, концентрація ClO_2^- перевищувала GV VOO_3 на 12-16 % результатів за перші 2 роки, протягом 48 % результатів у 2008 році, та на 1-8 % результатів з 2009 по 2011 рік.

Концентрація ClO_3^- була значно нижчою GV VOO_3 700 мкг/дм³ протягом усього періоду моніторингу (рис. 19.18(c)).

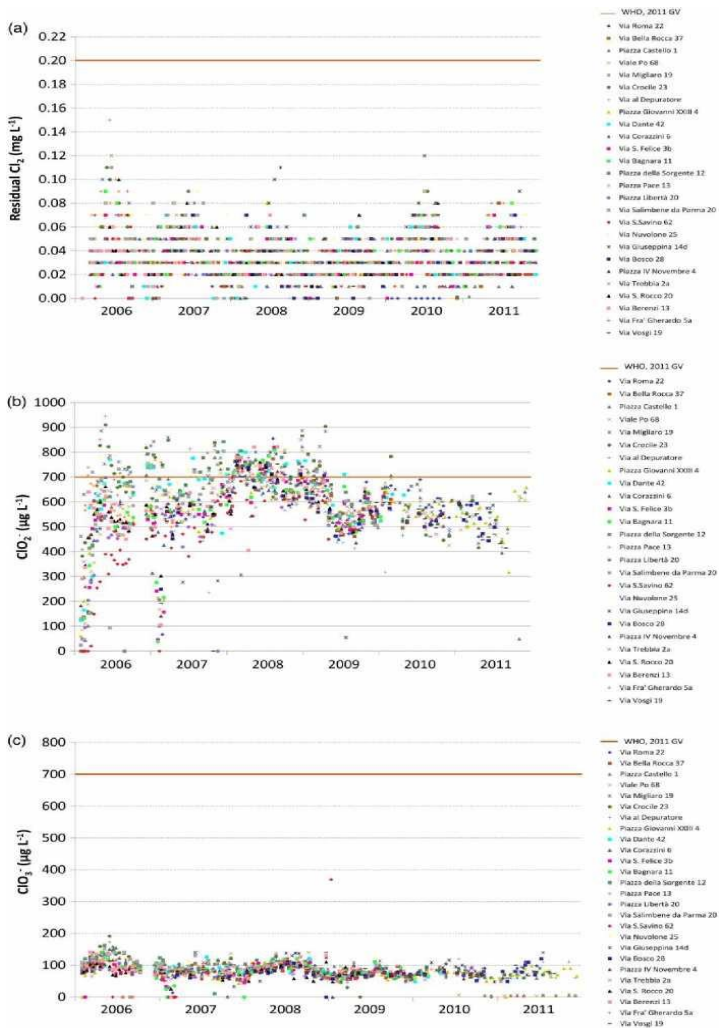


Рис. 19.18 Залишкові концентрації Cl_2 (a), ClO_2^- (b) і ClO_3^- (c) залежно від тривалості реакції, виміряні у розподільчій системі м. Кремона (Італія) з 2006 по 2011 рік (положення точок відбору проб показано на рис. 19.12).

19.2.6.6 Визначення зони змішування

Моделювання, спрямоване на визначення зони змішування води, показало, що при дозуванні солі на східному DWTP та насосній станції концентрація солі, відмінна від нуля в змодельованому DWDS, вперше досягла вузлів, більш віддалених від східного ПСПВ та від насосної станції о 6.00 та о 7.00 год. Концентрація солі в змодельованому DWDS через 6 і 7 годин від початку дозування солі ($70\ 000\ \text{мг/дм}^3$) у східному DWTP представлена на рис. 19.19. Через 6 і 7 годин найвіддаленіші точки DWDS, які досягнула сіль були вузли а, с, е, g, h та і.

Дозуючи сіль у західній СПВ, концентрація солі, що відрізняється від нуля в змодельованій СПВ, досягла перехресть, більш віддалених від західної СПВ, вперше о 19:00. та о 23.00 год. Розповсюдження солі оцінювалося в змодельованій DWDS через 19 і 23 години від початку дозування солі ($70\ 000\ \text{мг/дм}^3$) у західній DWTP (рис. 19.20). Через 19 і 23 години найдальшими точками DWDS, яких досягла сіль, були з'єднання а, b, d, е, f і h.

Зона DWDS, де змішується вода, що надходить зі сходу та заходу DWTP, була визначена шляхом порівняння результатів двох симуляцій поширення солі (рис. 19.19 і 19.20). Зона змішування утворена трубами DWDS між з'єднаннями а-b, с-d, е-f і g-h (рис. 19.21).

19.2.6.7 Розповсюдження залишкового хлору, хлориту та хлорату в змодельованій системі розподілу.

Залишок Cl_2 у змодельованому DWDS о 10:00 через один місяць від початку дозування дезінфікуючого засобу в обох DWTP наведено на рис. 19.22(а).

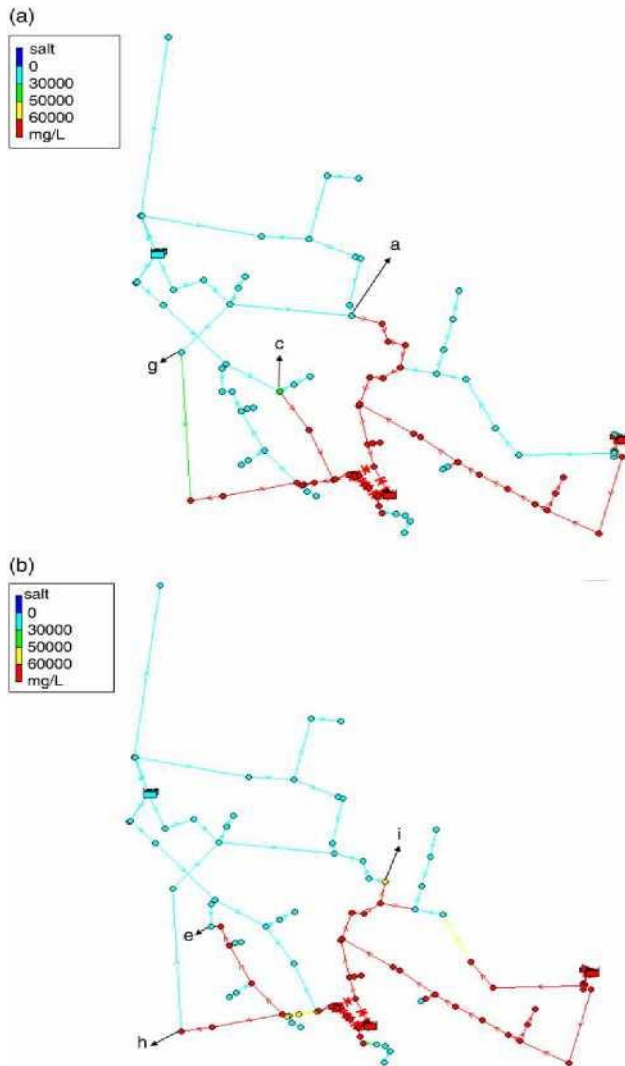


Рис. 19.19 Концентрація солі в змодельованому DWDS через 6 (a) та 7 (b) годин від початку дозування солі у східній DWTP

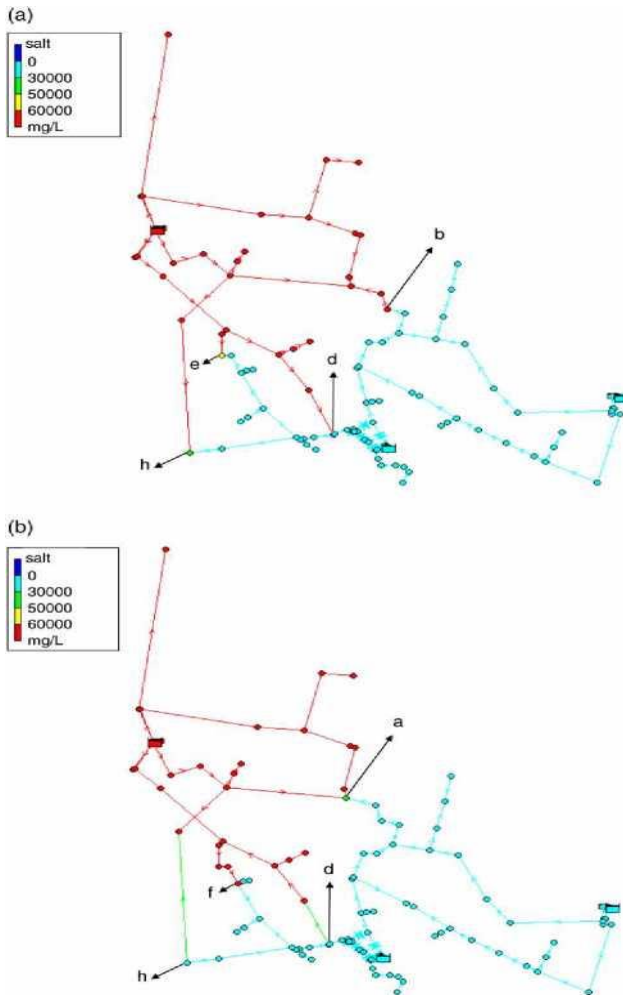


Рис. 19.20 Концентрація солі в змодельованій DWDS через 19 (a) та 23 (b) години від початку дозування солі у західній DWTP.

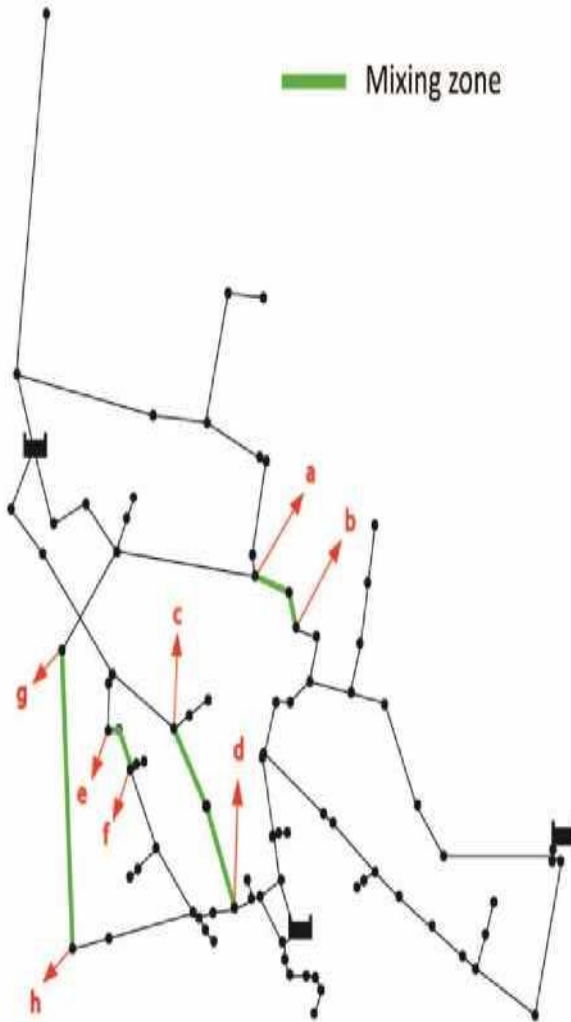


Рис. 19.21 Зона змішування води в змодельованому DWDS визначена за допомогою Epanet 2.0

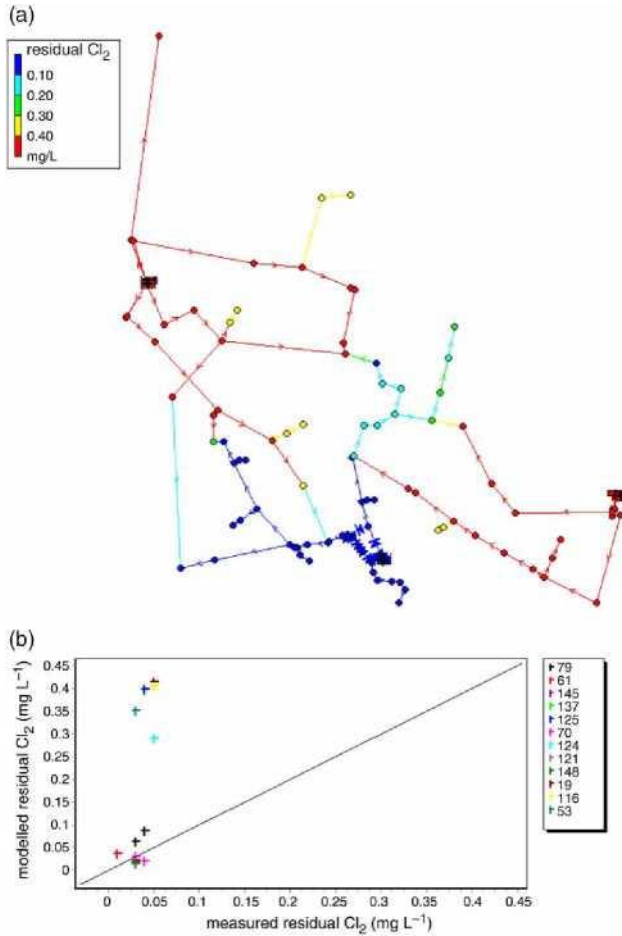


Рис. 19.22 Концентрація залишкового Cl_2 у змодельованому DWDS через місяць після початку дозування дезінфікуючого засобу в обох DWTP (a); кореляція між виміряними та змодельованими залишковими концентраціями Cl_2 у DWDS (b)

Цей час було обрано, оскільки відбір проб води для лабораторного аналізу в різних точках DWDS зазвичай відбувається о 10:00. Результати моделювання розповсюдження залишкового Cl_2 показали, що залишкові концентрації Cl_2 все ще були високими в точках поблизу двох DWTP ($0,42 \text{ мг/дм}^3$), через дуже повільне споживання дезінфікуючого засобу.

Зі збільшенням відстані від DWTP спостерігався різкий залишковий розпад Cl_2 . Крім того, у зоні змішування DWDS залишкові концентрації Cl_2 були все ще високими, тоді як низькі значення були зареєстровані в периферійних трубах змодельованої системи. Крім того, оскільки залишкова концентрація Cl_2 на центральній насосній станції була низькою, низькі концентрації спостерігалися на ближніх з'єднаннях.

Була оцінена кореляція між вимірними та змодельованими залишковими концентраціями Cl_2 (рис. 19.22(b)).

Модель мала тенденцію до переоцінки залишкових концентрацій Cl_2 у 67 % випадків порівняно з вимірними концентраціями в реальному DWDS. Враховуючи середню квадратичну помилку, половина результатів показала високе значення помилки ($>0,100$). Цей результат може бути пов'язаний з тим, що ефект стінки труби не оцінювався під час моделювання через складність моделювання цього ефекту в лабораторному масштабі, тоді як у реальній системі додаткові реакції на стінках труби можуть впливати на якість води і, отже, витрати дезінфікуючого засобу. Наприклад, матеріал труб і біоплівка в трубах можуть впливати на якість води, визначаючи високе споживання ClO_2 . Крім того, можливо, що в реальній системі залишковий забруднювач у воді (наприклад, NOM) може

реагувати з дезінфікуючим засобом, визначаючи більш високе споживання ClO_2 і, як наслідок, нижчі залишкові концентрації Cl_2 . Ці аспекти, які не були оцінені в моделі, повинні бути вивчені додатково в майбутніх дослідженнях.

Концентрація ClO_2^- у змодельованому DWDS на 10:00 год. через один місяць від початку дозування дезінфікуючого засобу в обох СПВ показана на рис. 19.23(a). Результати свідчать, що концентрації ClO_2^- у точках поблизу двох СПВ були близькі до концентрацій на виході з СПВ (близько $0,70 \text{ мг/дм}^3$), оскільки утворення ClO_2^- було дуже повільним. Зі збільшенням відстані від СПВ реєструвалося поступове зростання концентрації ClO_2^- . Крім того, у периферійних трубах і в зоні змішування модельованого DWDS концентрації ClO_2^- перевищували GV BOO3 700 мкг/дм^3 .

Була оцінена кореляція між визначеними та змодельованими концентраціями ClO_2^- (рис. 19.23(b)). Модель мала тенденцію до переоцінки залишкових концентрацій ClO_2^- у 75 % випадків порівняно з визначеними концентраціями в реальному DWDS. З огляду на середню квадратичну помилку, лише кілька результатів показали високе значення помилки ($>0,100$).

Концентрація ClO_3^- у змодельованому DWDS о 10:00 через один місяць після дозування дезінфікуючого засобу в обох DWTP наведена на рис. 19.24(a). Результати показали дуже низький градієнт концентрації ClO_3^- . Біля двох СПВ утворення ClO_3^- було незначним, оскільки концентрації були близькі до концентрацій на виході з DWTP (близько $0,10 \text{ мг/дм}^3$); зі збільшенням відстані від DWTPs спостерігалось повільне та поступове збільшення концентрації ClO_3^- , зі значеннями, які завжди були нижчими GV BOO3 700 мкг/дм^3 .

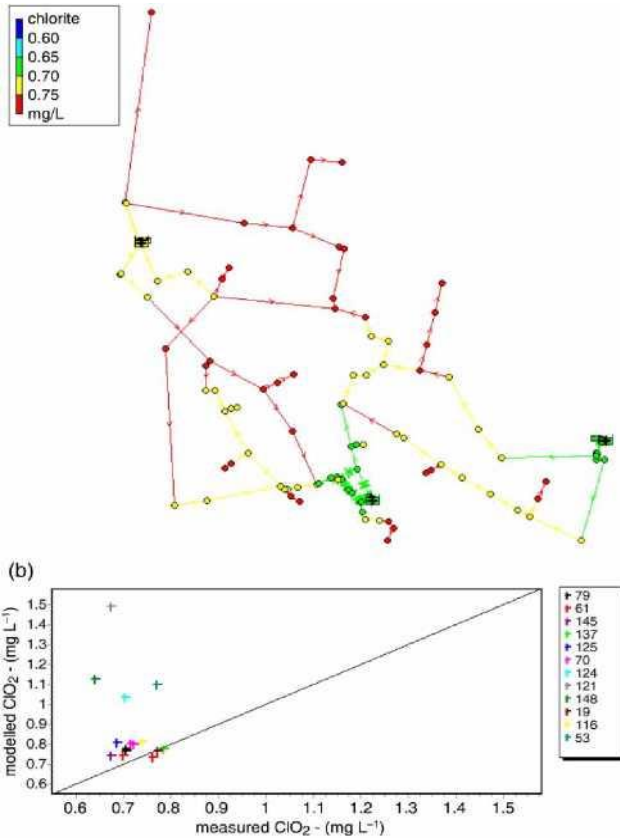


Рис. 19.23 Залежність концентрації ClO_2^- у змодельованому DWDS о 10:00 через місяць після початку дозування дезінфікуючого засобу в обох DWTP (a); кореляція між визначеними та змодельованими концентраціями ClO_2^- у DWDS (b)

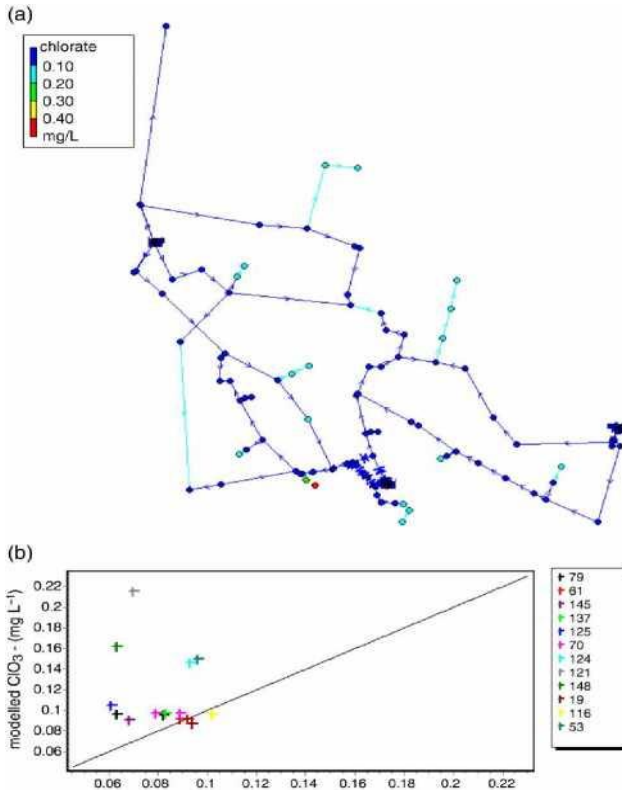


Рис. 19.24 Залежність концентрації ClO_3^- у змодельованому DWDS о 10:00 через місяць після початку дозування дезінфікуючого засобу в обох DWTP (a); кореляція між визначеними та змодельованими концентраціями ClO_3^- у DWDS (b)

Була також оцінена кореляція між визначеними та змодельованими концентраціями ClO_3^- (рис. 19.24(b)). Що стосується ClO_2^- , модель має тенденцію до переоцінки залишкових концентрацій ClO_3^- у 75 % випадків порівняно з

визначеними концентраціями в реальному DWDS. Враховуючи середню квадратичну помилку, лише один результат показав високе значення помилки ($>0,100$). Крім того, у цьому випадку відмінності між змодельованою та визначеною концентраціями ClO_3^- , ймовірно, були пов'язані з аспектами, поясненими раніше.

19.3 Окремі аспекти моделювання утворення хлоритів і хлоратів при застосуванні діоксиду хлору

У роботі [7] проведені факторні експерименти з використанням вихідної води із семи станцій підготовки питної води (Онтаріо, Канада) для розробки статистичних модельних рівнянь, здатних передбачити споживання діоксиду хлору та утворення хлориту та хлорату при застосуванні діоксиду хлору.

Рівняння стосувалися якості вихідної води та робочих параметрів, включаючи рН, температуру, концентрацію діоксиду хлору, час реакції та вміст органічних речовин у воді ($\text{NPOC}_{\text{UV}254}$). Були включені терміни, що описують ефекти двофакторної взаємодії, що покращило точність прогностичних рівнянь у підгонці визначених концентрацій реакції, оцінених за допомогою внутрішніх і зовнішніх перевірок. Майже 80 % прогнозів щодо споживання діоксиду хлору та утворення хлориту були в межах 20 % від визначених рівнів. Понад 90 % прогнозованих рівнів хлорату були в межах $\pm 0,1 \text{ мг/дм}^3$ від визначених рівнів. Концентрація діоксиду хлору та концентрації $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ були ключовими параметрами при розробці прогностичних моделей.

В результаті статистичних експериментів з використанням природних вод були розроблені рівняння

щодо якості води та параметрів, пов'язаних з дезінфекцією діоксидом хлору, включаючи температуру, рН, дозу діоксиду хлору, час контакту та вміст органіки. Значні двофакторні ефекти взаємодії також були розглянуті та включені в рівняння. Було приділено увагу розробці рівнянь, здатних передбачити споживання діоксиду хлору, утворення хлориту та хлорату в межах, умови досліджуваних параметрів, зберігаючи розумне хімічне обґрунтування та «статистичну надійність». Перевірка моделі включала порівняння рівнів відповіді, передбачених рівняннями, з «внутрішніми» (рівнями, що використовуються як частина вихідної бази даних моделі), а також із «зовнішніми» (рівнями, зазначеними в літературі та такими, що спостерігалися під час тестування води, яка не була частиною бази даних) рівні відповіді. Аналіз чутливості в основному складався з оцінки внесків параметрів у «пояснювальну силу» відповідних рівнянь моделі.

19.3.1 Планування експерименту

Експерименти проводилися в стендовому масштабі з використанням пляшок об'ємом 250 см³, які слугували реакторами періодичної дії. Обраний підхід «факторного дизайну» дозволяє одночасну варіацію окремих параметрів у межах даного експериментального циклу [59]. Використання факторного плану дозволило ідентифікувати не лише вплив основних параметрів (рН або температура), а також два впливи взаємодії параметрів (наприклад, рН – концентрація діоксиду хлору) на утворення ДВР як з точки зору економії часу, так і ресурсів.

Щоб «перевірити» суттєві основні параметри та

вплив взаємодії на утворення хлориту і хлорату, були проведені фракційні факторні експерименти з використанням модельної води (з певними параметрами). Параметри, які досліджувалися, включали рН, температуру, співвідношення ClO_2 , NPOC , концентрацію хлору, концентрацію хлорату та тривалість реакції. Під час попередніх експериментів було надано достатньо даних, які свідчать, що двофакторні взаємодії можуть бути важливими для утворення хлориту та хлорату при використанні діоксиду хлору. Таким чином, двофакторні взаємодії розглядалися при розробці наступних рівнянь прогнозної моделі DBP.

Після скринінгових експериментів було проведено індивідуальні 24 (2 рівні, 4 фактори) повні факторні експерименти з використанням сирової води (7 поверхневих вод і одна підземна вода). Були розглянуті всі можливі комбінації параметрів, що дозволило визначити вплив основного параметра та двофакторної взаємодії на формування DBP. Експерименти склалися з «дворівневих» факторіалів, де вплив кожного з досліджуваних параметрів оцінювали шляхом зміни параметра між попередньо вибраним «низьким» і «високим» рівнем. Прогнозні рівняння були розроблені на основі експериментальних даних, об'єднаних з усіх восьми факторно розроблених експериментів. Отже, кожне рівняння було розроблено з бази даних із 128 різних відповідей (тобто 16 експериментальних умов з 8 вод).

Було проведено простий лінійний регресійний аналіз споживання діоксиду хлору, а також даних про утворення хлориту та хлорату щодо різних параметрів, пов'язаних із прекурсорами ($\text{NPOC}_{\text{UV254}}$) та їхніх комбінацій $\text{UV254}/\text{NPOC}$ та $\text{NPOC}_{\text{UV254}}$. Це було зроблено, щоб

визначити, які терміни можуть найкраще описати вміст попередника та, таким чином, бути включеними до прогнозних моделей. Лінійні регресії оцінювали шляхом вивчення різних статистичних даних: значення R^2 (коефіцієнт оцінки, який корелює з відсотком варіації рівня відповіді), SEE (стандартна помилка оцінки), F -статистика (яка перевіряє гіпотезу про те, що обидва коефіцієнти регресії мають нульові значення) і пов'язані P -значення (рівень значущості, за якого дану гіпотезу можна відхилити). Для оцінки статистичної значущості використовувався дисперсійний аналіз (ANOVA), прогностичні моделі, а також окремі параметри, що складають рівняння моделі, були проведені з використанням пакета програмного забезпечення Design Ease® [60]. Пакет статистичних даних Release 9 [61], розробка рівнянь моделі була здійснена шляхом виконання поетапної множинної лінійної регресії щодо різних параметрів для отримання коефіцієнтів, що відповідають узагальненій лінійній моделі (GLM).

Хоча дублювання кожного пробного запуску було б важким і трудомістким під час експериментів із вихідною водою, два пробні цикли для кожного з восьми експериментів були продубльовані, щоб забезпечити оцінку помилки. Дані, отримані в результаті цих прогонів, потім були «об'єднані» та індивідуально розраховані оцінки похибок для діоксиду хлору, хлориту та хлорату.

Вісім проб вихідної води було взято з семи різних очисних споруд (одна установка використовувала як наземні, так і поверхневі джерела), розташованих в Онтаріо, Канада. Ці води були відібрані для покриття діапазону рівнів для різних параметрів якості води, особливо NPOC. Низькі та високі рівні для органічного вуглецю, що не

очищається (NPOC, мг/дм³), і ультрафіолетового (УФ) поглинання при λ 254 нм відповідали найнижчому та найвищому рівням для будь-якої з восьми досліджуваних вод. Концентрації мангану та заліза також були визначені, оскільки вони могли впливати на хлордіоксидпоглинання.

Зразки вихідної води були відправлені нічним кур'єром у 18-літрових контейнерах з різних очисних споруд до лабораторії університету Торонто, Канада. Після прибуття контейнери зберігалися при 4 °C до тестування, яке зазвичай проводилося протягом 2-4 днів після отримання.

Коригування рН досягалося шляхом додавання фосфатних буферів, а також додавання концентрованої HCl (у об'ємному співвідношенні 1:1) або 50 % (вага/вага) NaOH. Об'єм доданого буфера рідко перевищував 1 % від загального об'єму проби води, щоб мінімізувати ефекти розведення при досягненні бажаних рівнів рН. Всі буферні розчини були «на основі фосфатів». Мінімізація додавання фосфату також була важливою для зменшення потенційних перешкод, які могли б перешкоджати аналізу хлориту та хлорату під час використання іонної хроматографії. У той час як початкові рівні рН, як правило, були в межах $\pm 0,05$ одиниць бажаного значення, перевірки рН показали, що зміни рН, які відбувалися під час експерименту, зазвичай були в межах $\pm 0,2$ одиниці. Після коригування температури та рН зразки переливали в 250 см³ пляшки без діоксиду хлору з мінімальним простором (зазвичай менше 1 см³). Мінімальний простір забезпечував необхідний об'єм для забезпечення належного змішування. Щоб запобігти випаровуванню вихідного розчину діоксиду хлору, флакони з гвинтовою кришкою були оснащені тефлоновими клапанами Mininert (Supelco, Торонто, Онтаріо). Діоксид

хлору додавали за допомогою газонепроникного скляного шприца.

Діоксид хлору було отримано за допомогою комбінації методів, запропонованих Standard Methods ([62], Method 2350E), Sterling Pulp Chemicals, Ltd. (Торонто, Онтаріо) та Дослідницьким центром целюлози та паперу в Університеті Торонто (Онтаріо). Як повідомили автори [63], використовуючи певні аспекти та умови згаданих раніше методів генерування повідомляють, що генерування діоксиду хлору завершилося безпечнішою та ефективнішою процедурою. Використовуючи настільний апарат, метод включав обережне змішування 25 % розчину хлориту натрію з 12 н. розчином сірчаної кислоти. Як правило, концентрації отриманих вихідних розчинів діоксиду хлору ніколи не перевищували 4 г/дм^3 за оцінкою тіосульфатного титрування [62], і було встановлено, що вони практично не містять забруднювачів хлору, хлориту та хлорату (тобто чистота приблизно становила 99 % або більше). Потім розчини діоксиду хлору (розведені до концентрації приблизно 1000 мг/дм^3) зберігали без вільного простору над розчином у флаконах на 40 см^3 . Визначення залишкового вмісту діоксиду хлору було отримано за допомогою методу АСVK, опублікованого авторами [64, 65]. Використовували діодний матричний УФ-видимий спектрофотометр Hewlett-Packard® 8452A з кварцовою коміркою з довжиною шляху 5 см. Хлорит і хлорат визначали згідно з EPA Method 300.0 [66] з модифікаціями за допомогою іонного хроматографа Dionex® DX 500. Замість використання карбонатного використовували розчин боратного елюенту (120 мМ H_3BO_3 /30 мМ NaOH). Дослідники [67] повідомили, що будь-який елюент можна використовувати для виявлення хлориту та хлорату. При визначенні параметрів якості води для

NPOC_{UV254}, рН, каламутності, лужності, аміаку, заліза та марганцю дотримувались стандартних методів [62] та/або рекомендацій, наданих виробниками приладів. Визначення вмісту броміду проводили відповідно до EPA Method 300.0 [66]. Тривалість і методи збереження зразків відповідали запропонованим у відповідних методах аналізу.

Реагенти, використані під час експериментального тестування, відповідали принаймні мінімальному класу реагенту, визначеному досліджуваним аналітичним методом. Воду-реагент отримували шляхом пропускання дистильованої води через систему фільтрації Millipore Milli-Q UV-plus. Електричний опір пластини з реагентом ніколи не був нижче 18,2 М Ом. Скляний посуд (включаючи реакторні пляшки об'ємом 250 см³), який використовувався для тестування діоксиду хлору, було звільнено від потреби у діоксиді хлору шляхом замочування виробів у концентрованому розчині діоксиду хлору (500-1000 мг/дм³).

19.3.2 Формулювання моделі

Оскільки в літературі була представлена лише обмежена інформація щодо моделювання пов'язаного з діоксидом хлору органічного та неорганічного утворення DBP, були розглянуті концепції, що впливають з моделювання органічних DBP під час хлорування.

Досліджуючи утворення ТГМ, автори [68] перетворили як залежні (змінні відповіді), так і незалежні змінні в натуральні логарифмічні форми на основі попередньої роботи [69, 70]. Log-перетворення даних, зібраних у цьому дослідженні, було корисним для відповідності припущенню постійної варіації, яке лежить в основі лінійної регресії. Переваги застосування такого типу

перетворення показано на рис. 19.25 і 19.26, де утворення хлориту нанесено на графік відносно $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ як у нетрансформованому, так і в логарифмічно перетвореному форматах, відповідно, для різних вихідних вод. Вісім «стовпців точок даних», як показано на цих двох рисунках, представляють утворення хлориту, що спостерігається для кожного з восьми джерел води в діапазоні досліджуваних рівнів параметрів. Для випадку логарифмічного перетворення (рис. 19.26) коливання рівнів концентрації хлориту між окремими джерелами води є однорідними. Таким чином, змінні концентрації відповіді (спожитого діоксиду хлору, а також утвореного хлориту та хлорату) і всі значення параметрів були перетворені за логарифмом (base 10).

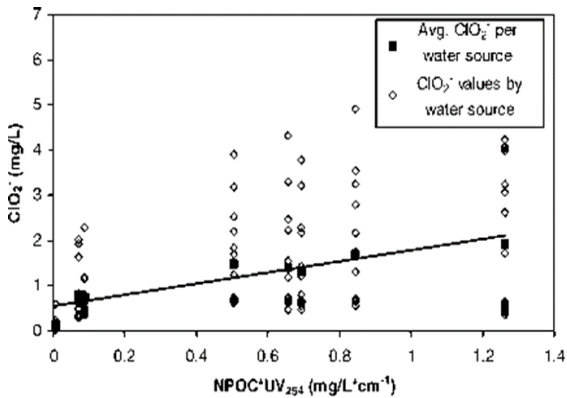


Рис. 19.25. Утворення хлориту в термінах $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$

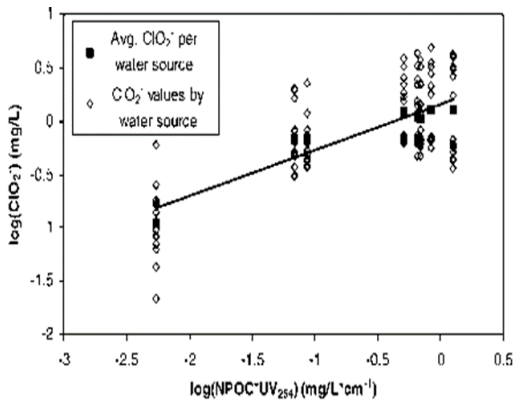


Рис. 19.26 Log(хлоритоутворення) в перерахунку на $\log(\text{NPOC}_{\text{UV}254})$

Було відмічено, що логарифмічне перетворення низького рівня параметра для концентрації діоксиду хлору та часу реакції ($1,0 \text{ mg/dm}^3$ та $1,0 \text{ год}$, відповідно) призвело б до нульового значення. Щоб уникнути цього, ці параметри були виражені як $\log(\text{діоксид хлору}+1)$ і $\log(\text{час реакції}+1)$. Подібна процедура була описана авторами [68] для параметра концентрації бромиду в їхніх прогнозних рівняннях.

$\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ було обрано для визначення матеріалу, пов'язаного з прекурсорами, у прогнозних рівняннях для всіх трьох змінних відповіді (діоксиду хлору, хлориту та хлорату). Цей вибір ґрунтувався на хімічній значущості $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$, статистичному аналізі, що показує значні кореляції між $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ і трьома змінними відповіді, а також на «доданій» описовій інформації, яку можна припустити, використовуючи два сурогати, а не один (середній обох ефектів на основі середнього

геометричного).

Рівняння, сформульовані авторами [68], для прогнозування потенціалу утворення тригалометанів (ТНМФР) показали, що параметром, який найкраще служив сурогатом прекурсора, був $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$. Ті ж автори обговорювали хімічну релевантність цієї комбінації параметрів, згідно з якою NPOC відноситься до концентрації прекурсора, тоді як UV_{254} надає докази щодо реакційної здатності матеріалу-прекурсора. Статистичні дані стосуються регресії сурогатів органічних прекурсорів, виконаної на «всіх індивідуальних змінних відповіді, що спостерігаються для різних джерел води». На основі результатів було отримано кращу кореляцію між $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ і змінними відповіді (діоксид хлору, хлорит і хлорат). Крім того, кореляції $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ зазвичай були еквівалентними кореляціям, які стосувалися виключно NPOC або UV_{254} .

19.3.2.1 Рівняння моделі

Моделі для прогнозування споживання діоксиду хлору, утворення хлориту та хлорату представлені, відповідно, у вигляді рівнянь (1)-(3).

$$\begin{aligned}
 & \log(\text{chlorine dioxide consumed, mg/L}) \\
 & = -0.482 + 0.338\log(\text{pH}) - 0.0934\log(\text{Temp.}) \\
 & \quad - 0.455\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1) \\
 & \quad - 0.0288\log(\text{Rxn time} + 1) - 0.162\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254}) \\
 & \quad - 0.361\log(\text{Temp.})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} - 1) \\
 & \quad - 0.258\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1)\log(\text{Rxn time} - 1) \\
 & \quad - 0.336\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} - 1) \\
 & \quad - 0.114\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{Temp.}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \log(\text{chlorite conc., mg/L}) \\
 &= -0.346 - 0.070\log(\text{pH}) - 0.0253\log(\text{Temp.}) \\
 &\quad - 0.597\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1) \\
 &\quad - 0.136\log(\text{Rxn time} + 1) - 0.0038\log(\text{NPOC UV}_{254}) \\
 &\quad - 0.293\log(\text{Temp.})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1) \\
 &\quad - 0.393\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1)\log(\text{Rxn time} - 1) \\
 &\quad - 1.27\log(\text{pH})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} - 1) \\
 &\quad - 0.670\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} - 1) \\
 &\quad - 0.161\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{Rxn time} - 1), \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \log(\text{chlorate conc., mg/L}) \\
 &= -1.99 + 0.621\log(\text{pH}) - 0.090\log(\text{Temp.}) \\
 &\quad \cdot 0.698\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1) \\
 &\quad \quad 0.104\log(\text{Rxn time} + 1) \cdot 0.0460\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254}) \\
 &\quad \cdot 0.389\log(\text{Temp.})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1) \\
 &\quad - 0.346\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} + 1)\log(\text{Rxn time} - 1) \\
 &\quad \cdot 0.486\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{ClO}_2 \text{ conc.} - 1) \\
 &\quad \quad 0.119\log(\text{NPOC} \times \text{UV}_{254})\log(\text{Rxn time} - 1). \quad (3)
 \end{aligned}$$

Рівень значущості основного параметра та членів двофакторної взаємодії, включених до кожного рівняння, становить 5%, 5% та 1% відповідно.

За даними авторів [71, 72] для отримання добре сформульованих моделей поліноміальної регресії також були включені терміни, які є «ієрархічно нижчими» (тобто нижчими) до значущих термінів двофакторної взаємодії. Наприклад, якщо взаємодія «доза діоксиду хлору-температура» була визначена як статистично значуща, тоді фактори «доза діоксиду хлору» та «температура» також були включені в модель, незалежно від того, чи було встановлено, що ці параметри мають значний вплив на утворення хлориту або хлорату або споживання діоксиду хлору. Вищезазначені дослідники припускають, що невиконання цього може призвести до неправильного статистичного аналізу даних. Оскільки розробка моделі базувалася на логарифмічній шкалі, оцінка чистої похибки

для цих змінних також була виконана на тій самій основі.

Було встановлено, що ці рівняння, які базуються лише на даних про поверхневу воду, відповідають вимірним рівням і відображають деякі з найвищих значень R^2 , найменшу суму квадратів помилок (SSE) і стандартну помилку оцінки значення. Було помічено, що включення результатів експерименту з підземними водами в модельну базу даних знижувало лінійну регресію на нижчих рівнях $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$, що призвело до більш крутих ліній регресії. Це вказує на те, що підземні води демонструють значний вплив, таким чином маючи важливий вплив на регресії моделі. У результаті рівняння моделі, що включають дані про ґрунтові води, мали тенденцію до завищеного прогнозу при високих значеннях $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ і недопрогнозування при низьких. Незрозуміло, чи виникла ця ситуація через нижчу концентрацію або реактивний характер вмісту органічних речовин, що пов'язано з підземними водами.

Рівняння, представлені в цьому дослідженні, відрізняються від попередніх рівнянь для хлорування [68, 73-75], оскільки вони включають двофакторні взаємодії. Передбачається, що умови двофакторної взаємодії можуть «уточнювати» вплив параметрів на формування DBP або споживання дезінфікуючого засобу. Наприклад, розглядаючи рівняння (2), вплив температури на утворення хлориту було виявлено не лише окремо, але й через взаємодію між температурою та концентрацією діоксиду хлору. Включення двофакторних взаємодій із залученням $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$ до рівнянь допомогло покращити відповідність моделі. Це свідчить про те, що ці терміни певною мірою «коригуватимуть» рівень прогнозування відповіді відповідно до специфічного вмісту органічних речовин у воді.

19.3.2.2 Внутрішня перевірка моделі

Для добре сформульованих рівнянь, розроблених на основі лінійної регресії, мають бути виконані три основні припущення [76]: складова помилки повинна бути нормально розподілена, мати постійне відхилення (постійну варіацію) і повинна бути незалежно розподілена. Грунтуючись на діагностичних графіках залишкових даних, представлені рівняння суттєво не порушують жодне з трьох припущень лінійної регресії. Таким чином, вони вважалися добре сформульованими та статистично обґрунтованими.

Внутрішня перевірка моделей за допомогою даних, використаних у вихідній базі даних, проводилася за трьома підходами:

1. Розрахунок регресії прогнозованих відповідей щодо вимірянних рівнів.
2. Розробка частотних гістограм % розподілу відновлення (прогнозована відповідь/виміряна відповідь).
3. Розробка частотних гістограм залишкового розподілу (вимірянний рівень-прогнозований рівень).

Підхід 1 раніше застосовували автори [68, 73] під час перевірки своїх модельних рівнянь для прогнозування утворення ТНМ і ТНМFP, відповідно, при хлоруванні. Аналіз частотних гістограм, що відображають % відхилення між прогнозованими (отриманими з рівнянь розробленої моделі) і визначеними значеннями, був представлений автором [77] щодо утворення трихлороцтової кислоти (ТСАА) і дихлороцтової кислоти (ДСАА), а також у роботі [78] щодо концентрації органічного вуглецю.

Приклад прогнозованих і визначених концентрацій хлориту на основі рівняння (2), показано на рис. 19.27.

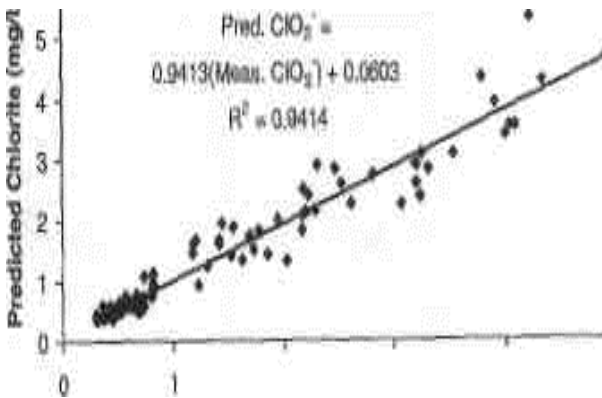


Рис. 19.27 Прогнозовані та визначені рівні утворення хлориту (рівняння (2), $n = 112$ циклів)

Спостережено, що для рівнянь моделі діоксиду хлору та хлориту майже 80 % прогнозів були в межах 20 % від визначених рівнів. Щодо утворення хлорату, хоча приблизно 72 % прогнозованих рівнів хлорату були в межах +20 % від визначених значень, 99 % залишків були в межах $0+0,2 \text{ мг/дм}^3$ і 95 % були в межах $0 + 0,1 \text{ мг/дм}^3$. Порівняння цих результатів з результатами, отриманими з рівнянь, які включають лише важливі основні фактори (52,4 %, 39,8 % і 50,0 % для споживання діоксиду хлору, утворення хлориту та хлорату, відповідно), демонструє, що включення двофакторної взаємодії значно впливає на прогнозування моделі. Крім того, було виявлено, що значення R^2 , пов'язані з рівняннями, які не містять двофакторних взаємодій для діоксиду хлору (0,871), хлориту (0,814) і хлорату (0,878) нижчі, ніж асоційовані з рівняннями моделі, включаючи двофакторні взаємодії.

На основі виконаних підходів внутрішньої перевірки

було зроблено висновок, що представлені моделі були повними (з точки зору включення статистично значущих основних і двофакторних взаємодій). Визнається, що додавання більшої кількості параметрів (тобто концентрації важких металів тощо) може врешті-решт допомогти пояснити більшу частину варіацій. Однак, виходячи з результатів внутрішньої валідації, висувається гіпотеза, що параметри, включені в наведені тут рівняння, справді охоплюють основну частину варіації визначених рівнів, що призводить до моделей з більшими можливостями прогнозування.

19.3.2.3 Зовнішня перевірка моделі

Останній етап оцінки моделі включав виконання перевірки моделі з використанням «зовнішніх» даних (даних, зібраних поза вихідною базою даних). Дані, опубліковані в літературі, були обмеженими, через що умови рівня для всіх необхідних вхідних параметрів зазвичай не повідомлялися. Щоб вирішити цю проблему, було проведено додаткові експерименти з використанням зразків води, які відрізнялися від зразків, використаних у початковій серії експериментів. «Зовнішні» джерела води, використані для експериментального тестування, включали води, отримані з Мічигану (США), Британської Колумбії, Альберти та Онтаріо (Канада).

Моделльні прогнози споживання діоксиду хлору, а також утворення хлориту та хлорату добре відповідають визначеним рівням у більшості випадків (рис. 19.28-19.30)..

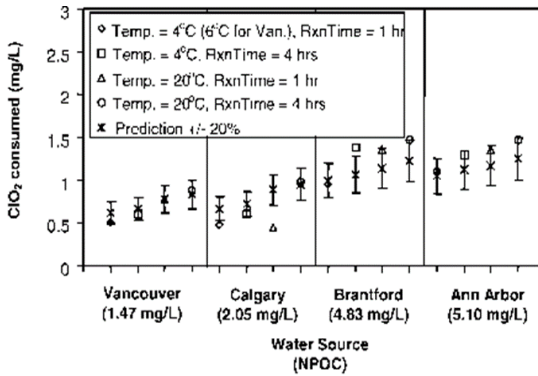


Рис. 19.28 Експериментальні результати зовнішньої перевірки (рівняння (1)): порівняння визначеного та прогнозованого рівнів споживання діоксиду хлору (доза діоксиду хлору 1,51 мг/дм³, умова рН навколишнього середовища).

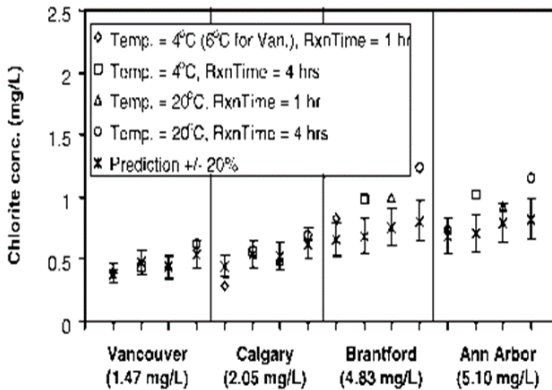


Рис. 19.29 Експериментальні результати зовнішньої перевірки (рівняння (2)): порівняння визначених і прогнозованих рівнів утворення хлориту (доза діоксиду хлору 1,51 мг/дм³, умова рН навколишнього середовища)

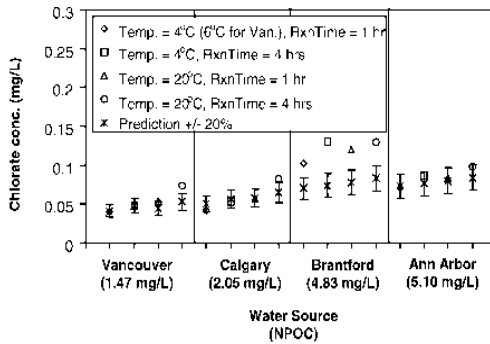


Рис. 19.30 Експериментальні результати зовнішньої перевірки (рівняння (3)): порівняння виміряного та прогнозованого рівнів утворення хлорату (доза діоксиду хлору $1,51 \text{ мг/дм}^3$, умова рН навколишнього середовища)

Хоча оцінка того, чи впали виміряні рівні в межах $+20\%$ від прогнозованих рівнів, була оптимальним засобом оцінки споживання діоксиду хлору та утворення хлориту, виконання такої оцінки щодо утворення хлорату було менш ефективним через нижчі спостережувані концентрації. Тим не менш, відмінності між визначеним і прогнозованим рівнями хлорату зазвичай були невеликими ($<0,06 \text{ мг/дм}^3$), що вказувало на хороші прогнозні можливості.

Було помічено, що для вод з вищим вмістом органічного вуглецю (Брантфорд (Онтаріо) і Енн-Арбор (Мілеїн)) рівняння показали тенденцію до недопрогнозування споживання діоксиду хлору та утворення хлориту та хлорату. Цікаво, що прогнози моделі, отримані шляхом екстраполяції, виявилися узгодженими з вимірними рівнями (рівняння (1)-(3)). Вони більш ніж адекватно передбачували відповіді для води Ванкувера, Британська Колумбія, навіть незважаючи на те, що рівні

НРОС_{UV254} були нижчими, ніж ті, що спостерігалися для семи поверхневих вод (2,03 мг/дм³ і 0,038 мг/дм³ відповідно) для створення вихідної бази даних

19.3.2.4 Аналізи чутливості

Завдяки логарифмічній формі прогностичних рівнянь і наявності двофакторних взаємодій просте поступове збільшення параметра призведе до різних рівнів прогностичного відгуку залежно від початково вибраних рівнів параметра. Це робить оцінку впливу окремих параметрів на прогнозовані концентрації більш складною, ніж під час розгляду рівнянь моделі на основі неперетворених даних або складається лише з ефектів основних параметрів. Таким чином, було розраховано відсоток внеску кожного параметра в значимість даного прогнозного рівняння. Пояснювальна сила рівняння може бути визначена як зміна визначених рівнів (які були частиною вихідної бази даних), пояснених рівняннями моделі, як визначено сумою квадратів регресії (SS). Усі % внесків, розрахованих за допомогою рівняння (4) виявилися статистично значущими на основі розрахованої F-статистики:

$\% \text{ contribution} = ((A - B)/A) \cdot 100\%$, де A – сума квадратів регресії (SS) з усіма доданками, а B – сума квадратів регресії (SS) без доданків, що включають певний фактор.

Відсоток внеску кожного з параметрів, наведених у формулі (2) для прогнозування утворення хлориту графічно зображено на рис. 19.31 Як показано, сума вкладів усіх окремих параметрів (114,7%) перевищує 100%. Це пов'язано з тим, що двофакторні взаємодії були враховані двічі під час розрахунків. На основі результатів, отриманих для рівнянь (1)-(3), параметри були впорядковані відповідно

до їх відносної важливості з точки зору їх % внеску в пояснювальну силу рівняння.

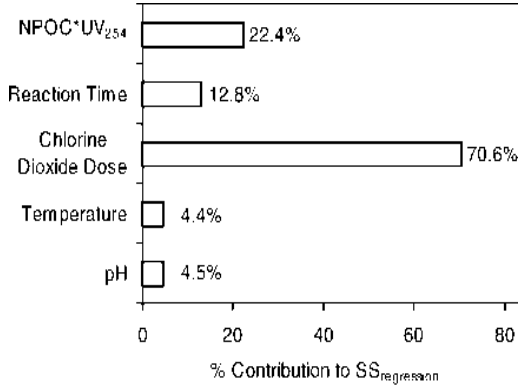


Рис. 19.31 Модель хлориту (рівняння (2)): % внеску ефектів параметрів (основна та двофакторна взаємодія) у регресію SS (\sum внесків = 114,7%)

Концентрації діоксиду хлору та мг/дм^3 показали найбільший внесок, тоді як рН мав найменший внесок. Це означає, що для зменшення утворення хлориту та хлорату на очисних спорудах, імовірно, найкраще було б зосередити свої зусилля на обмеженні дози діоксиду хлору, що застосовується, а також на мінімізації органічних речовин, присутніх у воді.

19.3.3 Хлорито- та хлоратоутворення в умовах споживання діоксиду хлору

Утворення хлориту та хлорату було нанесено на графік залежно від споживання діоксиду хлору (рис. 19.32

та 19.33 відповідно).

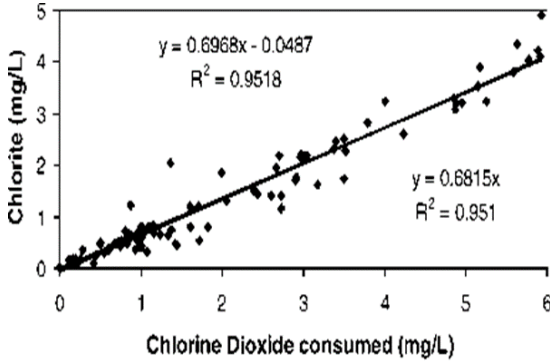


Рис. 19.32 Хлоритоутворення по відношенню до споживання діоксиду хлору для факторних експериментів з природною модельною водою (n = 126 випадків)

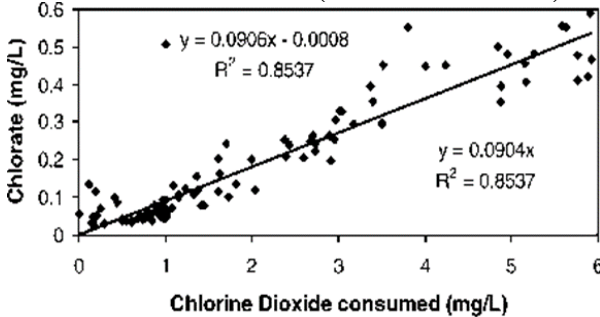


Рис. 19.33 Утворення хлорату відносно споживання діоксиду хлору для факторних експериментів з природною модельною водою (n = 126 випадків)

Як показано за допомогою коефіцієнтів лінійної кореляції, утворення хлориту та хлорату значно залежить від споживання діоксиду хлору: у середньому 68 % та 9 % від спожитого діоксиду хлору. Ці коефіцієнти конверсії узгоджуються з тими, що повідомляються в літературі

іншими дослідниками [63, 79].

19.3.4 Обмеження прогнозних моделей

Застосованість моделей в ідеалі повинна бути обмежена рівнями параметрів у межах «граничних умов», представлених низьким і високим рівнями, які досліджувалися для кожного параметру. Отримані прогнози на основі значень параметрів поза межами цього діапазону ґрунтуватимуться на екстраполяції. Визнається, що рівняння не містять жодних термінів, що стосуються важких металів чи інших неорганічних речовин, але зосереджені на фізичних, хімічних і типових робочих параметрах. Застосовуючи моделі до води, склад якої може не відповідати типовій питній воді (наприклад, високий рівень важких металів) необхідно враховувати її склад. Знову ж таки, оскільки прогностичні моделі засновані на логарифмічному журналі та включають двофакторну взаємодію, користувачам рекомендується оцінити «чутливість моделі» щодо споживання діоксиду хлору або утворення хлориту та хлорату для власних конкретних умов обробки.

19.4 Розробка статистичних модельних рівнянь щодо утворення хлориту та хлорату під час первинної окиснювальної/дезінфекційної обробки

Дослідження [81] було спрямоване на розробку статистичних модельних рівнянь, здатних передбачити утворення хлориту та хлорату під час первинної окиснювальної/дезінфекційної обробки з використанням даних, зібраних на двох очисних установках реального

масштабу. На цьому етапі багато робочих параметрів, якість вихідної води, а також друга застосована доза окиснювача, гіпохлорит натрію, суттєво впливали на утворення хлориту та хлорату. Робочими параметрами та якістю вихідної води, пов'язаними з утворенням хлориту та хлорату, були тривалість контакту, дози хімічних речовин, температура, каламутність, органічні речовини (органічний вуглець, що не очищається), і поглинання УФ₂₅₄ нм), рН, концентрація заліза та амонію. Враховуючи велику кількість змінних, було розроблено дві моделі. Перша (комплексна) включала всі досліджувані параметри; друга (спрощена) враховувала лише ті параметри, які дали значущу кореляцію (>0,55) із залежною змінною. Майже 60 % прогнозів щодо утворення хлориту знаходилися в межах ± 40 % від вимірних рівнів, а знайденими ключовими параметрами були вміст органічних речовин у воді та фізико-хімічні характеристики (рН і температура). Майже 85 % прогнозованих показників утворення хлорату були в межах ± 40 % від визначених рівнів і знайденими ключовими параметрами були також рН і температура та дози застосованих реагентів.

Туринська водна компанія SMAT (Societa Metropolitana Acque Torino S.P.A.) займається обслуговуванням питної та каналізаційної води в місті Турин і в усьому регіоні. Середній річний видобуток питної води становить близько 260 млн. м³. Починаючи з п'ятдесятих років SMAT споживав одну чверть питної води, що постачалася в місто Турин з поверхневих джерел води, що означає середньорічний видобуток 40 млн м³. Дві з трьох установок для очищення поверхневих вод, Po1 і Po2, включають наступні фази: осадження, окиснення діоксидом хлору/гіпохлоритом натрію, освітлення хлоридом поліалюмінію, фільтрацію гранульованого активованого

вугілля (GAC) і дезінфекцію діоксидом хлору. Щодо ризику для здоров'я, пов'язаного з наявністю тригалометанів (ТГМ) у питній воді, Європейська Директива (1998) щодо якості питної води включала максимально допустиму концентрацію ТГМ, що дорівнює 100 мг/дм^3 . В італійських ТНМ параметричне значення було зафіксовано на рівні 30 мг/дм^3 [82]. З іншого боку, навіть якщо Європейська Директива не встановлює жодного максимального значення для хлориту, згідно з рекомендаціями ВООЗ [83], італійське законодавство включало також для хлориту максимально допустимий рівень, рівний 700 мкг/дм^3 . Стосовно хлорату, на момент написання статті в Європі не існувало чинного параметричного значення (рекомендація ВООЗ становить 700 мг/дм^3). Також в Італії не було зафіксовано максимального значення. З 1980-х років, коли набула чинності постанова про тригалометани, SMAT прийняла діоксид хлору як альтернативний окиснювач/дезінфікуючий засіб для хлору на кількох очисних установках. У випадку досліджуваних підприємств, відповідно до їх відповідних циклів обробки, первинне окиснення, яке проводилося хлором, було змінено на суміш діоксиду хлору та гіпохлориту натрію. Тим часом під час кінцевої дезінфекції хлор був замінений лише діоксидом хлору. Таким чином було досягнуто суттєве зниження ТГМ [84], але було введено два джерела утворення хлориту (і хлорату) з ризиком досягнення максимально прийнятного значення. Враховуючи фактичний сценарій регулювання щодо побічних продуктів дезінфекції (DBPs), підприємства водопостачання повинні скорегувати свої стратегії роботи, щоб відповідати новим стандартам, зберігаючи при цьому залишковий вміст для забезпечення прийнятної мікробіологічної якості. Компроміси між досягненням

бажаного рівня дезінфекції та утворенням побічних продуктів дезінфекції заохочують розробку та використання моделей прогнозування. У той час як попередні дослідження щодо розробки прогнозних моделей, пов'язаних з хлоруванням [85], вже були розроблені, фактично подібні модельні рівняння для утворення побічних продуктів, пов'язаних з діоксидом хлору, відсутні в літературі.

У цьому дослідженні [81] представлені результати утворення хлориту та хлорату, отримані шляхом статистичних змін якості вихідної води та робочих параметрів на двох очисних установках для поверхневих вод. Дані збиралися протягом 14 місяців, щоб мати можливість охопити сезонні коливання. Були розроблені рівняння щодо якості води, включаючи температуру, рН, вміст органічних речовин, каламутність, концентрацію заліза та амонію, а також робочі параметри, такі як доза діоксиду хлору, доза гіпохлориту натрію, доза флокулянту та тривалість контакту. На основі даних, наведених у літературі, також було досліджено значні ефекти взаємодії двох факторів та включено до рівнянь ($NPOC_{UV254}$) [7]. Перевірка моделі включала порівняння рівнів відповіді, передбачених рівняннями, з «внутрішніми» (рівняннями, що використовуються як частина оригінальної матриці моделі), а також із «зовнішніми» (рівняннями, що спостерігаються під час тестування води після розрахунку моделі) рівняннями відповіді.

19.4.1 Формулювання моделі

Досліджуваним етапом є первинне окиснення/дезінфекція, яке відбувається разом із

освітленням у басейнах конструкції прискорювача. На рис. 34 представлено схему обробки двох станцій очищення питної води.

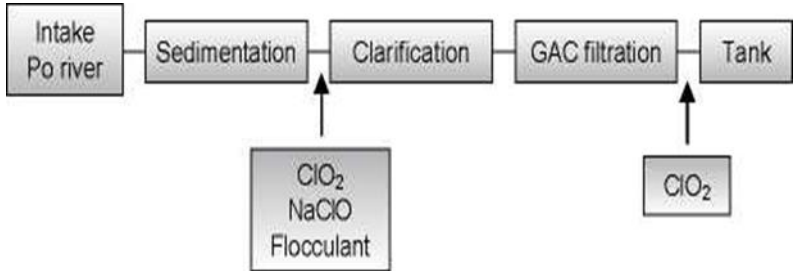


Рис. 19.34 Очистка води на підприємствах Po1 and Po2

Під час етапу окиснення було вивчено утворення хлориту та хлорату, оскільки вони є рушійною концентрацією цих побічних продуктів у підготовленій воді. Крім того, ця фаза дійсно важлива, оскільки застосування правильної стратегії буде працювати як профілактичний, а не як коригувальний захід. Фільтрація з гранульованим активованим вугіллям (GAC) здатна видалити хлорит лише до певного відсотка [86]. Тому, якщо концентрація хлориту в басейні освітлення досить висока (вище 700 мкг/дм^3), певні рівні хлориту (до 50 %) все ще будуть присутні після фільтрації GAC. Потім цей рівень хлориту буде підсумований до рівня, який утворюється під час останнього етапу дезінфекції, який відбувається знову з діоксидом хлору. Щодо хлорату, фільтрація GAC не може видалити його, тому він буде остаточно зведений до хлорату, отриманого на кінцевому етапі дезінфекції. На даний момент не існує чинного параметричного значення для

хлорату, але, враховуючи рекомендації ВООЗ [83], засновані на токсикологічних дослідженнях, бажано також мінімізувати цей побічний продукт. Розробка прогнозної моделі є дуже важливим інструментом для оперативного персоналу для визначення правильних доз реагентів, коли характеристики вихідної води вимагають підвищення їх концентрації. Не перевищення певного рівня хлору чи діоксиду хлору, але правильне змінення дози двох хімічних речовин означає не перевищення параметричних значень концентрації ТГМ та/або хлориту в підготованій воді.

Обробку даних проводили за допомогою програмного забезпечення Matlab (торгова марка Mathworks), яке дозволяє керувати експериментальним набором даних у матричній формі для статистичного аналізу та оцінки моделі шляхом множинної лінійної регресії з використанням методу найменших квадратів.

Методи статистичної крос-кореляції були прийняті для вибору змінних для включення в моделі; розраховано матрицю коефіцієнтів кореляції для масиву експериментальних даних, у якому кожен рядок є спостереженням, а кожен стовпець є змінною. Як для хлориту, так і для хлорату було визначено дві моделі: одна називається комплексною, яка включає в себе всі параметри, що беруться до уваги, інша називається спрощеною, де розглядаються лише параметри, які демонструють більш обмежувальні критерії. Моделі були розраховані відповідно до множинної лінійної регресії за методом найменших квадратів. Значення коефіцієнтів обчислюються в припущенні, що моделі містять постійний член. Статистична перевірка моделей базується на R-значенні, яке є відношенням суми квадратів регресії до загальної суми квадратів залишків. Нарешті, було оцінено вплив кожної

незалежної змінної, щоб визначити, яка змінна мала основне значення.

Метод крос-кореляції базується на перехресній оцінці результатів, отриманих з кореляційної матриці та з r -статистичного тесту. Кореляційна матриця визначає кореляцію між залежною змінною та незалежними змінними (значення r). Статистичний тест r визначає ймовірність причинної кореляції між парами змінних. Як зазначалося вище, комплексні моделі включають усі незалежні змінні, що корелюють залежну змінну зі значенням $p \leq 0,05$; тим часом спрощені моделі включають лише незалежні змінні, що корелюють залежну змінну r -значення $\geq 0,55$ і p -значення $\leq 0,05$.

19.4.2 Рівняння моделі

Вибрані незалежні змінні, рівняння для прогнозування хлориту та утворення хлорату були визначені за допомогою множинної лінійної регресії.

Для хлориту комплексна модель описується наступним рівнянням:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_2^- = & 2.97\text{Fe} - 0.15\text{NH}_4^+ - 20693.92\text{UV}_{254} \\ & - 73.18\text{pH} - 380.23\text{NPOC} \\ & + 12999.05\text{NPOC} \times \text{UV}_{254} + 14.33 \text{Temperat} \\ & - 17.80\text{Turb} - 4.98\text{ClO}_2 + 19.11\text{NaClO} \\ & + 3.79\text{Flocc} + 857.59 \end{aligned} \quad (1)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 0.72, \quad \text{number of observations} = 88$$

Спрощена модель для хлориту наступна:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_2^- &= 3.03\text{Fe} - 10434.6\text{UV}_{254} \\ &+ 3202.12\text{NPOC}\times\text{UV}_{254} + 9.8\text{Temperat} \\ &- 3.25\text{ClO}_2 + 3.46\text{Flocc} - 73.97 \end{aligned} \quad (2)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 0.68, \quad \text{number of observations} = 88$$

Для хлорату складна модель описується наступним рівнянням:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_3^- &= 3.51\text{Fe} - 0.65\text{NH}_4^+ - 6802.62\text{UV}_{254} \\ &- 105.39\text{pH} - 7837.92\text{NPOC}\times\text{UV}_{254} \\ &+ 51.79\text{Temperat} - 28.98\text{Turb} - 23.16\text{ClO}_2 \\ &+ 81.75\text{NaClO} + 8.48\text{Flocc} - 88.48 \end{aligned} \quad (3)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 0.85, \quad \text{number of observations} = 88$$

Результат спрощеної моделі для хлорату наступний:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_3^- &= 3.05\text{Fe} + 6572.76\text{UV}_{254} \\ &- 7046.26\text{NPOC}\times\text{UV}_{254} + 51.46\text{Temperat} \\ &- 39.96\text{Turb} - 17.59\text{ClO}_2 + 8.29\text{Flocc} \\ &- 551.59 \end{aligned} \quad (4)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 0.85, \quad \text{number of observations} = 88$$

Як повідомляється в літературі [7], щоб отримати добре сформульовані моделі поліноміальної регресії, також

були включені терміни, які є статистично значущими. Наприклад, якщо «доза флокулянту» була визначена як статистично значуща, тоді вона також була включена в модель, незалежно від того, чи було встановлено, що цей параметр має значний вплив сам по собі на утворення хлориту та хлорату. Було встановлено, що ці рівняння розумно відповідають визначеним рівням і демонструють високі значення R^2 , враховуючи, що використовувалися експериментальні дані реального масштабу, зібрані на досить складній фазі обробки води (може виникнути багато випадкових змінних, навіть незначних).

Як згадувалося вище, кількість даних, використаних для формулювання моделі, становила 88, і вони були зібрані на двох різних очисних спорудах. Навіть якщо дві очисні споруди мають однакову схему, автори зіткнулися з деякими невеликими відмінностями щодо якості води у витоках з моменту їх запуску, тому слід сказати, що цей фактор може певною мірою впливати на рівень передбачення відповіді.

Щоб зрозуміти, які параметри мають головний вплив на утворення хлориту та хлорату, було розраховано їхній внесок у пояснювальну силу рівняння. Зокрема, щодо складних моделей параметри (через велику кількість включених параметрів) були згруповані в однорідні набори; тим часом для спрощеної моделі було оцінено внесок кожної окремої змінної. На рис. 19.35 представлено дві гістограми, що показують нормалізований внесок у моделі прогнозування хлориту п'яти груп параметрів для комплексної моделі та кожного параметра для спрощеної моделі.

Внесок кожної групи обчислюється з урахуванням суми абсолютних значень коефіцієнтів, помножених на середнє значення відповідних змінних, які з'являються у

співвідношеннях (1) і (2); значення нормалізуються відносно суми всіх значень вкладу.

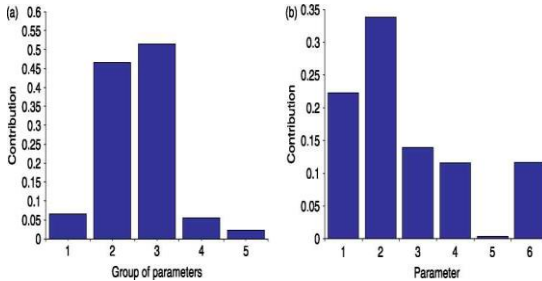


Рис. 19.35 Нормований внесок згрупованих параметрів у модель хлоритового комплексу. Група змінних: 1-іони Fe і NH_4 ; 2-NPOC і UV Abs; 3-Температура і рН; 4-NaClO, ClO_2 і Al поліхлорид; 5-мутність (а); нормалізований внесок кожного параметра у спрощену модель хлориту: 1-залізо; 2-UV Abs; 3 NPOCpUV Abs; 4-Температура; 5- ClO_2 ; 6-Флокулянт (b)

Спостерігаючи за даними, можна побачити, що для обох моделей вміст органічних речовин у воді є одним із найбільш значущих вкладів в утворення хлориту, як це можна було передбачити. Інший найважливіший внесок був різним для двох моделей. Для комплексної моделі це були фізико-хімічні параметри (температура та рН); тим часом для спрощеної моделі це була концентрація заліза. З хімічної точки зору обидва результати мали сенс; різна важливість надавалися ваговим коефіцієнтом кожного параметра, а для груп використовувалися критерії додавання.

На рис. 19.36 представлено дві гістограми, що показують нормалізований внесок у моделі прогнозування хлорату п'яти груп параметрів для комплексної моделі та кожного параметра для спрощеної моделі; значення обчислювалися з урахуванням співвідношень (3) і (4) відповідно до того самого підходу, прийнятого для хлориту, описаного раніше.

Спостерігаючи за даними, можна побачити, що для обох моделей фізико-хімічні характеристики води (температура та рН) є найбільш значущим внеском в утворення хлорату через кінетику реакції. Інший найважливіший внесок, як і для хлориту, відрізняється для двох моделей. Для комплексної моделі це була доза хімічних речовин, тоді як для спрощеної моделі вміст органічних речовин у воді виражався терміном $\text{NPOC}_{\text{UV}254}$.

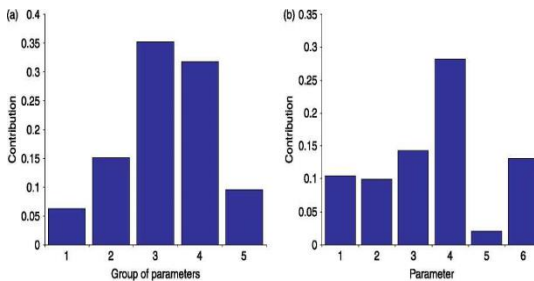


Рис. 19.36 Нормований внесок згрупованих параметрів у модель хлоратного комплексу, група змінних: 1—іони Fe та NH_3 ; 2— NPOC і UV Abs; 3—Температура і рН; 4 — NaClO , ClO_2 і Al поліхлорид; 5—мутність (a); Нормований внесок кожного параметра в спрощену модель хлорату. 1—залізо; 2— UV Abs; 3 - NPOC_{pUV} ; 4—Температура; 5— ClO_2 ; 6—Флокулянт (b)

Крім того, для спрощеної моделі ще один важливий внесок дає доза флокулянту, яка певною мірою узгоджується з двома іншими висновками, тобто впливом хімічних доз і вмісту органіки. Оскільки він не пов'язаний безпосередньо з утворенням хлорату, цей особливий результат є питанням, яке потребує більш детального вивчення.

19.4.3 Перевірка моделі

Щоб перевірити правильність визначених моделей, було проведено розрахунок залишків. Спочатку були використані дані, які використовувалися для розробки моделі (внутрішня перевірка). На рис. 19.37а наведено порівняння даних і прогнозованих рівнів хлориту, наданих двома моделями.

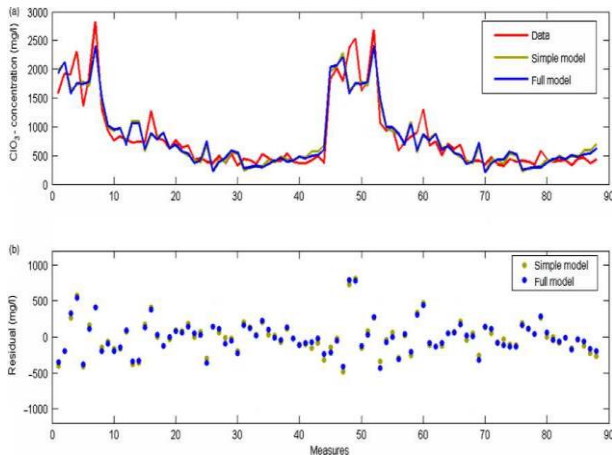


Рис. 19.37. Порівняння прогнозованої та експериментальної концентрації хлориту (а); порівняння

залишків двох моделей (b)

Як видно, обидві моделі здатні наближено оцінити діапазон концентрації хлориту в результаті сезонних коливань. Приблизно 60 % рівнів передбачення комплексної моделі були в межах $\pm 40\%$ від визначених концентрацій. Для спрощеної моделі спостерігалось, що 50 % прогнозованих рівнів були в межах $\pm 40\%$ від визначених концентрацій.

Що стосується валідації з використанням даних, зібраних зовні, на жаль, через дійсно низькі виявлені концентрації хлориту (середнє значення 79 мкг/дм^3) розрахункові залишки були вищими, ніж отримані за допомогою внутрішньої валідації. Це можна пояснити тим, що лише кілька нових даних (13 відборів зразків весною) були доступні для зовнішньої перевірки. Тобто, розроблені моделі повинні бути придатними для прогнозування середньо-довгострокової поведінки відповідно до сезонних коливань більше, ніж коливань за короткий період, через використання сезонних рядів даних для налаштованих моделей. Це також може бути внутрішньою межею прийнятої моделі (лінійної), яку можна обійти, враховуючи нелінійні моделі, що знаходяться на стадії розробки.

Стосовно хлорату, на рис. 19.38а наведено порівняння даних і прогнозованих рівнів хлорату, отриманих двома моделями. Крім того, у цьому випадку можна побачити, що обидві моделі здатні наближено визначити відхилення діапазону концентрації хлорату в результаті сезонних коливань. Приблизно 85 % прогнозованих рівнів як комплексної, так і спрощеної моделі були в межах $\pm 40\%$ від визначених концентрацій.

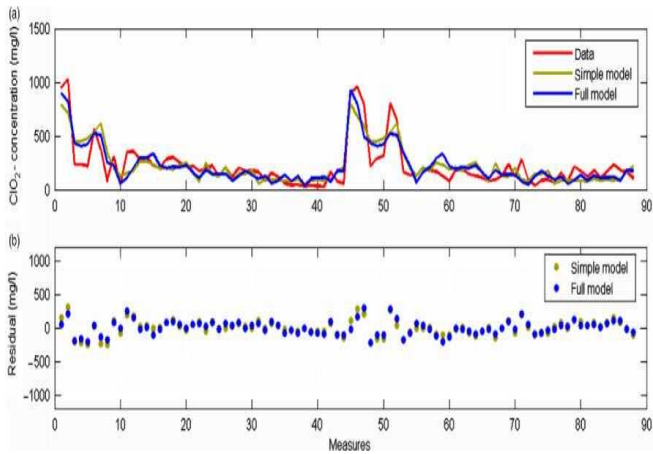


Рис. 19.38 Порівняння між прогнозованою та експериментальною концентрацією хлорату (а); порівняння залишків для двох моделей (б)

Що стосується перевірки з використанням даних, зібраних поза набором даних, використаних для розробки моделей, спостерігалось, що лише 42 % рівнів прогнозування моделі перебувають у межах $\pm 40\%$ від вимірних концентрацій. Знову ж таки, через виявлені низькі концентрації хлорату (діапазон 488-287 мкг/дм^3), низьку кількість доступних визначень, короткий і особливий сезонний період (весна), розрахункові залишки були вищими за ці отримані за допомогою внутрішньої перевірки.

У підсумку автори роботи [81] роблять таке заключення.

Оскільки правила щодо DBP стають суворішими, підприємствам водопостачання доводиться коригувати свої стратегії роботи, щоб відповідати новим стандартам,

зберігаючи залишковий вміст дезінфікуючого засобу, що забезпечує прийнятну мікробіологічну якість. У цій роботі [81] було розроблено підхід до моделювання, призначений для оцінки побічних продуктів, пов'язаних з діоксидом хлору, окрім добре відомого явища утворення ТГМ [87]. Рівняння моделі на основі статистики були сформульовані з використанням даних, зібраних на очисних спорудах реального масштабу протягом 14 місяців, щоб охопити будь-які сезонні коливання.

Стосовно прогнозованих рівнів хлориту, можна зробити наступні висновки.

Відносно характеристик сирі води, найбільш значущими параметрами, що впливають на утворення хлориту, були вміст органічних речовин у воді, рН, температура та концентрація заліза. Що стосується робочих параметрів, найважливішим параметром була доза флокулянту, і це був досить несподіваний результат. Навпаки, спостерігалось, що час контакту був незначним, і можливим поясненням цього може бути те, що на очисних спорудах реального масштабу, де виробництво води досить постійне, час реакції має дуже незначну мінливість. Доза діоксиду хлору показала навіть негативний коефіцієнт, що означає, що збільшення дози призведе до зменшення утворення хлориту. Це ймовірно внаслідок перехресної реакції гіпохлориту натрію з діоксидом хлору.

Внутрішня перевірка моделі показала хорошу прогностичну відповідність (60% рівнів прогнозу моделі були в межах $\pm 40\%$ від виміряних концентрацій, $R^2_{\text{adj}} = 0,72$), враховуючи велику кількість змінних, що діють одночасно, і низькі концентрації (29-1026 мкг/л), виявлені у цьому дослідженні.

По прогнозованим рівням хлорату можна зробити

наступні висновки.

Що стосується характеристик сирій води, найбільш значущими параметрами, що впливають на утворення хлорату, були температура, рН і вміст органічної речовини. Що стосується робочих параметрів, найбільш значущими параметрами знову були доза флокулянту та доза гіпохлориту натрію. Навпаки, спостерігалось, що час контакту був незначним, і можливе пояснення таке ж, як і для хлориту. Доза діоксиду хлору знову показала негативний коефіцієнт, що означає, що збільшення дози призведе до зменшення утворення хлорату. Ймовірно, це пов'язано з одночасною присутністю гіпохлориту натрію та діоксиду хлору, які безпосередньо взаємодіють один з одним, і, крім того, гіпохлорит натрію також вносить свій внесок через вміст хлорату в його комерційному розчині.

Внутрішня перевірка моделі показала кращу прогностичну відповідність (спостерігалось, що 85% рівнів прогнозу моделі перебувають у межах $\pm 40\%$ від вимірених концентрацій, $R^2_{adj} = 0,85$) відносно рівня, знайденого для хлориту. Цей кращий результат пояснюється двома факторами: один полягає в тому, що концентрація хлорату в цьому дослідженні була досить високою (317-2823 мкг/л), а інший полягає в тому, що окислення до хлорату хлорованих видів відбувається за більш специфічних умов.

Загальні результати, отримані в результаті цього дослідження, свідчать про те, що для зменшення утворення хлориту та хлорату, а також ТГМ єдиним параметром, на який можна вплинути і на якому слід зосередити зусилля операторів комунальних послуг, є мінімізація вміст органічних речовин у сирій воді.

Література

1. Robeck G.G. Chlorine is there a better alternative? *Sci. Total Environ.* 1981. V.18. P. 235-243.
2. Janda V., Švecová M. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chem. Listy.* 2000. T.94(10). S. 905-908.
3. Disinfection by-products in drinking-water treatments. Mechanism of formation, analysis and research needs. E. Pelizzetti et al. *Chim. e ind. (Ital.)*. 1994 . V.76(11). P. 701-707.
4. Aieta E., Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *J. AWWA.* 1986. V. 78(6). P.62-72.
5. Evolution des concentrations en chlorure et en chlorate au sein des filieres de potabilisation comprenant une preoxydation au dioxyde de chlore. V. Leitner et al. *Techn. sci. meth.* 1996. N 1. P. 27-33.
6. Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimizing the formation of undesirable by-products. Ch. Rav-Acha et al. *Water Sci. and Technol.* 1985. V.17(4-5). P. 611-621.
7. Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. Chlorine Dioxide-Related By-Product Models for Drinking Water Treatment. 1999 Ann. Conf. Proc. AWWA. Conf. Proc. AWWA, 1999. 16 p.
8. Post-disinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore. Qualite de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation. Th. Bergeon et al. *Eau. ind. nuisances.* 1997. N 158. P. 82-89.
9. Versteegh J.F.M., Cleven R.F.M.J. Chloriet en chloraat in drinkwater: een desinfectie- of een milieuprobleem?

- Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterehandel.* 1996. 26(23). 680-686.
10. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. G. Gordon et al. *J. AWWA*. 1990. V.82(4). P. 160-165.
 11. Steinbergs C. Z. Removal of By-products of Chlorine and Chlorine Dioxide at a Hemodialysis Center. *J.AWWA*. 1986. V. 78(6). P. 94-98.
 12. Oehler K.E., Köhler A., Schüttler A. Formation of chlorite during raw water treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorite of water treatment. *Water Supply*. 1986. V.4(3). P. 127-139.
 13. Stachel B., Lahl U., Schroer W., Zeschmar B. Trinkwasserchlorung. Nebenprodukte der Chlor- und Chlor-dioxid-Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung. *GIT*. 1986. 30(4). 315-316, 318-320, 323-325.
 14. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon. E.A. Voudrias et al. *Wat. Res.* 1983. V.17(9). P. 1107-1114.
 15. Hurst G.H., Knocke W.R. Evaluating Ferrous Iron for Chlorite Ion Removal. *J. AWWA*. 1997. V.8. P. 98-105.
 16. Removal of Chlorite Residuals With Granular Activated Carbon: A Case Study. E.W. Howe et al. Proc. Conf. Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. AWWA, Denver, CO. 1999. 8 p.
 17. Using reducing agents to eliminate chlorine dioxide and chlorite ion residuals in drinking water. M. H. Griese et al. *J.AWWA*. 1991. V. 83(5). P. 56-61.

18. Katz A., Narkis N. Removal of chlorine dioxide disinfection by products by ferrous salts. *Wat. Res.* 2001. V. 35(1). P. 101-108.
19. Evolution des concentrations en chlorure et en chlorate au sein des filieres de potabilisation comprenant une preoxydation au dioxyde de chlore. V.L.N. Karpel et al. *Techn. sci. meth.* 1996. N 1. P. 27-33.
20. Werdehoff K.S., Singer P.C. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products. *J.AWWA.* 1987. V. 79(9). P. 107-113.
21. Singer P.C., O'Neil W.K. Technical Note: The Formation of Chlorate From the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution. *J.AWWA.* 1987. V.79(11). P. 75-76.
22. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. A. Katz et al. *Wat. Res.* 1994. V. 28(10). P. 2133-2138.
23. How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection? S. Sorlini et al. *Water Science and Technology: Water Supply.* 2016. N.2. P. 333-346.
24. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. Хлорити у питній воді (Огляд літератури і результатів власних досліджень). *Питна вода.* 2004. № 6. С.17-22 (рос. мовою).
25. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. S. Sorlini et al. *Water Research.* 2014. V. 54. P. 44-52.
26. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition on incorporating the first addendum. Geneva: World Health Organization; 2017. 631 p. Licence: CC BY-NC-SA 3.0

- IGO. Режим доступа:
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf>
27. Vigneswaran, S., Visvanathan, C., 1995. Water Treatment Processes: Simple Options. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida
 28. Arittenden, J.C., Trussel, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2005. Water Quality Management Strategies. Water Treatment: Principles and Design, second. ed. John Wiley & Sons Inc.
 29. Korn, C., Andrews, R.C., Escobar, M.D., 2002. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. Water Res. 36, 330e342.
 30. Collivignarelli, C., Sorlini, S., 2004. Trihalomethane, chlorite and bromate formation in drinking water oxidation of Italian surfacewaters. J. Water Supply: Res. Technol.-Aqua 53, 159e168.
 31. Chen, C. et al. 2007. Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: a pilot test. Sci. Total Environ. 382, 93e102.
 32. Liu, H. et al. 2012. Removal of natural organic matter for controlling disinfection by-products formation by enhanced coagulation: a case study. Sep. Purif. Technol. 84, 41e45.
 33. Yee, L.F., Pauzi, Md.A., 2006. Dissolved organic matter and its impact on the chlorine demand of treated water. Malays. J. Anal. Sci. 10 (2), 243e250.
 34. Swietlik, J. et al. 2002. Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO₂ on granular activated carbon. Water Res. 36, 2328e2336.

35. Modeling and analysis of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate propagation in a drinking water distribution system. S. Sorlini et al. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*. 2016. V. 65 (8). P. 597-611.
36. Gates, D., Ziglio, G., Ozekin, K. 2009 State of the Science of Chlorine Dioxide in Drinking Water. Water Research Foundation and Fondazione AMGA, Genoa, Italy.
37. Baribeau, H. et al. 2002 Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems. *Journal of American Water Works Association* 94 (7), 96-105. <http://www.jstor.org/stable/41298419>.
38. Sarin, P. et al. 2001 Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research* 35 (12), 2961-2969.
39. Sarin, P. et al. 2004a Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Research* 38 (5), 1259-1269.
40. Sarin, P., Snoeyink, V. L., Lytle, D. A., Kriven, W. M. 2004b Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation. *Journal of Environmental Engineering* 130 (4), 364-373.
41. Zhang, Z., Stout, J. E., Yu, V. L., Vidic, R. 2008 Effect of pipe corrosion scales on chlorine dioxide consumption in drinking water distribution systems. *Water Research* 42 (1-2), 129-136.
42. Thompson, A. L. 1988. Chlorite and chlorate residuals in the distribution system. In: *Proceedings 1988 AWWA WQTC*, St Louis, MO, USA.
43. Olivieri, V. P., Snead, M. C., Kruse, C. W., Kawata, K. 1986 Stability and effectiveness of chlorine disinfectants

- in water distribution systems. *Environmental Health Perspectives* 69, 15-29.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1474301/> (accessed 12 November 2016).
44. McGuire, M. J., Krasner, S. W., Stevens, A. A. 1990 Nature and occurrence of disinfection by-products in the United States. In: *Proceedings 2nd Japan - US Governmental Conference on Drinking Water Quality Management*, Tokyo, Japan.
 45. Lafrance, P., Duschene, P., Arcouette, N., Prevost, M. 1992 The use of ClO₂: case study of Laval. In: *Proceedings of the Second International Symposium on Chlorine Dioxide*, 7-8 May, Houston, TX, USA.
 46. Legislative Decree n. 31 2001 Execution of Directive 98/83/CE Related to Drinking Water Quality.
 47. Rossman, L. A. 2000 *Epanet 2.0 User's Manual*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
 48. Clark, R. et al. 1994 Measuring and modeling chlorine propagation in water distribution systems. *Journal of Water Resources Planning and Management* 120 (6), 871-887.
 49. Rossman, L. A., Clark, R. M., Grayman, W. M. 1994 Modeling chlorine residuals in drinking-water distribution systems. *Journal of Environmental Engineering* 120 (4), 803-820.
 50. Islam, M., Chaudhry, M., Clark, R. 1997 Inverse modeling of chlorine concentration in pipe networks under dynamic condition. *Journal of Environmental Engineering* 123 (10), 1033-1040.
 51. Rodriguez, M. J., Serodes, J. B. 1998 Assessing empirical linear and non-linear modelling of residual

- chlorine in urban drinking water systems. *Environmental Modelling & Software* 14 (1), 93-102.
52. Rodriguez, M. J., Serodes, J. B. 2001 Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Research* 35 (6), 1572-1586.
 53. Li, X., Zhao, H. 2006 Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems. *Chemosphere* 62 (6), 1028-1032.
 54. Al-Jasser, A. O. 2007 Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: pipe service age effect. *Water Research* 41 (2), 387-396.
 55. Mohamed, H. I., Abozeid, G. 2011 Dynamic simulation of pressure head and chlorine concentration in the city of Asyut water supply network in abnormal operating conditions. *Arabian Journal for Science and Engineering* 36 (2), 173-184.
 56. Sadiq, R., Rodriguez, M. J. 2004 Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of the Total Environment* 321 (1-3), 21-46.
 57. APAT IRSA CNR 4080 2003 Official Analytical Method Free Active Chlorine. <http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/1000.pdf> (accessed 12 November 2016).
 58. UNI EN ISO 10304-4.2001 Water quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography in liquid phase. Determination of chlorates, chlorides and chlorites in water with a low level of contamination. http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=22573 (accessed 12 November 2016).

59. Montgomery DC. Design and analysis of experiments. 4th ed. Toronto, ON: Wiley, 1997. 704pp.
60. Stat-Ease Inc., Design Ease". Version 3.0.0. Minneapolis, MN, 1994.
61. Minitab Inc., The student edition of Minitab* for windows software. Release 9. Reading, MA: Addison-Wesley, 1995.
62. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA-AWWA-WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington, DC, 1995.
63. Andrews RC, Hofmann R, Di Scipio R. Drinking water treatment to minimize disinfection by-products and ensure microbiological control. Report, Environmental Health Centre, Ottawa, ON: Health Canada, 1997. 246 pp.
64. Masschelein WJ, Fransolet G, Laforge P, Savoie R. Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK—an updated version. *Ozone Sci Eng* 1989;11:209-15.
65. Hofmann R, Andrews RC, Ye Q. Comparison of spectrophotometric methods for measuring chlorine dioxide in drinking water. *Environ Technol* 1998; 19:761-73.
66. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Determination of inorganic anions by ion chromatography, Revision 2.1. In: *Methods for the determination of inorganic substances in environmental samples*, EPA/600/ R/93/100, 1993.

67. Hautman DP, Bolyard M. Using ion chromatography to analyze inorganic disinfection by-products. *J Am Water Works Assoc* 1992;84(11):88-93.
68. Amy GL, Chadik PA, Chowdhury ZK. Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *J Am Water Works Assoc* 1987;79(7):89-97.
69. Engerholm BA, Amy GL. A predictive model for chloroform formation from humic acid. *J Am Water Works Assoc* 1983;75(8):418-23.
70. Engerholm BA, Amy GL. An empirical model for predicting chloroform formation from humic and fulvic acids. In: Jolley RL, Brungs WA, Cotruvo JA, Cumming RB, Mattice JS, Jacobs VA, editors. *Water chlorination: environmental impact and health effects*, Vol. 4, Bk. I. Chelsea, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1983. p. 243-52.
71. Peixoto JL. A property of well-formulated polynomial regression models. *The Am Stat* 1990;44(1):26-30.
72. Griepentrog GL, Ryan JM, Smith LD. Linear transformations of polynomial regression models. *The Am Stat*, Part 1 1982;36(3):17I-4.
73. Morrow CM, Minear RA. Use of regression models to link raw water characteristics to trihalomethane concentrations in drinking water. *Water Res* 1987;21(1):41-8.
74. Lyn TL, Taylor JS. Modeling compliance of chlorine residual and disinfection by-products. *Proceedings of American Water Works Association Water Quality Technology Conference*, Miami, FL, November 7-11, 1993. p. 513-23.

75. Amy GL, Minear RA, Cooper WJ. Testing and validation of a multiple nonlinear regression model for predicting trihalomethane formation potential. *Water Res* 1987;21(6):649-59.
76. McKenzie J, Schaefer RL, Farber E. The student edition of MINITAB® for windows users manual. Reading, MA: Addison-Wesley, 1995.
77. Greiner AD, Obolensky A, Singer PC. Technical note: comparing predicted and observed concentrations of DBPs. *J Am Water Works Assoc* 1992; 84(11):99-102.
78. Harrington GW, Chowdhury ZK, Owen DM. Developing a computer model to simulate DBP formation during water treatment. *J Am Water Works Assoc* 1992;84(11): 78-87,
79. Werdehoff KS, Singer PC. Chlorine dioxide effects on THMPF, TOXFP, and the formation of inorganic byproducts. *J Am Water Works Assoc* 1987;79(9):107-13.
80. Myers RH. Classical and modern regression with applications, 2nd ed. In: The Duxbury advanced series in statistics and decision sciences. Boston, MA: PWS-KENT 1990, 488 pp.
81. Zanetti M. et al. Chlorine dioxide by-products predictive models for drinking water oxidation treatment *Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS* 8.3 2008 P. 331-338
82. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana Decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31, Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualita delle Acque destinate al consumo umano. N. 41/L Roma. Official Journal of Italy, 25 D.Lgs. 31/2001.
83. WHO 2004 Guidelines for third Edition, Volume 1

- Recommendations Drinking Water Quality, Geneva, ISBN 92 4 154638 7.
84. Roveri, C., Meucci, L., Binetti, R., Giacosa, D. 2000 Production costs and drinking water quality from different water resources. In Proc. of the Int. Conf. H2Obiettivo 2000, Torino (Italy) 3-5 May.
 85. Rodriguez, M. J., Serodes, J., Morin, M. 2000 Estimation of water utility compliance with trihalomethanes regulations using a modelling approach. *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA* 49(2), 57-73.
 86. Sorlini, S., Collivignarelli, C. 2004 Chlorite removal with granular activated carbon. *Desalination* 176, 255-265.
 87. Merlo, G., Genon, G., Zugolaro, C., Meucci, L. 1993 Sottoprodotti della disinfezione nella potabilizzazione delle acque superficiali: sviluppo di un modello previsionale. Surface water disinfection by products: provisional model development. *Ingegneria Ambientale, Environmental Engineering* vol. XXII, n.10.

РОЗДІЛ 20

АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ У ПИТНІЙ ВОДІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ, ХЛОРИТ- І ХЛОРАТ-АНІОНІВ

Аналіз існуючих методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит-, гіпохлорит- і хлорат-аніонів показав наступне [1-3].

Для аналізу концентрованих розчинів діоксиду хлору (контроль продуктивності генераторів) використовуються йодометричний метод (визначення концентрації діоксиду хлору, вільного хлору, хлорит- і хлорат-аніонів; відносна помилка $\leq 5\%$) та метод прямої абсорбції (визначення діоксиду хлору в діапазоні концентрацій 100-700 мг/дм³; відносна помилка $\leq 2\%$). Для аналізу залишкових концентрацій діоксиду хлору, хлорит- і гіпохлорит-аніонів при їх спільній присутності використовуються титриметричний і фотометричний методи з використанням N,N-діетил-1,4-фенилендіамінсульфатом (ДФД) (помилка визначення складає 0,05 мг/дм³) та йодометричний з фотометричним визначенням йоду при 350 нм в діапазоні концентрацій 0,01-0,5 мг/дм³. Для аналізу залишкових концентрацій діоксиду хлору (селективні методи) застосовують фотометричний метод з хлорфеноловим червоним в діапазоні концентрацій 0,02-0,7 мг/дм³; відносна помилка $\leq 5\%$; фотометричний з хромфіолетовою кислотою в діапазоні концентрацій 0,1-1,5 мг/дм³. Для аналізу залишкових концентрацій хлорит- і хлорат-аніонів використовується метод іонної хроматографії.

У посібнику – технічному документі [4] представлено наступні методи контролю.

Аналіз хлориту, хлорату та діоксиду хлору у воді

зазвичай базується на спектрофотометричних, колориметричних, електрохімічних і хроматографічних методах.

Хлорит.

Агентство з охорони навколишнього середовища (EPA) схвалило три методи визначення хлориту в питній воді: (1) Метод 300.0 EPA, версія 2.1 (EPA, 1999b), (2) Метод 300.1 EPA, Редакція 1.0 (U.S. EPA, 1998), і (3) Стандартний метод 4500-ClO₂ E. Метод EPA 300.0, версія 2.1 – це хроматографічний метод, у якому невеликий об'єм зразка вводиться в іонний хроматограф. Аніони, що представляють інтерес, відокремлюються та вимірюються за допомогою системи, що складається з захисної колонки, аналітичної колонки, супресорного пристрою та детектора провідності або ультрафіолетового/видимого (УФ/ВІД) діапазону. Метод EPA 300.1, версія 1.0 схожий, але використовує покращену аналітичну колонку для підвищення чутливості аналізу.

Стандартний метод 4500-ClO₂ E — це амперометричний метод, схвалений для хлориту та діоксиду хлору, який також дозволяє визначати хлорат і хлор у воді. У цьому методі використовуються послідовні титрування в різних діапазонах рН з феніларсиноксидом або тіосульфатом натрію як титрантом. Застосування броміду калію як відновника на одній стадії титрування зводить до мінімуму окислення йодиду до йоду киснем при низькому рН, тоді як додавання кристалів йодиду калію запобігає відновленню йодату до йоду. При низьких діапазонах рН, необхідних для визначення хлориту та хлорату, цей метод чутливий до впливу марганцю, міді та нітриту. Він корисний, коли потрібно знати різні фракції (хлор, діоксид хлору, хлорит і хлорат). Зазвичай використовується для щоденного моніторингу хлориту на очисних спорудах.

Однак для цього потрібне спеціальне обладнання та великі аналітичні навички. Слід зазначити, що остаточні розрахунки для визначення концентрації хлориту піддаються великим сукупним помилкам при використанні цього методу.

Хлорат.

ЕРА схвалило два методи визначення хлорату в питній воді: (1) метод ЕРА 300.0, версія 2.1 (ЕРА США, 1999b) та (2) метод ЕРА 300.1, версія 1.0 (U.S. EPA, 1998). Ці методи коротко описані вище.

Діоксид хлору.

Агентство з охорони навколишнього середовища США (ЕРА) схвалило такі три методи визначення діоксиду хлору в питній воді: (1) Стандартний метод 4500-ClO₂ C (АРНА та ін., 2005), (2) Стандартний метод 4500-ClO₂ D (АРНА та ін., 1998) та (3) Стандартний метод 4500-ClO₂ E (АРНА та ін. ін., 2005). Цей метод можна використовувати для щоденного моніторингу дози діоксиду хлору, що подається на очисні споруди.

Стандартний метод 4500-ClO₂ C — це амперометричний метод, схвалений для діоксиду хлору, який також дозволяє визначати хлорит, хлор і хлораміни у воді. У цьому методі використовується послідовне титрування в різних діапазонах рН з оксидом феніларсину як титрантом. Цей метод чутливий до перешкод від йодиду, броміду, ціаніду заліза, хромату, дихромату та іонів заліза.

Стандартний метод 4500-ClO₂ D є розширенням колориметричного методу N,N-діетил-п-фенілендіаміну (DPD) для визначення вільного хлору. При використанні для визначення діоксиду хлору вільний хлор пригнічується додаванням гліцину перед додаванням реагенту DPD.

Стандартний метод 4500-ClO₂ E описаний у розділі

вище може використовуватися для щоденного моніторингу дози діоксиду хлору, що подається на очисну станцію.

Інші доступні методи.

Агентство з охорони навколишнього середовища США також запропонувало три методи визначення хлориту та/або хлорату в питній воді: (1) Метод 317.0 EPA, версія 2.0 (EPA США, 2001a), (2) Метод 326.0 EPA, Редакція 1.0 (U.S. EPA, 2002) та (3) Метод EPA 327.0, версія 1.0 (U.S. EPA, 2003b).

Методи EPA 317.0, версія 2.0 і 317.0, версія 1.0 є альтернативними методами хроматографії для хлориту та хлорату з використанням реакцій після колонки для підвищення специфічності та чутливості методу.

Метод EPA 327.0, версія 1.0 (U.S. EPA, 2003b) — це спектрофотометричний метод УФ/VIS для вимірювання діоксиду хлору та хлориту в питній воді. Він використовує кольоровий індикатор Lissamine Green B і здатний визначати рівень хлориту, який зазвичай міститься в питній воді. Реагент Lissamine Green B/пероксидаза хрому додається до зразка води, де пероксидаза хрому допомагає каталізувати перетворення хлориту в діоксид хлору.

Потім діоксид хлору окислює Lissamine Green B і зменшує його поглинання, яке пропорційно вихідній концентрації хлориту та вимірюється спектрофотометром при 633 нм.

Інжекційний аналіз потоку також можна використовувати для виявлення діоксиду хлору, хлориту та хлорату в питній воді. Хлораміни та інші окислювачі можуть заважати.

Інші методи, розроблені для аналізу діоксиду хлору, включають набори тестів DPD.

Ці набори тестів базуються на колориметрії

стандартного методу 4500-ClO₂ G і зазвичай використовуються для визначення залишкового діоксиду хлору в польових умовах. Ці методи застосовуються до концентрацій, що перевищують 0,1 мг/л діоксиду хлору. Марганець та інші пов'язані з хлором окислювачі можуть заважати цьому методу.

Метод із застосуванням Acid Chrome Violet K (ACVK) для визначення діоксиду хлору заснований на окисненні та результируючому знебарвленні ACVK (Алізариновий фіолетовий 3R, індекс кольору 6170) при 548 нм за допомогою спектрофотометра.

Метод йодометричного титрування (метод APHA 4500-ClO₂ B) дає дуже точне вимірювання діоксиду хлору. Однак це не дозволяє виділяти різні види хлору; отже, метод більше підходить для стандартних розчинів діоксиду хлору [4].

Дані методи знайшли відображення в технічному документі [5], присвяченому визначенню діоксиду хлору, хлориту і хлорату у питній воді і стічних водах.

Аналітичні методи контролю діоксиду хлору та його побічних продуктів представлено в чинних Методичних рекомендаціях МР 2.2.4.-147-2007 «Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору» (табл. 1) [6].

В роботі Sorlini et al. (2016) [9] концентрації ClO₂⁻ і ClO₃⁻ визначали за допомогою іонної хроматографії Dionex ICS 5000 (межа виявлення ClO₂⁻ = 0,05 мг/л і ClO₃⁻ = 0,03 мг/л) (UNI EN ISO 10304-4) [10].

В огляді [11] розглядається більш ніж двадцятирічний (з 1985 по 2006 рік) опублікованих досліджень щодо розробки та застосування аналітичних

процедур для визначення діоксиду хлору. Методи визначення діоксиду хлору спектрофотометричними методами UV-Vis представлено у табл. 2.

Методи аналізу діоксиду хлору, хлориту та хлорату в питній воді USEPA [32] представлено у табл. 3.

Робота [42] присвячена розробці та оптимізації відповідних аналітичних методів визначення діоксиду хлору та хлориту в питній воді з метою отримання точних і правильних результатів при контролі якості питної води. Конкретно це стосується розробки та оптимізації методу визначення діоксиду хлору за допомогою хлорфенолового червоного. Крім того, розроблено, оптимізовано і підтверджено новий спектрофотометричний метод визначення хлориту за допомогою бромометрії з використанням метилового оранжевого та електрохімічний метод визначення хлориту методом проточної кулонометрії.

У дослідженні [43] представлено новий метод, заснований на інфрачервоній спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) для вимірювання концентрації ClO_2 у різних зразках води, починаючи від лабораторних зразків до стічних вод. Для вибору оптимальної моделі було створено та оцінено шість різних моделей штучної нейронної мережі на основі трьох загальних статистичних стандартів. Модель OPLS-RF перевершила всі інші моделі зі значеннями R^2 , RMSE і NRMSE 0,945, 0,24 і 0,063 відповідно. Розроблена модель продемонструвала значення межі виявлення та межі кількісного визначення 0,1 та 0,25 ppm відповідно для води. Крім того, модель також продемонструвала хорошу відтворюваність і точність, виміряну BCMSEP (0,064).

Аналітичні методи контролю діоксиду хлору та його побічних продуктів

Назва методу	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	Основне застосування	Примітки, посилання
Контроль продуктивності генераторів (концентровані розчини)						
Йодометричний	так, >200 мг/дм ³	так	так	так	всі	[1-3]
Абсорбція при 445 нм	так, 200 – 700 мг/дм ³	ні	ні	ні	всі	селективний метод [1-3]
Контроль залишкових концентрацій окислювачів (розбавлені розчини)						
Фотометричний з хлор-феноловим червоним	так, 0,02-0,7 мг/дм ³	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перешкод при звичайних концентраціях [1-3]
Фотометричний з хром-фіолетовою кислотою	так, 0,1-1,5 мг/дм ³	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перешкод при звичайних концентраціях [1-3]

Титрометричний з ДФД	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	так	ні	так	Питна вода, стічна	[1-3, 7]
Фотометричний з ДФД	так, 0,1-1,0 мг/дм ³	так	ні	так	Питна вода, стічна	[1-3, 7]
Амперометричний при рН=7	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	ні	ні	так	Питна вода	Cl ₂ + 1/5 ClO ₂ [1-3]
Іонна хроматографія	ні	>0,01 мг/дм ³	>0,03 мг/дм ³	ні	Питна вода, стічна	Більш достовірний метод після дегазації ClO ₂ [8]
Фотометричний з орто-толідином	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	так	ні	так	Питна вода, стічна	У присутності хлоритів не застосовується [1-3]
Фотометричний з тирозином	так, 0,2-10 мг/дм ³	ні	ні	так	Питна вода, стічна	[1-3]

Визначення діоксиду хлору спектрофотометричними методами UV-Vis

Режим	Реагент	Межа виявлення, мг/л	Верхня межа, мг/л	Селективність / Маскувальні агенти	Застосування	Літ
FI-попереднє концентруван	4-Аміноантипірін + Фенол	0,5	250	Газодифузійний	Питна вода	[12]
Партія	Нафтол зелений	100	13000	NELi-сульфамат	Вода	[13]
Реверс-FI	Лейкометиле-новий синій	20	1910	Щавлева кислота	Вода з-під крана	[14]
Партія	Бромкрезол	10	2800	EDTA & NELi-	Вода	[15]
Безперервний потік	Прямий УФ при 360 нм	52	11810	Газодифузійний	Вода	[16]
Партія	Амарант	6 / 140	1300 / 2000	Газодифузійний	Синтетичні зразки	[17]
Партія	УФ-спектр при	1000	-	-	Розсоли	[18]
FI	Хлорфеноловий	20	500	Газодифузійний	Вода	[19]
Партія	Scarlet Red K-2BP	172	6720	-	-	[20]

Партія	Нейтральний	10	30000	DMSO	Вода	[21]
Пакетне	Лейкометиленови	20	950	Щавлева кислота	Синтетичні зразки	[22]
FI	4-Аміноантипирин	5	1500	Очищення	-	[23]
Партія	Хлорфеноловий	120	1940	Щавлева кислота	Синтетичні зразки	[24]
Партія	Родамін В	40	1500	Вибірковий	Вода	[25]
Партія	m-Амінобензи- ловий спирт	100	2000	EDTA	Вода	[26]
Партія	Крезол червоний	4	1360	-	Вода	[27]
Партія	Ліссамін зелений	30	500	Вибірковий	Вода	[28]
FI	Йодид калію	-	10000	Щавлева кислота	-	[29]
FI	Прямий УФ при 359 нм	450	142000	Газодифузійний + щавлева кислота	-	[30]
Партія	Хлорфеноловий червоний	—	400	Цикламат натрію та тіоацетамід	—	[31]

Примітка. FI - flow injection - інжекція у потоці

Таблиця 20.3

Методи аналізу діоксиду хлору, хлориту та хлорату в питній воді

Методологія	Метод ^a	MDL ^b (мкг/л)	PQL ^c (мкг/л)	Втручання	Коментар	Літ
Амперометричний	Standard Method 4500-ClO ₂ -E	100 (ClO ₂ ⁻)	500 (ClO ₂ ⁻)	Манган, мідь, нітрати та інші оксиданти	Визначення Cl ₂ , ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ і ClO ₃ ⁻ достатньо для зручного використання під час щоденного тестування	33
Іонна хроматографія/ електролітичний	USEPA Method 300.0 (1993B Revision 2.2)	10 (ClO ₂ ⁻) 3 (ClO ₃ ⁻)	50 (ClO ₂ ⁻) 15 (ClO ₃ ⁻)	Хлораміни, ClO ₂	Хороша чутливість, необхідна висока кваліфікація; не може визначати Cl ₂ або ClO ₂	34
Іонна хроматографія/ електролітичний	USEPA Method 300.1 (1997E Revision 1.0)	0,45 (ClO ₂ ⁻) 0,78 (ClO ₃ ⁻)	2,2 (ClO ₂ ⁻) 3,9 (ClO ₃ ⁻)	Хлораміни, ClO ₂	Хороша чутливість, необхідна висока кваліфікація; не може визначати Cl ₂ або	35

					ClO ₂	
Іонна хроматографія/ електролітичний і ультрафіолетовий/ видимий детектори	USEPA Method 317.0 (Revision 2.0*)	1,6 (ClO ₂ ²⁻) 0,24 (BrO ₃ ³⁻)	8,0 (ClO ₂ ²⁻) 1,2 (BrO ₃ ³⁻)	ClO ₂	Подібно до 300.1; післяколонний реактор з о - діанізидину дигідрохлоридом; ультрафіолетовий/видимий детектор призначений для бромату	36
Іонна хроматографія/ електролітичний і ультрафіолетовий/ видимий детектори	USEPA Method 326.0 (Revision 1.0*)	1,6 (ClO ₂ ²⁻) 0,17 (BrO ₃ ³⁻)	8,0 (ClO ₂ ²⁻) 0,9 (BrO ₃ ³⁻)	ClO ₂	Подібно до 300.1; післяколонний реактор з о - діанізидину дигідрохлоридом; ультрафіолетовий/видимий детектор призначений для бромату	37

Ультрафіолетовий/ видимий спектрофотометри чний Ліссамін Грін Б	USEPA Method 327.0 (Revision 1.0*)	78 (ClO ₂) 78 (ClO ₂ ⁻)	100 (ClO ₂) 100 (ClO ₂ ⁻)	Вільний Cl ₂ (усувається гліцином) і ClO ₂ (видаляється інертним газом)	Достатній для використання в поєднанні з щоденним моніторингом; двоступенева процедура	38
Інжекція у потоці – йодометричний	Інжекція у потоці	130 (ClO ₂) 10 (ClO ₂ ⁻) 20 (ClO ₃ ⁻)	650 (ClO ₂) 50 (ClO ₂ ⁻) 1000 (ClO ₃ ⁻)	Видалення специфічних перешкод за допомогою маскування агентів	Визначте ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ і ClO ₃ ⁻ ; може бути автоматизованим і онлайн	39

^a Зірочка (*) позначає запропоновані методи Агентства з охорони навколишнього середовища США (USEPA). ^b Межа виявлення методу (MDL): міра чутливості методу, яка визначається як мінімальна концентрація речовини, яка може бути повідомлена з 99% впевненістю, що концентрація аналіту є більшою за нуль [40]. ^c Практична межа кількісного визначення (PQL): найнижча концентрація аналіту, яку можна достовірно виміряти в установлених межах точності під час звичайних умов роботи лабораторії. PQL можна визначити або за допомогою даних міжлабораторних досліджень, або, за відсутності інформації, за допомогою множника, який у 5-10 разів перевищує MDL [41].

Метод на основі м'якого датчика, представлений у дослідженні, пропонує значні переваги з точки зору простоти та швидкого виявлення. Дослідження представляє розробку м'якого датчика, який здатний передбачати вміст слідів діоксиду хлору в межах від 0,1 до 5 ppm у зразку води, підключивши FTIR до моделі OPLS-RF.

У підсумку статті [3] автори зазначають: зважаючи на необхідність гармонізації вітчизняних нормативно-методичних документів із європейськими слід вважати за необхідне контроль хлоритів і хлоратів у питній воді проводити методом іонної хроматографії [7, 8].

Перспективами подальших досліджень автори [3] вбачають проведення досліджень щодо апробації методу іонної хроматографії для одночасного визначення хлоритів і хлоратів у зразках води після її знезаражування різними окиснювачами (гіпохлоритом натрію, озоном, діоксидом хлору).

Література

1. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water. *JAWWA*. 1984. V.76(7). P. 64-74.
2. Мокієнко А. В. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. 2-е вид. перероб. і доп. Одеса : «Фенікс», 2021. 336 с. (російською мовою)
3. Мокієнко А.В., Спасьонова Л.М., Бондарчук О. Ю. Аналіз методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит- і хлорат-аніонів. Вісник Хмельницького національного університету. Серія: технічні науки. 2023. №1(317). С. 294-299

4. Health Canada (2008) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document — Chlorite and Chlorate. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. 44 p.
5. DOC 316.52.93097 Determination of Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorine. Based on Standard Methods 4500-ClO₂ E for drinking water and wastewater. 2016. 15 p.
6. Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору. Методичні рекомендації МР 2.2.4.-147-2007. Гоженко А.І., Петренко Н. Ф., Мокієнко А.В. та ін. Київ, 2007. 23 с.
7. ДСТУ ISO 7393-1-2003 "Якість води. Визначення нез'язного хлору та загального хлору. Частина 1. Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну (ISO 7393-1:1985, IDT)".- Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.
8. ДСТУ ISO 10304-4-2003 "Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 4. Визначення хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забрудненості (ISO 10304-4:1997, IDT)".- Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.
9. Sorlini S., Biasibetti M., Gialdini F., Muraca A. Modeling and analysis of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate propagation in a drinking water distribution

- system *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 2016. 65.8. P. 597-611
10. UNI EN ISO 10304-4.2001 Water quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography in liquid phase. Determination of chlorates, chlorides and chlorites in water with a low level of contamination. http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=22573 (accessed 12 November 2016).
 11. Tzanavaras P. D., Themelis D. G., Kika F. S. Review of analytical methods for the determination of chlorine dioxide *Central European Journal of Chemistry* 2007 5(1) 1-12 DOI: 10.2478/s11532-006-0054-9
 12. Jin G., Yang J., Li J.F. Determination of chlorine dioxide using capillary online concentration coupled with flow-injection analysis, *Microchim. Acta*, Vol. 148, (2004), pp. 171-175.
 13. Kang X.J., Fan X.R. The use of naphthol green for the determination of chlorine dioxide in water, *Anal. Lett.*, Vol. 36, (2003), pp. 1661-1667.
 14. Wang G.Z., Chen H., Yuan L. New method for the flow-injection spectrophotometric determination of low concentrations of chlorine dioxide in water using methylene blue, *Anal. Lett.*, Vol. 34, (2001), pp. 2485-2492.
 15. Zhao X.D., Zeng Q.Y. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide in drinking water with bromocresol purple, *Fenxi Huaxue*, Vol. 29, (2001), pp. 989-990.
 16. Zhu Y.C., Huang J.L., Shen Y.L., Wei Q.Y. Continuous determination of chlorine dioxide in water samples by membrane separation and UV Spectrophotometry, *Fenxi Shiyanshi*, Vol. 20, (2001), pp. 58-60.

17. Emmert G.L. et al. Studies on selectivity in the amaranth method for chlorine dioxide, *Talanta*, Vol. 51, (2000), pp. 879-888.
18. Gauw R.D., Emmert G.L., Bubnis B., Gordon G. High-resolution spectrophotometry for identification of chlorine dioxide in concentrated chlorine solutions, *Talanta*, Vol. 50, (1999), pp. 1073-1078.
19. Chen H., Fang Y.L., Yuan L., An T.C. An on-line determination of chlorine dioxide using chlorophenol red by gas diffusion flow-injection analysis, *Lab. Rob. Autom.*, Vol. 11, (1999), pp. 157-161.
20. Feng Y.Q. et al. Absorptiophotometric determination of chlorine dioxide with Scarlet Red K-2BP, *Lihua Jianyan*, Vol. 35, (1999), pp. 268-269.
21. Kang X.J., Fang X.R., Zhang D.S., Wang Y. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide in water with decolorization of neutral red, *Fenxi Huaxue*, Vol. 26, (1998), pp. 619-620.
22. Chen H., Wang G.Z., Yuan L. Extraction-spectrophotometric determination of trace chlorine dioxide with methylene blue, *Anal. Lett.*, Vol. 30, (1997), pp. 1415-1421.
23. Watanabe T., Ishii T., Yoshimura Y., Nakazawa H. Determination of chlorine dioxide using 4-aminoantipyrine and phenol by flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 341, (1997), pp. 257-262.
24. Sweetin D.L., Sullivan E., Gordon G. The use of chlorophenol red for the selective determination of chlorine dioxide in drinking water, *Talanta*, Vol. 43, (1996), pp. 103-108.
25. Zhang X., Zhao J.Y. Highly selective spectrophotometric determination of chlorine dioxide in

- water using Rhodamine B, *Analyst*, Vol. 120, (1995), pp. 1199—1200.
26. Watanabe T. et al. Colorimetric determination of chlorine dioxide with m-aminobenzyl alcohol, *Anal. Sci.*, Vol. 10, (1994), pp. 35-38.
 27. Watanabe T. et al. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with cresol red, *Bunseki Kagaku*, Vol. 40, (1991), pp. 373-376.
 28. Chiswell B., O'Halloran K. Use of Lissamine green B as a spectrophotometric reagent for the determination of low residuals of chlorine dioxide, *Analyst*, Vol. 116, (1991), pp. 657-661.
 29. Gordon G. et al. Utilization of kinetic-based flow-injection methods for the determination of chlorine and oxychlorine species, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 224, (1989), pp. 383-391.
 30. Hollowell D.A., Pacey G.E., Gordon G. Selective determination of chlorine dioxide using gas diffusion flow-injection analysis, *Anal. Chem.*, Vol. 57, (1985), pp. 2851-2854.
 31. Fletcher I.J., Hemmings P. Determination of chlorine dioxide in potable waters using chlorophenol red, *Analyst*, Vol. 110, (1985), pp. 695-699.
 32. Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/FWC/WSH/16.49. World Health Organization 2016. 24 c. URL: <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chlorine-dioxide-chlorite-chlorate-background-document.pdf>
 33. APHA, AWWA, WEF (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition.

- Washington (DC): American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation.
34. USEPA (1999b). EPA Method 300.0, Revision 2.2. Determination of inorganic anions by ion chromatography. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, October (EPA-821-R-99-015).
 35. USEPA (1998). EPA Method 300.1. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Revision 1.0. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency (EPA/600/R- 98/118).
 36. USEPA (2001). Method 317.0. Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis. Revision 2.0. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, July (EPA 815-B-01-001).
 37. USEPA (2002). Method 326.0. Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace bromate analysis. Revision 1.0. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, June.
 38. USEPA (2003b). Method 327.0. Determination of chlorine dioxide and chlorite ion in drinking water using Lissamine Green B and horseradish peroxidase with detection by visible spectrophotometry. Revision 1.0. Cincinnati (OH): United States Environmental Protection Agency, Office of Ground Water and Drinking Water, Technical Support Center (EPA 815-B-03-001).

39. Novatek (1991). Removal of chlorine dioxide by-products from drinking water. Report prepared by Novatek, Oxford, OH, for the United States Environmental Protection Agency under Contract 68D00033, April.
40. USEPA (1995). 40 CFR, Chapter I, Part 136, Appendix B: Definition and procedure for the determination of the method detection limit - Revision 1.11. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency.
41. USEPA (2003a). Stakeholder discussion on the reassessment of PQL's. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, 19 June.
42. Tkacova J., Bozikova Determination of chlorine dioxide and chlorite in water supply systems by verified methods Slovak Journal of Civil Engineering Vol. 22, 2014, No. 2, 21 - 28 DOI: 10.2478/sjce-2014-0010
43. Chhabra H., Jesubalan N. G. , Rathore A.S. Soft sensor based rapid detection of trace chlorine dioxide (ClO₂) concentration in water Water Research Volume 242, 15 August 2023, 120231
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120231>

УЗАГАЛЬНЕННЯ

Ця книга мала на меті якомога всебічний розгляд фундаментальних основ реакцій діоксиду хлору у водному середовищі. Чи навряд її можна назвати бестселером. Та й автору, як лікарю за фахом, книга далася не просто. Однак, з кожною новою сторінкою росла впевненість у необхідності більш-менш детального узагальнення розглянутих хімічних проблем.

Обсяг розглянутого та проаналізованого матеріалу не іде в жодне порівняння із попередніми аналізами [1-3], де суто хімії діоксиду хлору було присвячено 40-50 сторінок із резюме статей по основним аспектам. Тут автор намагався представити максимально докладний опис основних хімічних реакцій діоксиду хлору у воді з акцентом на аналіз принципово важливих фундаментальних основ, без знання яких неможливе професійне розуміння важливості застосування цього окиснювача та дезінфектанта у технологіях водопідготовки.

Перше, що впало в очі автору при роботі з літературою, це майже однотайна думка авторів як провідних експертів у цій сфері (тут вона прозвучить), що, незважаючи на використання надсучасних методів досліджень і експоненціальний ріст публікацій, діоксид хлору є найменш вивченим реагентом. Тому цю книгу можна назвати одночасно і певним узагальненням зробленого, і спробою окреслити перспективи подальших досліджень. У будь-якому випадку, як і у попередніх книгах, автор чудово усвідомлює, що представив не більше аніж верхівку айсбергу наукової інформації щодо хімії (в даному випадку) діоксиду хлору.

Перш за все, слід зазначити, що молекула ClO_2 має

деякі досить незвичайні, певною мірою унікальні властивості. Однією з них є те, що ClO_2 існує по суті як мономерний вільний радикал з неспареним електроном.

ClO_2 має деякі дуже незвичайні характеристики реакції, нетипові для більшості вільних радикалів. Він має високу реакційну здатність з деякими молекулами, але відносно повільно реагує з іншими, і це обумовлює деякі дуже цікаві і корисні застосування [4].

Відомий дослідник діоксиду хлору Х. Yang у статті «Розуміння ролі діоксиду хлору як попереднього окиснювача та дезінфектанта» (2015 рік) [5] зауважує: поточне розуміння реакцій між NOM і ClO_2 все ще досить обмежене і роль ClO_2 для подальшого утворення DBP все ще потребує подальшого дослідження. І далі «Утворення побічних продуктів при застосуванні ClO_2 все ще не зрозуміло. Механізми реакції заслуговують на подальше дослідження».

Оскільки це перший том анонсованого 4-томного видання про діоксид хлор, автор вважав за доцільне надати певні узагальнення. І розпочав із огляду Е.М. Aieta, J. D. Berg (1986 рік) в розділі 3, автори якого наприкінці висловлюють таку думку: «Як і в разі будь-якого вибору серед альтернативних технологій, які забезпечують вирішення певної проблеми, найкращим із тих, які можна зробити, є усвідомлений вибір, заснований на поточному розумінні та оцінці відповідних даних. Намір авторів полягає в тому, щоб аналіз допоміг зробити усвідомлений вибір щодо використання діоксиду хлору».

В огляді [7] (розділ 4) автори демонструють постійне зростання кількості наукових публікацій, що стосуються очищення води діоксидом хлору в останні роки: з 50 у 2000 до понад 300 у 2020 році.

Майбутні напрямки розвитку для кращого практичного застосування ClO_2 включають розробку економічно ефективних процесів генерування ClO_2 , розробку обладнання для точного онлайн-детектування ClO_2 та дослідження синергічного механізму видалення стійких до хлору бактерій і хлор-резистентних генів за допомогою технологій на основі ClO_2 без збільшення пов'язаної з цим токсичності [7].

Принципова відмінність ClO_2 від хлору полягає у тому, що перший діє у водному середовищі як окиснювач шляхом перенесення електронів, а другий як заміщувач. Крім того, при окисненні ClO_2 можна уникнути утворення броматів або бромованих DBP, оскільки іон броміду не реагує з ClO_2 за типових умов обробки води. Однією з головних переваг ClO_2 над хлором є величезне зниження утворення галогенованих DBP, таких як тригалометани (THM), галогеноцтові кислоти (HAA) і галогенацетонітрили (HAN). Крім того, ClO_2 демонструє стабільне окислення і дезінфекційну активність з незначним гідролізом в широкому діапазоні рН від 2,0 до 10,0, що робить ClO_2 більш практичним, ніж хлор, при очищенні води з високим рН [8].

У розділі 6, присвяченому реакціям діоксиду хлору із органічними сполуками зазначається наступне.

У типових умовах обробки води феноли, третинні аміни і тіоли є реакційноздатними по відношенню до ClO_2 , тоді як спирти, альдегіди, кетони, бензохінон є менш реакційноздатними. Дисоційовані феноли і аміни є електронодонорними замісниками, що демонструють більш високі швидкості реакції. Для багатьох таких сполук і забруднювачів мінералізація є мінімальною з утворенням хінонів, альдегідів і карбонових кислот. Перенесення

електронів є домінуючим шляхом реакції. ClO_2 спочатку перетворюється на хлорит. Наступні стадії реакції іноді пов'язані з виділенням HOCl або утворенням хлориду внаслідок подальшого відновлення хлориту вихідними сполуками. За винятком хлорфенолів, хлоровані органічні продукти зустрічаються рідко. Значна інформація про реакційну здатність ClO_2 з групами органічних сполук доступна в літературі. Така інформація має важливе значення для покращення розуміння трансформації забруднювачів, що виникають, і гумінових речовин, що містять різні функціональні групи. Це також корисно для розуміння тенденцій утворення хлориту та домінуючого органічного побічного продукту у воді і стічних водах, очищених ClO_2 [9].

Розділ 7 автор цілком і повністю присвятив аналізу думок експертів ВООЗ щодо діоксиду хлору і його побічних продуктів хлоритів і хлоратів [10]. Пам'ятаючи, що це том по хімії, а не по токсикології, але беручи до уваги, що він перший, автор зробив певну тезисну трактовку стану питання.

При типових низьких рівнях питної води діоксид хлору розкладається шляхом окислювально-відновних реакцій зі слиною та вмістом шлунка.

Abdel-Rahman, Couri & Jones і Abdel-Rahman, Couri & Bull прийшли до висновку, що коли хлорит і хлорат потрапляють в організм, вони швидко розкладаються в організмі до хлориду і, отже, не вважаються токсикологічними проблемами внаслідок хронічного впливу при споживанні питної води.

Хлорит і хлорат швидко всмоктуються в плазму і розподіляються по всьому організму, при цьому найвищі концентрації знаходяться в плазмі. При типових низьких

рівнях питної води хлорит розкладається за допомогою окислювально-відновних реакцій зі слиною та вмістом шлунка. Швидкість відновлення хлорату повільніша, ніж у хлориту, на що вказує вимірний двофазний період напіврозпаду у щурів, що становить 6 і 36,7 годин відповідно.

З усім цим, автор, докторська дисертація якого була присвячена розробці еколого-гігієнічних основ безпечності питної води, що знезаражена діоксидом хлору, безперечно згоден. Тим більше, що ці роботи йому знайомі. Однак, коли діло доходить до нормування, виникають запитання, які потребують пояснення. На думку автора, нормування хлоритів і хлоратів, яке суттєво обмежує застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки, є надмірно агравованим і певною мірою тендеційним. Ось, наприклад, висновок експертів по хлорату (хоча по хлориту він однотипний майже слово в слово): «Рекомендоване значення визначено як тимчасове, оскільки використання витриманого гіпохлориту або діоксиду хлору як дезінфікуючих засобів може призвести до перевищення рекомендованого значення хлорату, а труднощі з дотриманням рекомендованого значення ніколи не повинні бути причиною для компромісу з належною дезінфекцією». Виникає цілком слушне запитання: це нормування, чи компроміс. Але не будемо забігати вперед. Докладно це буде розглянуто в узагальненні до 3 тома «Токсикологія».

Провідні експерти Німеччини Mohammad Sajjad Abdighahroudi, Mischa Jütte, Katharina Hupperich, Xenia A.M. Mutke, Torsten C. Schmidt і Holger V. Lutze висловлюють думку (розділ 8), що механізми реакції ClO_2 є набагато складнішими, ніж вважають на даний момент. Тому, маючи сучасні знання про ці механізми, неможливо зробити

цілісного висновку про те, як протікають ці реакції та який тип DBP очікується. Таким чином, необхідні подальші дослідження механізмів реакції ClO_2 [11].

Дослідження утворення хлориту при окисленні діоксидом хлору модельних сполук з різними функціональними групами та гумусових речовин (розділ 9) показало, що вихід ClO_2^- при окисненні ClO_2 модельних сполук залежав від розподілу функціональних груп. Окислення амінів, ди- та тригідроксибензолів ClO_2 дало вихід ClO_2^- понад 50%, тоді як окислення олефінів, тіолів і бензохінонів менше 50%. Виявлено, що фенольні фрагменти в гумінових речовинах є домінуючими швидкореагуючими попередниками, відповідальними за масивне утворення ClO_2^- у перші 5-хвилин реакції. Значення SUVA гумусових речовин корелюють із виходом ClO_2^- за тривалий час реакції. Це вказує на те, що інші ароматичні прекурсори є важливими повільно реагуючими попередниками утворення ClO_2^- . Застосування адсорбції активованим вугіллям, ультрафільтрації або попереднього окислення перманганатом або фератом для видалення фенольних фрагментів перед додаванням ClO_2 може ефективно зменшити утворення ClO_2^- . Порівняно з SUVA, значення TAC може краще відображати потребу води в ClO_2 , оскільки воно охоплює деякі ClO_2 -реактивні фрагменти з незначним поглинанням ультрафіолетового випромінювання. Гумінові речовини з вищим TAC мають тенденцію генерувати більше ClO_2^- при еквівалентному впливі ClO_2 . Тому значення TAC можуть бути багатообіцяючим орієнтиром для збалансування компромісу між утворенням ClO_2^- та надійною інактивацією на практиці. У майбутніх дослідженнях слід розглянути подальшу перевірку зразків природної води з різних джерел

[12].

У дослідженні [13] (розділ 10) була розроблена кінетична модель реакції між вільним активним хлором (FAC) і ClO_2^- і наступного утворення неорганічних побічних продуктів для різних доз FAC, часу контакту та характеристик води (DOC, SUVA_{254} і pH). Основними результатами на основі експериментальних даних і моделювання полягали у наступному.

Модель точно передбачила концентрації ClO_2^- , ClO_3^- і FAC у синтетичних водах, але значною мірою недооцінила окислення ClO_2^- у реальних водах. Хлорид і бромід, які були присутні у значних концентраціях у реальних зразках води, відіграють каталітичну роль в окисленні ClO_2^- шляхом утворення Cl_2 і FAB відповідно. Їхній вплив потребує подальшого дослідження, щоб покращити прогнози концентрації ClO_2^- та ClO_3^- у реальних водах.

Побічні продукти ClO_2^- та ClO_3^- утворювалися з молярними виходами 60-70% і 30-40% відповідно. ClO_2 швидко споживався DOM, вивільняючи FAC. Розроблена модель забезпечує хорошу основу для більш комплексних моделей, включаючи вплив броміду та інших компонентів води, що дозволяє точно передбачити долю ClO_2^- та ClO_3^- під час хлорування реальної води.

Прогнозування реакції FAC- ClO_2^- допоможе оптимізувати попереднє окислення ClO_2 . Це дозволяє застосовувати вищі дози для зменшення утворення галоорганічних DBP, таких як HAN, а в деяких випадках THM і AOX, утримуючи при цьому концентрацію ClO_2^- та ClO_3^- нижче поточних або майбутніх нормативних вказівок.

Більш високі дози ClO_2 також значно зменшують потребу в хлорі, що призведе до зменшення утворення галогенованих органічних DBP.

Існує потреба в токсикологічній оцінці $\text{ClO}_2^- / \text{ClO}_3^-$ за допомогою біологічних аналізів, порівнянних з тими, які використовуються для інших DBP, щоб оцінити компроміс між сполуками оксихлору та органічними DBP [13].

У заключенні автори роботи [14], порівнюючи дезінфекцію питної води хлором і діоксидом хлору з оцінкою утворення побічних продуктів дезінфекції за однакової ефективності дезінфекції (розділ 11), висловлюють такі думки.

За допомогою експериментів з інактивації мікроорганізмів можна передбачити значення ІСТ (інтегральний СТ), необхідне для певної швидкості інактивації дезінфікуючим засобом, і розрахувати співвідношення ІСТ для різних дезінфікуючих засобів. Вимірюючи потребу в дезінфікуючому засобі зразка води, можна визначити співвідношення початкової концентрації дезінфікуючого засобу, часу контакту та значень ІСТ. На цій основі утворення TOX і DBP різними дезінфікуючими засобами можна оцінити за певним співвідношенням ІСТ для досягнення однакової ефективності дезінфекції. Завдяки цьому підходу показано, що ClO_2 має значні переваги над Cl_2 , особливо при вищій інактивації мікроорганізмів і нижчих вимогах до утворення DBP. Відповідно, ClO_2 можна використовувати послідовно з Cl_2 у практичних операціях, і застосувати кілька методів, таких як адсорбція активованим вугіллям для видалення ClO_2^- . В комплексному аспекті слід визнати необхідність оцінки дезінфекційної здатності різних патогенів, а також рекомендувати порівняння існуючих дезінфікуючих засобів у різних сценаріях. У майбутніх дослідженнях очікується розробка нових методів дезінфекції з високою здатністю інактивації патогенів, а також низьким/відсутнім

утворенням DBP.

Розглядаючи утворення побічних продуктів дезінфекції при попередньому окисленні діоксидом хлору природних органічних речовин з подальшим хлоруванням або хлорамінуванням, автори роботи [15] (розділ 12) вважають, що ClO_2 в першу чергу руйнує ароматичну та кон'юговану структуру NOM і перетворює великі ароматичні та довгі аліфатичні ланцюгові органічні структури в малі та гідрофільні органічні речовини. Сам по собі ClO_2 не генерував значної кількості THM і HAA, але більшість доданого ClO_2 перетворювалася на хлорит. Попереднє окислення ClO_2 зменшило утворення THM, HAA, CH і XAN під час подальшого хлорування. Присутність броміду не тільки посилює утворення DBPs, але також зміщує DBPs до більш бромованих видів. Збільшення доз ClO_2 підвищувало відсоток зниження THM, HAA та CH, але TCNM та TCP залишалися постійними. Після попередньої обробки ClO_2 включення броду було вище в THM, HAA та HAN. У забруднених водах зміни утворення DBP з попередньою обробкою ClO_2 були такими ж, як і у SRNOM у більшості випадків перевірених DBP. Однак формування TCNM показало неоднозначні результати. Попередня обробка ClO_2 перед хлоруванням є застосовною стратегією для контролю THM, HAA та HAN як у чистих, так і в забруднених водах.

Основні результати дослідження, присвяченого дослідженню комплексної схеми шляху фотоперетворення хлориту при УФ-опроміненні 254 нм [13] (розділ 13), наступні.

Під ультрафіолетовим випромінюванням хлорит виступає як первинним джерелом, так і основним поглиначем активних речовин. Збільшення початкової

концентрації хлориту не призводить до вищої концентрації реактивних речовин у системі, оскільки будь-які додаткові активні речовини, що утворюються, споживаються самим хлоритом. Крім того, присутність поглиначів радикалів уповільнює фотоперетворення хлориту, оскільки ці поглиначі виснажують реакційноздатні речовини, які в іншому випадку прискорили б фотоперетворення хлориту.

Фотоперетворення хлориту є рН-чутливим, з посиленням фотоперетворення та утворенням реакційноздатних частинок, які спостерігаються при рН 6. Це пов'язано з тим, що вільний хлор повільно реагує з реакційноздатними формами, тоді як натомість він фотолізується швидше. При рН 8 зменшення утворення діоксиду хлору зміщує баланс у бік збільшення виробництва хлориду та зменшення утворення хлорату як первинних кінцевих продуктів фотоперетворення хлориту.

Системи ультрафіолетового хлориту є багатообіцяючим прогресивним процесом окислення (AOP) для очищення води, що потенційно знижує залишковий рівень хлориту, оскільки утворюються реакційноздатні речовини, такі як $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{ClO}$, Cl^{\cdot} і O_3 , які здатні розкласти стійкі забруднення. У майбутніх дослідженнях вихід цих реакційноздатних видів у сценаріях реальної води та нижчі концентрації хлориту повинні бути досліджені щодо енергетичної ефективності розкладання забруднюючих речовин та утворення побічних продуктів.

Молодий талановитий німецький дослідник Mischa Jütte із технічного університету Дармштадта, прізвище якого часто зустрічається у цій книзі, нещодавно (2023 рік) опублікував надзвичайно цікаву монографію «Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation

mechanisms», яку слід розглядати як передумову логічного продовження даної роботи, яке буде присвячене мікробіології.

Для автора цієї книги роботи Mischa Jütte та його колег із інших країн та установ результати цих досліджень були певною мірою відкриттям. Принаймні у попередніх книгах [1-3] про це немає ні слова.

Базуючись на поточних знаннях, можна зробити висновок, що всі окиснювачі, які застосовуються для очищення води, також утворюють різний набір вторинних окиснювачів у своїй реакції з водною матрицею та з бактеріальними клітинами (розділ 15) [17].

Усі первинні та вторинні окисиданти можуть більшою чи меншою мірою сприяти механізму інактивації клітин різних видів бактерій. Хоча утворення вторинних окислювачів відомо, мало відомо про їхній вплив на загальний механізм дезінфекції. Тому оцінити механізм повної інактивації первинного окислювача на даний момент неможливо. Необхідні подальші дослідження щодо інактивації за відсутності або присутності різних поглиначів вторинних окислювачів. Як обговорювалося вище, нещодавно було показано участь $\bullet\text{OH}$ у процесах дезінфекції O_3 . Таку саму процедуру можна виконати для ClO_2 , використовуючи, наприклад, метіонін для видалення власне утвореного FAC . Участь FAC у процесах дезінфекції на основі ClO_2 є дуже цікавим напрямком досліджень. Однак, крім можливого утворення FAC під час реакції з NOM або специфічними амінокислотами, наразі немає даних. Вирішальним є подальша нормалізація наявних даних у літературі щодо кінетики інактивації різних окислювачів у молярному масштабі.

Слід вважати революційним відкриття явища

утворення «внутрішнього» вільного активного хлору (FAC) у процесах окислення і дезінфекції діоксидом хлору (розділ 16) [18], які також пояснюють механізми реакції діоксиду хлору з фенольними сполуками (розділ 17) [19, 20].

Це родзинка на торті «Хімія діоксиду хлору», яка пояснює універсальність цього дезінфектанту, що дозволило першій дослідниці діоксиду хлору Н.Ф. Петренко висловити таку думку: «Діоксид хлору – це озон, позбавлений його недоліків».

Сильні хімічні окиснювачі, такі як озон, частіше викликають руйнування мікробної мембрани, а слабкі окиснювачі, такі як FAC, викликають внутрішні пошкодження клітин. Повідомлялося, що ClO_2 демонструє обидва ефекти [21]. Це спостереження підкреслює згадану вище гіпотезу про те, що ClO_2 головним чином відповідає за пошкодження мембрани, завдяки чому утворений FAC як вторинний окислювач викликає пошкодження цитоплазми.

Показано, що FAC є, безсумнівно, важливим побічним продуктом реакцій ClO_2 з фенольними фрагментами NOM і мікрозабруднювачами [19, 20]. Таким чином, FAC може сприяти дезінфекції та розкладанню забруднюючих речовин, що ще не розглядалося при застосуванні ClO_2 . Крім того, дане дослідження вказує на те, що слід наголошувати на моніторингу хлорованих DBP. Таким чином, важливо зазначити, що через ефект попереднього окислення ClO_2 набір побічних продуктів може відрізнитися від хлорування, що потребує подальшого дослідження.

Для кращого розуміння окислення фенолу ClO_2 необхідні додаткові дослідження. Найважливіше те, що експерименти для подібної процедури мають бути уніфіковані для забезпечення порівнянних результатів. Крім

того, слід переконатися, що експериментально визначені виходи FAS є стабільними і, таким чином, представляють його фактичні виходи. Слід досліджувати інші функціональні групи, приєднані до фенолу, щоб знайти попередники FAS. Таким чином, можуть бути виявлені або більш швидко реагуючі (тобто більш релевантні) фрагменти, що утворюють FAS, або структури з навіть більш високим виходом FAS. Поєднання різних функціональних груп, приєднаних до одного фенольного фрагмента, може дати розуміння того, яка функціональна група має більш істотний вплив на перешкоджання утворенню FAS (наприклад, 4-метилкатехол) [19, 20].

Ці ідеї знайшли додаткове підтвердження у фрагменті монографії, присвяченому участі вільного активного хлору як вторинного окислювача під час дезінфекції діоксидом хлору (розділ 18) [22]. Прикінцеві положення цієї надважливої хіміко-біологічної парадигми, яка має величезне практичне значення, полягають у наступному.

На основі досягнутих результатів у цьому дослідженні можна зробити висновок, що FAS дійсно відіграє важливу роль у механізмах дезінфекції на основі ClO_2 , особливо в присутності NOM. FAS, що утворюється в реакції з NOM, здається, є основним окислювачем у сценаріях попереднього окислення ClO_2 . Це також може пояснити рН-залежну інактивацію, яка показала, що сильніша інактивація *E. coli* може бути досягнута при нижчому рН, оскільки HOCl є в 100 разів сильнішим дезінфікуючим засобом, ніж OCl^- і застосовується залежна від рН дезінфекція хлорування, навіть якщо основним окислювачем є ClO_2 . Крім того, поглинання ClO_2 NOM може бути збільшено при вищому рН. У випадку вторинної

дезінфекції в системі розподілу, де надлишок ClO_2 застосовується до дуже чистих водних матриць, ситуація може бути іншою, і її необхідно оцінити в майбутніх дослідженнях.

Подальші дослідження щодо участі FAS можуть бути проведені шляхом вивчення відмінностей у спостережуваних пошкодженнях клітин у присутності та відсутності метіоніну. Наприклад, можуть відрізнитися пошкодження мембрани (проникність) або зміна білка. Нарешті, слід дослідити відмінності в деградації ДНК, що може мати значення для видалення гена, стійкого до антибіотиків [22].

Передостанній розділ книги (розділ 19) представляє докладну характеристику хімічних та технологічних аспектів утворення, моделювання та мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів після очищення води діоксидом хлору. Серцевиною цього великого наукового матеріалу є дослідження Caroline Korn, Robert C. Andrews, Michael D. Escobar (Онтаріо, Канада) та їх італійських колег Mariachiara Zanetti, Alberto Godio, Francesca Gilardi, Rita Binetti, Chiara Laureri щодо розробки статистичних модельних рівнянь, здатних передбачити утворення хлориту та хлорату при застосуванні діоксиду хлору, у тому числі в реальному масштабі роботи водоочисної станції.

Перші автори [23] приходять до висновку, що застосованість моделей в ідеалі повинна бути обмежена рівнями параметрів у межах «граничних умов», представлених низьким і високим рівнями, які досліджувалися для кожного параметру. Отримані прогнози на основі значень параметрів поза межами цього діапазону ґрунтуватимуться на екстраполяції. Визнається, що рівняння не містять жодних свідчень, що стосуються

важких металів чи інших неорганічних речовин, але зосереджені на фізичних, хімічних і типових робочих параметрах. Застосовуючи моделі до води, склад якої може не відповідати типовій питній воді (наприклад, високий рівень важких металів) необхідно враховувати її склад. Знову ж таки, оскільки прогностичні моделі засновані на логарифмічному журналі та включають двофакторну взаємодію, користувачам рекомендується оцінити «чутливість моделі» щодо споживання діоксиду хлору або утворення хлориту та хлорату для власних конкретних умов обробки.

У підсумку автори роботи [24] роблять таке заключення.

Оскільки правила щодо ДВР стають суворішими, підприємствам водопостачання доводиться коригувати свої стратегії роботи, щоб відповідати новим стандартам, зберігаючи залишковий вміст дезінфікуючого засобу, що забезпечує прийнятну мікробіологічну якість. У цій роботі [24] було розроблено підхід до моделювання, призначений для оцінки побічних продуктів, пов'язаних з діоксидом хлору, окрім добре відомого явища утворення ТГМ. Рівняння моделі на основі статистики були сформульовані з використанням даних, зібраних на очисних спорудах реального масштабу протягом 14 місяців, щоб охопити будь-які сезонні коливання.

Загальні результати, отримані в результаті цього дослідження [24], свідчать про те, що для зменшення утворення хлориту та хлорату, а також ТГМ єдиним параметром, на який можна вплинути і на якому слід зосередити зусилля операторів комунальних послуг, є мінімізація вміст органічних речовин у сирій воді.

Прікінцевий розділ 20, присвячений характеристиці

аналітичних методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит- і хлорат-аніонів, викладено автором відносно конспективно. Автор не вважав за доцільне докладний опис кожної методики визначення, а зосередився на відповідних посиланнях, які є у вільному доступі. Тим більше, що методи визначення діоксиду хлору, хлоритів і хлоратів в Україні із 2007 року регламентуються відповідними ДСТУ, у тому числі стосовно загальнопоширеної за кордоном іонної хроматографії. Саме тому, у підсумку статті [25] автори зазначають: зважаючи на необхідність гармонізації вітчизняних нормативно-методичних документів із європейськими слід вважати за необхідне контроль хлоритів і хлоратів у питній воді проводити методом іонної хроматографії. Перспективами подальших досліджень автори [25] вбачають проведення досліджень щодо апробації методу іонної хроматографії для одночасного визначення хлоритів і хлоратів у зразках води після її знезаражування різними окиснювачами (гіпохлоритом натрію, озоном, діоксидом хлору).

Автору, безумовно, не можуть бути відомі реакція та враження читача від цієї книги. Але аналіз внутрішньої мотивації показав, що автор на правильному шляху. Наступна зупинка – це книга по мікробіології. До зустрічі.

Література

1. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф. 2005. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. Одеса. «Optimum». 486 с. (рос. мовою).
2. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І. 2012. Знезараження води. Гігієнічні і медико-

- екологічні аспекти. Т. 2. Діоксид хлору. Одес. ТЕС, 604 с. (рос. мовою).
3. Мокієнко А. В. 2021. Діоксид хлору: застосування у технологіях водопідготовки. 2-е вид. перероб. і доп. Одеса : Фенікс, 336 с. (рос. мовою).
 4. Simpson G. Stabilized ClO₂ and ClO₂ : A Review. 2013. October <https://www.researchgate.net/publication/367478906>
 5. Yang X. 2015. Understanding the Role of Chlorine Dioxide as Pre-oxidant and Disinfectant, J Civil Environ Eng, 5(3): 1000172 DOI: 10.4172/2165-784X.1000172
 6. Aieta E.M., Berg J. D. 1986. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. J. AWWA. V. 78, N 6. P. 62-72.
 7. Xu M.-Y. et al. 2022. Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification : A review Journal of Hazardous Materials 436, 129195
 8. Gates D. J., Ziglio G., Ozekin K. 2009. State of the science of chlorine dioxide in drinking water. *Water Research Foundation/Fondazione*.
 9. Gan W., Ge Y., Zhongt Y., Yangt X. 2020. The Reactions of Chlorine Dioxide with Inorganic and Organic Compounds in Water Treatment: Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* DOI: 10.1039/D0EW00231C.
 10. Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/FWC/WSH/16.49. World Health Organization

2016. 24 c. URL: <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chlorine-dioxide-chlorite-chlorate-background-document.pdf>
11. Abdighahroudi M. S. et al. 2021. Mechanisms and byproduct formation in the application of chlorine dioxide Comprehensive Analytical Chemistry Volume 92, Pages 51-83.
 12. Gan W. et al. 2019. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances Water Research 159. 348-357
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>
 13. Rouge, V. Leeb Y., von Gunten U., Allarda S. 2022. Kinetic and mechanistic understanding of chlorite oxidation during chlorination: Optimization of ClO₂ pre-oxidation for disinfection byproduct control. Water Research 220
[118515https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118515](https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118515)
 14. Wang D. et al. 2024. Comparison of chlorine and chlorine dioxide disinfection in drinking water: Evaluation of disinfection byproduct formation under equal disinfection efficiency. Water Research 260. 121932
 15. Yang X., Guo W., Lee W., 2013. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter Chemosphere 91 1477-1485
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.014>
 16. Zhao R. et al. 2024. UV-induced reactive species dynamics and product formation by chlorite Water

Research 264, 122218

17. Jütte M. et al. 2023. Bacterial inactivation processes in water disinfection - mechanistic aspects of primary and secondary oxidants - a critical review. In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
18. Jütte M. et al. Novel insights in chlorine dioxide-based disinfection mechanism - Investigation of the reaction with amino acids. P. 51-70 In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
19. Jütte M. et al. Reaction mechanisms of chlorine dioxide with phenolic compounds - Influence of different substituents on stoichiometric ratios and intrinsic formation of free available chlorine. P. 73-98. In Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282

ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>

20. Jutte M. et al. 2023. Reaction mechanisms of chlorine dioxide with phenolic compounds - Influence of different substituents on stoichiometric ratios and intrinsic formation of free available chlorine. *Environ Sci Technol.* Nov 28;57(47):18846-18855. doi: 10.1021/acs.est.2c09496.
21. Cho, M. et al. 2010. Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. *Water Res.* 44, 3410-418. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.017>
22. Jütte M. et al. Participation of free available chlorine as secondary oxidant during chlorine dioxide based disinfection mechanisms of Escherichia coli - Effect of extracellularly formed FAC. P. 119-134. In Jütte M. *Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms.* Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. 2023. 252 p. P. 7-42. ISSN 0721-5282 ISBN 978-3-940897-75-6 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241973 URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24197>
23. Korn, C., Andrews, R.C., Escobar, M.D., 2002. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Res.* 36, 330e342.
24. Zanetti M. et al. 2008. Chlorine dioxide by-products predictive models for drinking water oxidation

- treatment Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS 8.3 P. 331-338
25. Мокієнко А.В., Спасьонова Л.М., Бондарчук О. Ю. 2023. Аналіз методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит- і хлорат-аніонів. Вісник Хмельницького національного університету. Серія: технічні науки. №1(317). С. 294-299



Андрій Вікторович Мокієнко, доктор медичних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри громадського здоров'я та фізичного виховання Національного університету «Острозька академія».

Основні напрямки наукових досліджень: гігієнічні, біологічні, технологічні, токсикологічні, епідеміологічні, медико-екологічні аспекти водопостачання і водовідведення об'єктів комунального господарства і транспорту, використання і охорони природних лікувальних ресурсів; експертиза поверхневих, мінеральних, питних вод, водоочистного устаткування; питання регламентації технологій обробки, розливу, контролю і нормування якості фасованих мінеральних і питних вод; проблеми лікарняних інфекцій.

Автор понад 800 наукових праць, серед них 20 монографій, 7 фрагментів монографій, підручника (у 2-х томах), 5 навчальних та 3 учбових посібників, 2 курсів лекцій.

Автор фундаментальних та прикладних концепцій та гіпотез: персистувально-мультиваріантного ризику патогенів питної води; формування мультиантибіотикобіоцидорезистентності на основі принципів супрамолекулярної хімії; обґрунтування важливості гормезису як ключової ланки формування резистентності мікроорганізмів до хлору; гіпотези щодо трансформування бактерій під впливом наднизького впливу факторів довкілля; переформатування ролі біоплівки від антагонізму до синергізму з людиною; механізму формування у водному середовищі органомінеральних комплексів ціанотоксинів із катіонами важких металів як нового класу ксенобіотиків; математичного моделювання впливу води поверхневих водойм як фактора ризику на здоров'я населення; пропозиції щодо скасування аграгованого нормування кремнію та магнію у питній воді; концепції токсико-, пато- та соціогенезу.

Співзасновник (із проф. С.Е. Шибановим) нового наукового напрямку «Рекреаційна екогігієна».

Засновник та науковий редактор журналу «Вода: гігієна та екологія» (видавався із 2013 по 2019 рр.).

