



Москва

Тел./Факс: 8 (800) 100-123-7 (Звонки по России бесплатно);

+7 (495) 617-19 -45, -46, -47, -48; +7(499) 795-77-86

E-mail: svarog@svarog-uv.ru

СИНЕРГИЯ ПРИ ДЕЗИНФЕКЦИЯ ВОДЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ И ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВОМ

Синергетические эффекты последовательной обработки ультрафиолетовым излучением и химическим средством при дезинфекции питьевой воды.

А. Н. Ульянов, Ген. директор ЗАО «Сварог», действительный член ВАНКБ (По материалам второго международного конгресса по ультрафиолетовым технологиям).

Последовательное применение различных стратегий дезинфекции при обработке питьевой воды обеспечивает более высокий уровень инактивации, чем при отдельной пошаговой обработке (Corona-Vasquez и др., 2002; EPA, 1999). Поэтому комбинированная система, включающая различные средства дезинфекции, может применяться как для инактивации микроорганизмов, так и для ограничения доз отдельных средств дезинфекции, благодаря чему снижается стоимость процедуры дезинфекции и уменьшается опасность образования побочных продуктов. В этой работе инактивация бактерий *E.coli* вначале анализировалась при последовательном воздействии ультрафиолетового излучения (при помощи аппаратуры с коллимированным пучком, оснащенной ультрафиолетовой лампой низкого давления) и двуокисью хлорида, либо свободным хлором. Полученные результаты показали, что доза предварительного ультрафиолетового облучения мощностью 70 Дж/м² (соответствующая приблизительно логарифмической степени инактивации, равной 1,2) при 20⁰С и рН = 7,4 увеличивает эффект уничтожения бактерий, достигаемый при применении и хлора, и двуокиси хлорида (при концентрации мин. от 0,04 до 1 мг/л). Рассматривался также другой порядок применения средств дезинфекции, при этом наблюдался аналогичный эффект. Во всех случаях наблюдался более высокий эффект и отмечалась инактивация, большая приблизительно на 1 log, чем наблюдаемая по кривой инактивации для свободного хлора и двуокиси хлорида, применяемых по отдельности. Описываемая прикладная последовательная система дезинфекции была положена в основу комбинированного использования ультрафиолетового излучения и хлорирования для уничтожения сапрофитовой флоры, мешающей проведению анализов на наличие фекального загрязнения. В другом эксперименте выводная линия питьевой воды была вначале дезинфицирована двуокисью хлорида, а затем она облучалась ультрафиолетовым излучением. В обоих случаях достигалось повышение микробиологического качества воды, по сравнению с качеством, наблюдаемым при одношаговой дезинфекции. Эти наблюдения привели к проведению более масштабных исследований, касающихся потенциальных синергетических эффектов ультрафиолетового излучения, связанных с химическими окислителями для дезинфекции воды. В частности, проводилось предварительное изучение синергетического воздействия для инактивации бактериальных вирусов MS-2.

Ключевые слова: дезинфекция воды, ультрафиолетовое излучение, синергия, хлор, *E. coli*.

Введение

В последние десятилетия синергией различных средств дезинфекции, применяемых для обработки питьевой воды, интересовались многие ученые в разных странах. Комбинированное использование различных средств дезинфекции применялось в основном в случаях, когда применение отдельных дезинфицирующих средств (свободного или связанного хлора, а также озона) для дезинфекции отдельных микроорганизмов (например, *Cryptosporidium parvum*) было неэффективным (Finch и др., 1997). Только недавно было обнаружено, что ультрафиолетовое излучение является оптимальным дезинфицирующим средством для *Cryptosporidium parvum* при сравнительно небольших дозах облучения (Clancy, 2000). Тем не менее, проводилось исследование согласованного воздействия нескольких дезинфицирующих средств, и в этой связи комбинация ультрафиолетового излучения с другими средствами дезинфекции вызывает большой интерес. Было показано, что при правильном выборе основного и дополнительного средств дезинфекции и при отказе от длительных контактов и больших доз образование ДВР снижается (ЕРА, 1999). Хотя механизм воздействия, благодаря которому комбинация двух дезинфицирующих веществ усиливает дезинфекционное воздействие, все еще до конца не ясен, уже опубликованы результаты нескольких исследований (Rennecker и др., 2000). В большинстве работ рассматривается комбинация озона со свободным или связанным хлором, в немногих статьях сообщается о ультрафиолетовом излучении, используемом совместно с другими средствами дезинфекции.

Основные положения

Сравнение результатов отдельного применения средств дезинфекции (ультрафиолета, свободного хлора и монохлорамина) и комбинированного использования ультрафиолетового излучения со свободным хлором, а также ультрафиолетового излучения с монохлорамином для инактивации *Cryptosporidium parvum* представлено в работе Рамиреса (Ramirez и др., 2000). Ооцисты *Cryptosporidium parvum* были предварительно обработаны ультрафиолетовым излучением при дозах облучения приблизительно 1250 Дж/см^2 (при этом обеспечивается первичная инактивация соответствующая 1 log), после чего эти ооцисты подвергались воздействию монохлорамина. Горизонтальная площадка кривой вторичной инактивации была короче, и интенсивность инактивации за этой площадкой была приблизительно такой же, как и при первичной обработке монохлорамином. Если в качестве вторичного средства дезинфекции выбирался свободный хлор, воздействие ультрафиолетового излучения приводило к уменьшению фазы вторичного запаздывания и к двойному увеличению интенсивности инактивации в области первого порядка фазы после запаздывания.

Шин (Shin и др., 2002) изучал кинетику и уровни инактивации нескольких важных патогенных, размножающихся в воде микроорганизмов при различных дозах излучения, обеспечиваемого монохроматическими ультрафиолетовыми лампами низкого давления, за которым следовала обработка свободным или связанным хлором. Результаты этой работы показывают, что при применявшихся условиях нет очевидного доказательства синергизма, т.е. взаимного усиления эффекта ультрафиолетовых ламп низкого давления и свободного хлора на инактивацию ооцистов *C. parvum* и Adenovirus 5. Однако кажется, имеется определенное влияние предварительного применения ультрафиолетового излучения на инактивацию модифицированных штаммов *S typhimurium*, вызываемую монохлорамином с концентрацией 1 мг/л. Для подтверждения потенциального

преимущества предварительного применения ультрафиолета совместно с другими средствами дезинфекции необходимо проведение дополнительных исследований в хорошо контролируемых лабораторных условиях, направленных на разработку новых систем дезинфекции для широкомасштабных приложений и для использования в коммунальных службах обеспечения питьевой воды.

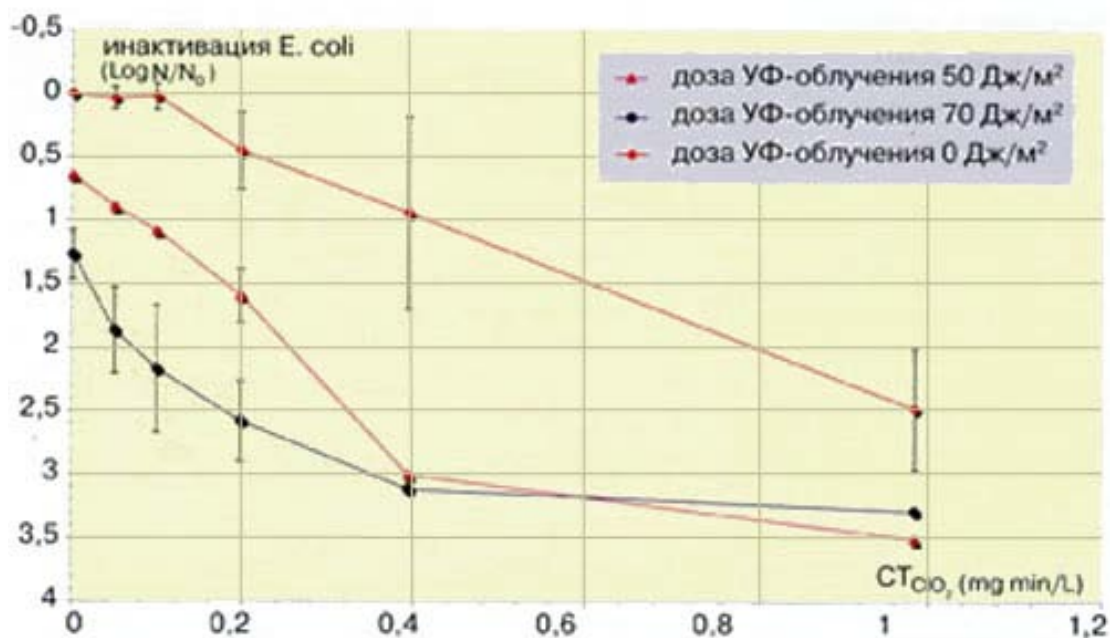


Рис. 1. Инaktivация E. coli после УФ-облучения мощностью 50-70 Дж/м², за которым следует обработка ClO₂ с концентрацией 0-1 мг/л

Материалы и методы

Последовательная дезинфекция ультрафиолетовым излучением и диоксидом хлора / свободным хлором

Доза ультрафиолетового облучения, равная 50-70 Дж/м², необходимая для достижения инaktivации, соответствующей 1 log, применялась до, после и вместе с воздействием ClO₂ для инaktivации E.coli. Кроме этого, предварительная обработка ультрафиолетовым излучением проводилась для инaktivации E.coli совместно с HClO в качестве вторичного средства дезинфекции и для инaktivации MS-2 совместно с ClO₂ в качестве вторичного средства дезинфекции. Набор образцов обрабатывался при таких же значениях концентрации ClO₂ / HClO, но без применения ультрафиолетового излучения. Необработанные контрольные образцы всегда хранились при таких же условиях (pH, температура), что и для других образцов. По прошествии 30 секунд химическая реакция с ClO₂ или HClO останавливалась добавлением тиосульфата натрия.

Жизнеспособная концентрация E.coli и бактериофагов MS-2 определялась методом подсчета поверхностных пластин и при помощи метода двойного слоя агара. Количество микроорганизмов E.coli, образующих колонии, и микроорганизмов MS-2, образующих бляшки, подсчитывалось после 18-24 часов инкубационного периода при температуре 37°C.

Синергия проявлялась в том, что комбинация различных средств была более эффективной, чем ожидаемый эффект от единичного воздействия отдельных компонент. Доля выживших микроорганизмов (выражаемая как $\text{Log } N / N_0$) наносилась на график зависимости от концентрации ClO_2 или HClO .

Синергия последовательной дезинфекции определяется как:

$$\text{Синергия} = I_r - (I_{r1} + I_{r2}),$$

где I_r - общая степень инаktivации при последовательной дезинфекции, измеряемая экспериментальным путем (в логарифмических единицах);

I_{r1} - измеряемая экспериментально степень инаktivации в результате применения первого дезинфицирующего средства (в логарифмических единицах);

I_{r2} - измеряемая экспериментально степень инаktivации в результате применения второго дезинфицирующего средства (Li и др., 2001).

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны кривые инаktivации для *E.coli* при их обработке вначале ультрафиолетовым излучением мощностью 50-70 Дж/м², а затем - ClO_2 с концентрацией, лежащей в диапазоне от 0,05 до 1 мг/л.

Обработка одним ClO_2 характеризуется кривой с площадкой, за которой следует снижение жизненной способности, в то время как после предварительной обработки ультрафиолетом никакой горизонтальной площадки не наблюдается. Более того, интенсивность инаktivации в области за горизонтальной площадкой увеличивается в случае совместной дезинфекции при концентрации диоксида хлора мин. 0,4 мг/л. Был получен синергетический эффект с пиковыми значениями 0,91 и 1,42 (при мощности излучения 70 Дж/м² и 50 Дж/м² соответственно) при концентрации ClO_2 равной мин. 0,4 мг/л. Когда ультрафиолетовое излучение применялось в качестве вторичного дезинфицирующего средства (рис.2), наблюдалась аналогичная усиленная инаktivация, и синергетический эффект достигался с максимумом 1,2 log для концентрации мин. 0,2 мг/л. В этом случае при увеличении концентрации химических средств дезинфекции наблюдалось снижение синергии.

Инаktivация *E. coli* наблюдалась также после одновременной дезинфекции ультрафиолетом мощностью 70 Дж/м² и ClO_2 с концентрацией мин. 0,02-1 мг/л (рис.3). При использовании концентрации мин. 0,2 мг/л при комбинированной дезинфекции достигалась инаktivация, соответствующая величине 4 log, в то время как один диоксид хлора обеспечивает инаktivацию, меньшую 1 log. Наблюдалась усиленная инаktivация, соответствующая 1,47 log, обусловленная синергетическим эффектом. Кроме того, доза диоксида хлора увеличивается, т.к. синергетический эффект снижается.

Так как кажется, что различный порядок применения средств дезинфекции не оказывает большого влияния на эффект синергии, было решено в качестве первичного средства использовать ультрафиолетовое излучение, а химические агенты - в качестве вторичных средств. Тем самым обеспечивается наличие в системах распределения остаточных дезинфицирующих средств, благодаря которым снижается риск присутствия нежелательных побочных продуктов благодаря действию ультрафиолета в присутствии химических средств дезинфекции или других компонент, имеющих в воде. Таким же

образом проверялся синергетический эффект применения ультрафиолета совместно с HClO , кривая инактивации для такой обработки *E. coli* представлена на рис.4.

Для применяемого отдельно свободного хлора наблюдалась очень небольшая инактивация. При предварительной обработке ультрафиолетовым излучением обеспечивается синергетический эффект $0,8 \log$ при концентрации мин. $0,1 \text{ мг/л}$. Для такой синергетической системы дезинфекции требуется проведение дальнейших исследований. Показатели синергии, наблюдаемой во всех экспериментах, сведены в табл.1.

Подобный подход применялся для инактивации бактериофагов MS-2 при предварительном облучении дозами порядка 200 Дж/м^2 , после чего следовала обработка ClO_2 (с концентрацией мин. $0,05\text{-}0,5 \text{ мг/л}$) (рис.5). В этом случае какого-либо выраженного синергизма ультрафиолетового излучения и диоксида хлора для инактивации MS-2 не отмечалось. Даже в отсутствие синергизма применение дополнительного дезинфицирующего средства позволяет достичь значительной инактивации остаточных микроорганизмов, например, вирусов.

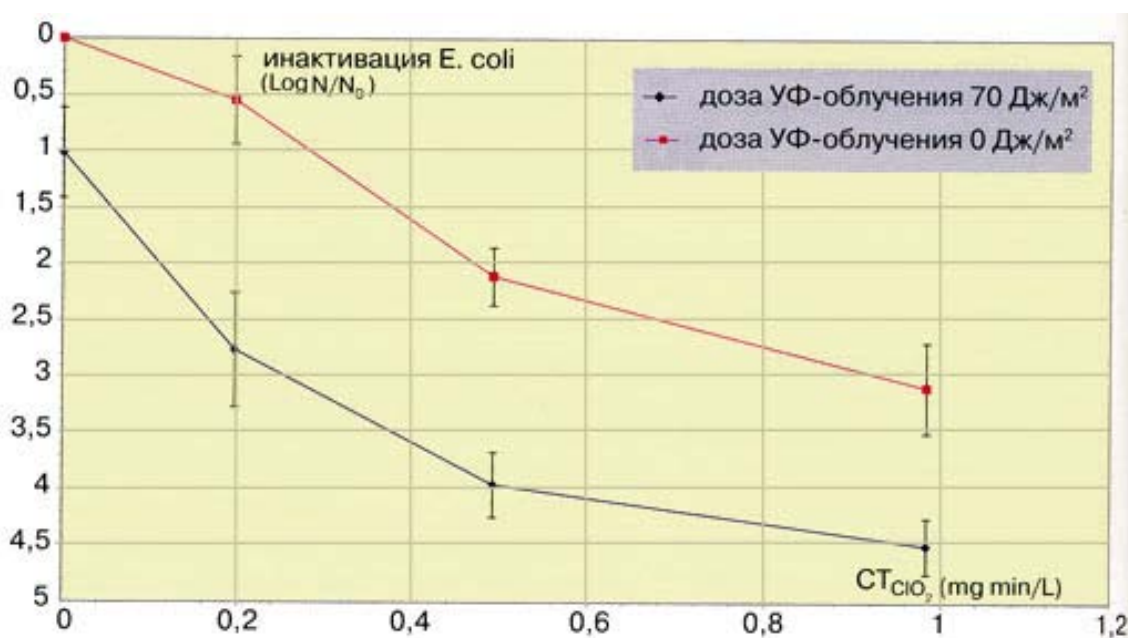


Рис. 2. Инактивация *E. coli* после обработки ClO_2 с концентрацией $0\text{-}1 \text{ мг/л}$, за которой следовало УФ-облучение мощностью 70 Дж/м^2

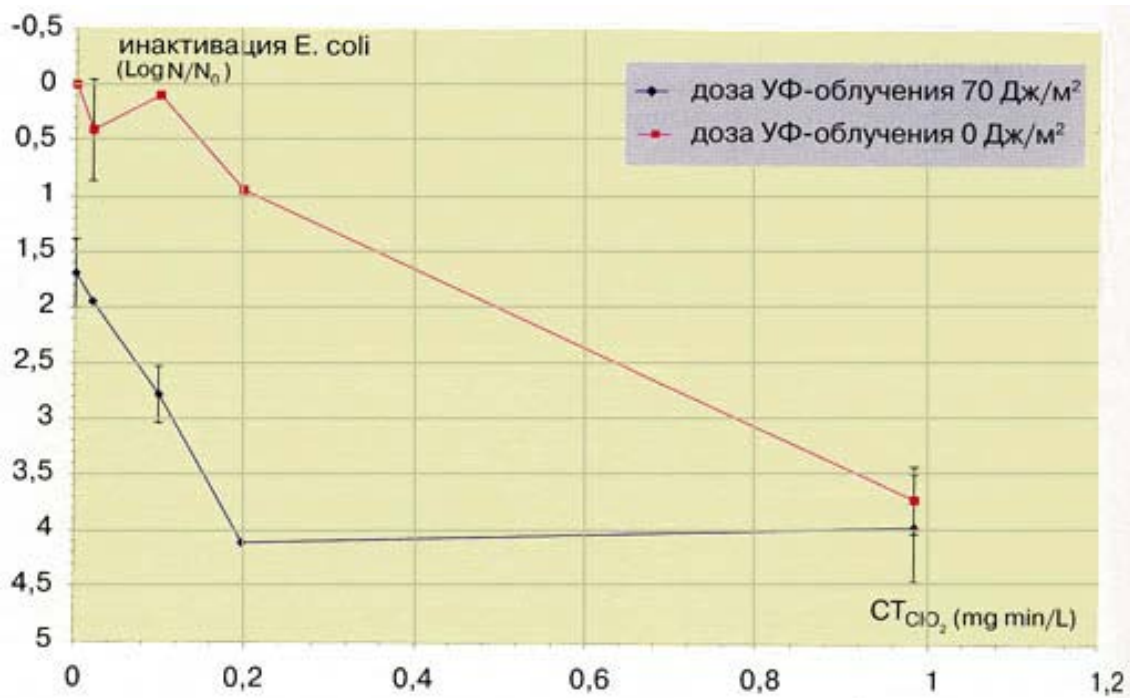


Рис. 3. Инактивация E. coli после одновременной обработки ClO₂ с концентрацией 0-1 мг/л и УФ-облучения мощностью 70 Дж/м²

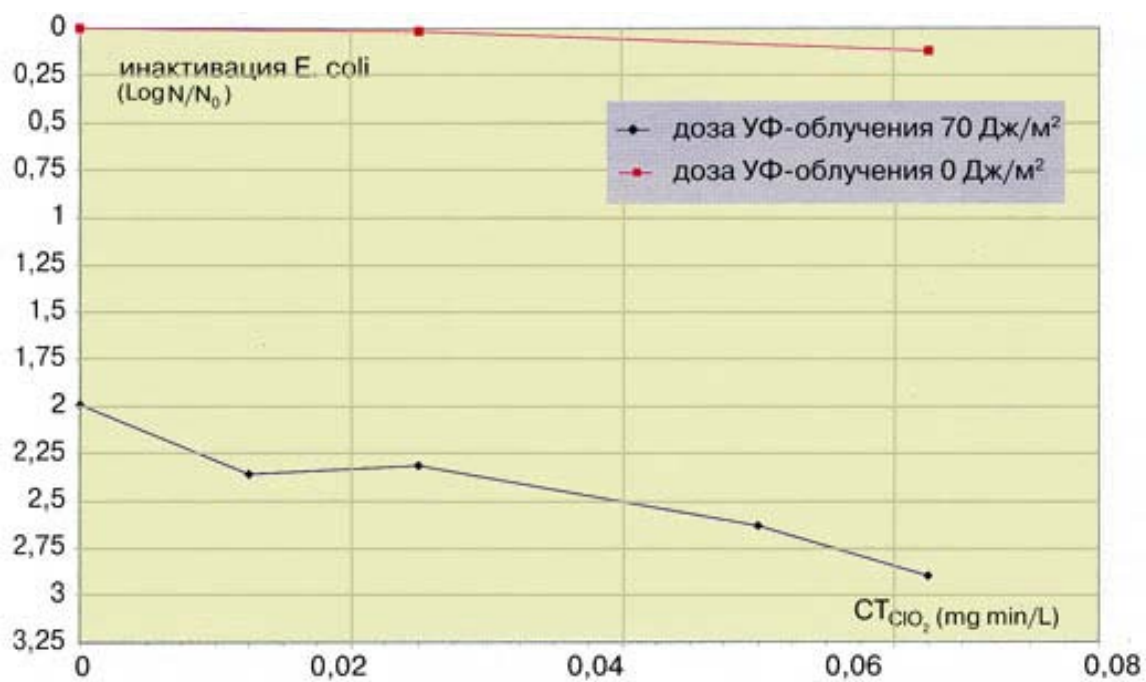


Рис. 4. Инактивация E. coli после УФ-облучения с мощностью 70 Дж/м², за которым следует применение HClO с концентрацией мин. 0-0,1 мг/л

Таблица 1

Сводка показателей синергии при обработке ультрафиолетовым излучением и ClO_2/HClO

Концентрация средств дезинфекции, мг/л, мин.	Логарифмические показатели инактивации при обработке УФ-излучением мощностью 50 Дж/м^2 перед дезинфекцией ClO_2	Логарифмические показатели инактивации при обработке УФ-излучением мощностью 70 Дж/м^2 перед дезинфекцией ClO_2	Логарифмические показатели инактивации при дезинфекции ClO_2 , а затем обработке УФ-излучением мощностью 70 Дж/м^2	Логарифмические показатели инактивации при обработке УФ-излучением мощностью 70 Дж/м^2 перед дезинфекцией HClO	Логарифмические показатели инактивации при одновременной обработке УФ-излучением мощностью 70 Дж/м^2 и ClO_2
0,04				0,31	
0,05	0,21	0,56			
0,1	0,41	0,88		0,79	0,987891789
0,2	0,5	0,86	1,2		1,47009613
0,4	1,42	0,91			
0,5			0,83		
1	0,38	-0,46	0,39		-1,44997566

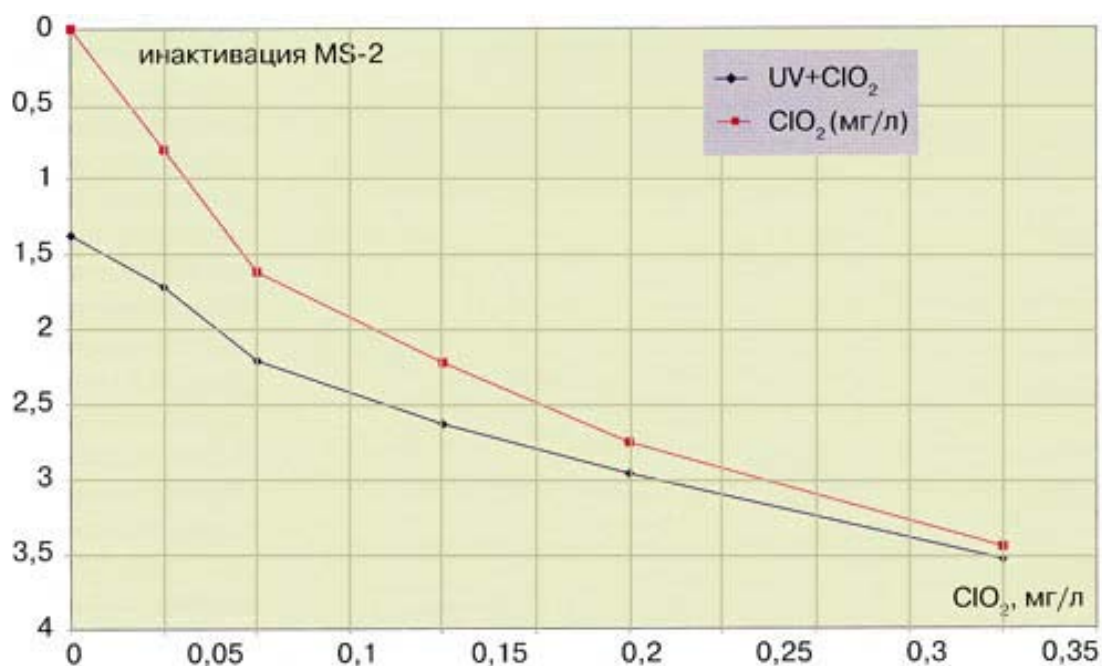


Рис. 5. Инактивация MS-2 после УФ-облучения с мощностью 200 Дж/м^2 , за которым следует применение ClO_2 с концентрацией мин. 0,05-0,5 мг/л

Применение в реальных условиях

Последовательная дезинфекция с применением комбинированной системы ультрафиолетового облучения использовалась на различных станциях обеспечения воды. Впервые процесс дезинфекции, основанный на совместном действии ClO_2 и ультрафиолета, был применен на станции питьевой воды вблизи Тулузы (Франция) (Esparza, 1997). Процедура дезинфекции воды вначале проводилась с диоксидом хлора. После такой обработки вода заливалась в резервуар, где перед подачей в сеть

распределения проводилась дополнительная дезинфекция при помощи ультрафиолета. Кривые на рис. 6 иллюстрируют высокую степень инактивации микробов (для измерения количества микроорганизмов применялся метод подсчета гетеротрофных пластин (НРС) при температуре 22⁰С и 33⁰С). Обеспечивалась хорошая дезинфекция воды, выражаемая в инактивации микробов (после дезинфекционной обработки концентрация микробов составляла менее двух на мл), кроме этого, достигалось небольшое потребление химикатов (Esparza, 1997).

Другим примером последовательной дезинфекции в реальных условиях может служить проект уничтожения сапрофитной флоры в источнике вблизи Дювилля (Франция). Присутствие сапрофитной флоры (SF) вызывало помехи при проведении анализов E. coli (при помощи метода TTC Tergitol и метода наливания образца на пластинку). Несмотря на первоначальный этап дезинфекции при помощи газообразного хлора, все еще сохранялась высокая концентрация сапрофитной флоры. Применение ультрафиолета (при помощи лампы низкого давления) с дозами до 1000 Дж/м² также не позволяло достичь существенного снижения помехи. Последовательное применение ультрафиолета и хлора демонстрирует очень хорошие результаты, по сравнению с результатами отдельной обработки, что можно видеть на рис.7 и рис 8.

Данные рис.7 и 8 показывают, что отдельное применение хлора и ультрафиолетового излучения не обеспечивают достаточной степени дезинфекции, а совместное использование двух этих процессов позволяет достичь нужных целей, при этом отсутствует риск образования побочных продуктов. Эти результаты согласуются с данными, наблюдаемыми в лабораторных экспериментах на E. coli.

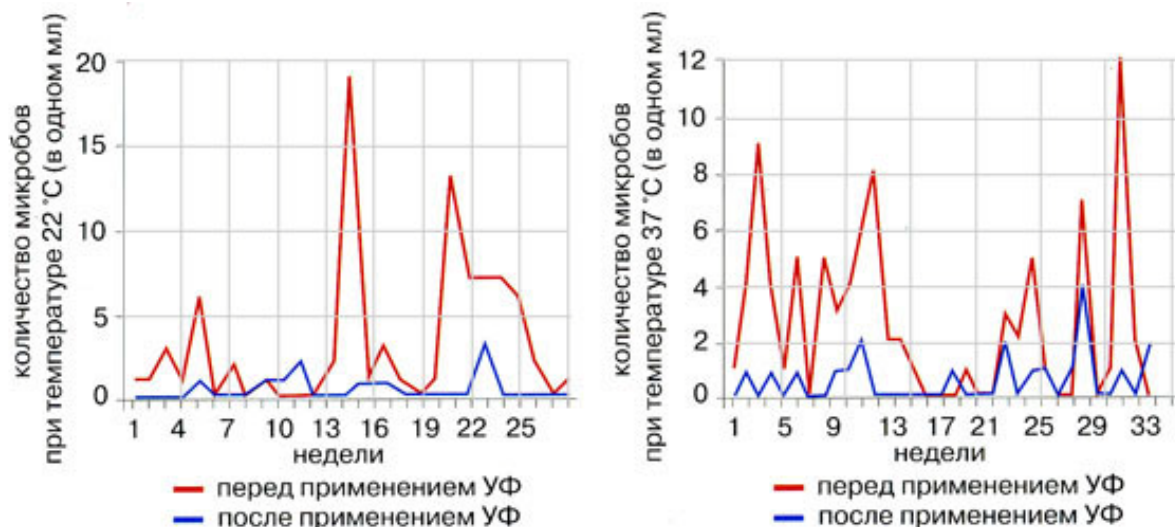


Рис. 6. Результаты дезинфекции при помощи системы комбинированного применения ClO₂ и УФ для НРС (Esparza, 1997)

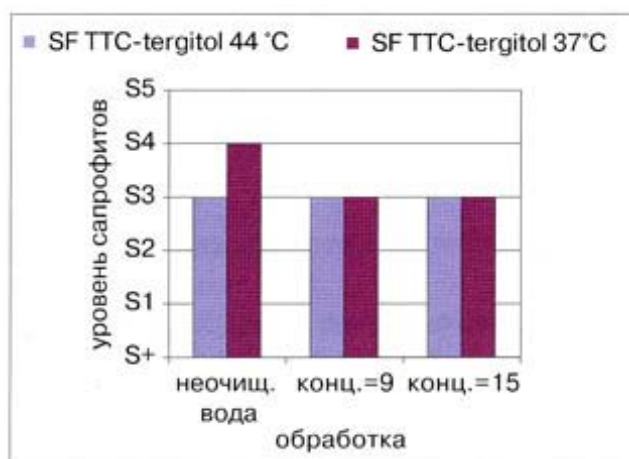


Рис. 7. Уничтожение SF хлором, имеющим концентрацию мин. 9 и 15 мг/л, без применения УФ

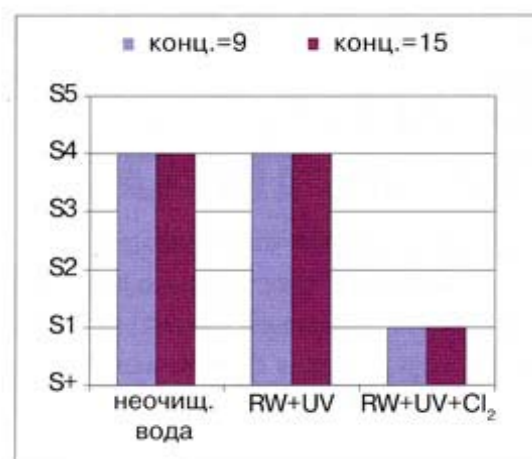


Рис. 8. Уничтожение SF только УФ-излучением мощностью 600 Дж/м² и при совместном использовании УФ и хлора (при температуре 37 °С, ТТС tergitol)

Примечания к рис. 7 и 8

Уровень сапрофитов (международные лабораторные нормы)	Количество микроорганизмов, образующих колонии	Комментарии из лаборатории
S +	От 0 до 10	сапрофитная флора, колонии
S 2+	От 11 до 50	сапрофитная флора, колонии
S 3+	От 51 до 100	сапрофитная флора, существенное присутствие
S 4+	>100	сапрофитная флора, помеха
S 5+	накладная мембрана	сапрофитная флора, помеха

Заключение

При инактивации E.coli обработкой ультрафиолетовым излучением и хлором в ходе лабораторных экспериментов наблюдается высокая степень синергизма, независимо от порядка применения средств дезинфекции. Эффект синергизма для диапазона концентрации хлора мин. от 0,1 до 0,5 мг/л выражался показателем 1,4 log. Применение ультрафиолета в качестве первичного средства дезинфекции приводит к исчезновению горизонтальной площадки для вторичного средства дезинфекции. В результате совместной обработки ультрафиолетом и HClO наблюдается высокая степень синергизма при инактивации E.coli. При этом достигалась инактивация, соответствующая до 0,8 log при концентрации мин. 0,1 мг/л. Даже в отсутствие синергизма применение дополнительных дезинфекционных средств позволяет достичь значительной инактивации микроорганизмов. Приводятся примеры последовательной дезинфекции в крупных приложениях. Показано, что, несмотря на более сложные условия эксперимента, результаты согласуются с результатами, полученными в лабораторных условиях. Имеет смысл предусматривать предварительное использование ультрафиолета, т.к. это излучение снижает риск возникновения опасных побочных продуктов дезинфекции. Кроме того, применение ультрафиолетового излучения эффективно для инактивации микроорганизмов. В дальнейшем целесообразно рассмотрение совместного применения с ультрафиолетом других средств дезинфекции воды (например, озона).