

позволят сделать оценку годового стока для различных сценариев возможного изменения климата в бассейне реки Волги. В частности, для периода 2010–2039 годов установлено, что увеличение нормы осадков и стока на 37 и 9 мм/год соответственно приведет к увеличению осадков в маловодном году на 27 мм/год, из-за чего испарение увеличится на 19, а сток – на 8 мм/год

при дополнительной сработке бассейновых влагозапасов 12 мм/год.

Материал поступил в редакцию 30.04.09.

Исмайлов Габил Худуи оглы, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Гидрология, метеорология и регулирование стока»

Тел. 8 (495) 976-23-68

E-mail: Ism37@mail.ru

Федоров Владимир Михайлович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Тел. 8 (499) 135-04-06

УДК 502/504 : 556.31

Е. С. КУЛАКОВА, Т. И. ДРОВОВОЗОВА

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новочеркасская государственная мелиоративная академия»

АНАЛИЗ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ, ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Рассмотрена возможность применения в технологии подготовки питьевой воды пероксида водорода. Предложено уравнение, позволяющее рассчитать необходимую дозу H_2O_2 . Установлено повышение бактерицидного действия при комбинированном сочетании H_2O_2 с ионами Ag^+ и Cu^+ .

Загрязнители природных вод, обезвреживание и обеззараживание воды, сильный окислитель, экологическая безопасность воды, доза реагента, ионы-бактерициды.

There is considered a possibility of hydrogen peroxide usage in the technology of the drinking water preparation. The equation is proposed which allows estimating the necessary doze of H_2O_2 . The increase of the bactericidal action is determined under the combined combination of H_2O_2 with Ag^+ and Cu^+ ions.

Pollutants of the natural water, neutralization and disinfection of water, strong oxidant, ecological safety of water, dose of reagent, bactericidal ions.

Вода для питья и для приготовления пищевых напитков должна быть безопасной. Природные воды (поверхностные и подземные) нередко содержат загрязнители, которые должны быть удалены полностью либо подвергнуты химической деструкции.

При выборе источника водоснабжения проводят физико-химический анализ вод, позволяющий получить качественный и количественный состав различных химических веществ, содержащихся в ней, и выбрать технологию

очистки воды от последних. Многие загрязнители, особенно органического происхождения, могут попадать в водные объекты в результате залповых несанкционированных сбросов, приводящих в некоторых случаях к возникновению чрезвычайных ситуаций. Согласно [1], содержание компонентов макросолевого состава в подземных водах достигает следующих величин: сульфатов – 620 мг/л, хлоридов – 230 мг/л; щелочность может достигать до 11...12 ммоль/л. Из группы металлов основными

лимитирующими компонентами, наиболее часто встречающимися в подземных водах, являются железо и марганец, их концентрации могут достигать соответственно 32 и 5 мг/л. В связи с этим при использовании подземных вод как источника водоснабжения необходимо проведение деманганации и деферизации воды.

Загрязнения подземных вод компонентами антропогенного происхождения представлены в основном тяжелыми металлами, биогенными компонентами и органическими веществами. Из группы биогенных компонентов присутствуют нитраты – до 200 мг/л: концентрация аммонийного азота достигает 13 мг/л, нитритов – 3,1 мг/л; из загрязнений органического происхождения в подземных водах находятся общие органические соединения (нефтепродукты, фенолы, СПАВ), специфические компоненты (толуол, формальдегид, тригалогенметаны), пестициды (хлорорганические и фосфорорганические) [1].

Для водоисточников, характеризующихся постоянной антропогенной и техногенной нагрузкой, рекомендуется дополнять технологические схемы очистки блоком дозирования пероксида водорода.

Пероксид водорода относится к так называемым «экологически чистым» окислителям и не вызывает вторичного загрязнения воды продуктами разложения. Пероксид водорода проявляет свойства как окислителя, так и восстановителя и обладает рядом технологических преимуществ. Пероксид водорода используется в основном для очистки сточных вод (промышленных, бытовых, шахтных и т.п.) [2]. В последние годы H_2O_2 рассматривается как альтернативный реагент для обработки вод, содержащих остаточный «активный» хлор, который, как известно, опасен для всех форм жизни.

Ввиду своих уникальных свойств представляется целесообразным провести анализ экологической безопасности воды поверхностных и подземных источников при обработке их перокси-

дом водорода. Известно, что пероксид водорода используется при окислении сероводорода, а также сульфидов, сульфитов и тиосульфатов, соединений азота и хлора, цианистых соединений. Кроме того, он эффективен при обезвреживании органических соединений, в частности фенолов, формальдегида, гидрохинона. Отдельную область применения H_2O_2 составляет очистка воды от растворенных соединений металлов (в том числе тяжелых). Химические процессы, протекающие при взаимодействии вышеуказанных загрязнителей с H_2O_2 , описываются уравнениями реакций, представленными в таблице.

Анализируя качество подземных вод, нужно отметить наличие в ней следующих соединений: сероводорода – до 2 мг/л, нитритов – до 3 мг/л, фенолов – до 100 мкг/л, формальдегидов – до 0,2 мг/л, цианидов – от 0,1 до 0,2 мг/л. Из металлов наибольшим содержанием отличается железо – до 32 мг/л.

Определим концентрацию H_2O_2 , необходимую для окисления указанных доз загрязнителей (в расчете на максимальное содержание).

Согласно уравнению реакций, на окисление 1 моль NO_2^- затрачивается 1 моль H_2O_2 , или 0,52 мг/л (1 ммоль H_2O_2 соответствует 34 мг/л H_2O_2); 2 моль Fe^{2+} реагирует с 1 моль H_2O_2 , что соответствует 9,75 мг/л H_2O_2 ; с 1 моль формальдегида реагирует 2 моль H_2O_2 , или 0,45 мг/л; на окисление фенолов дозой до 100 мкг/л необходимо 0,56 мг/л H_2O_2 ; на окисление цианидов с последующим гидролизом цианатов потребуется 0,26 мг/л H_2O_2 . Следовательно, суммарное количество H_2O_2 , необходимое для одновременного окисления компонентов-загрязнителей, присутствующих в подземных водах, составляет 11,54 мг/л.

Большим достоинством применения H_2O_2 в процессах очистки природных вод, по мнению авторов, является следующее: в результате химических процессов образуются вещества менее опасные, чем их исходные реагенты.

Применение пероксида водорода для обезвреживания и очистки сточных вод [3]

Соединение	Уравнение реакции	Удельная доза H ₂ O ₂ , г/л	pH среды
Серосодержащие			
Сероводород	$H_2S + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + S^0$	1	6...8
Гидросульфиды	$HS + H_2O_2 + H^+ \rightarrow 2H_2O + S^0$	1,03	8
Сульфиды	$S^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + S^0$	4,25	> 8
Сульфиты	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4 + H_2O$	0,43	> 8
Диалкилсульфиды (RSR)	$RSR + H_2O_2 \rightarrow RSO + H_2O$	> 5	2...4
Тиосульфаты	$S_2O_3^{2-} + 4H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O$	1,21	>8
Диоксид серы	$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	0,53	<6
Азот- и хлорсодержащие			
Цианиды простые	$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O$	1,31	8,5...10
Нитриты	$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O$	0,74	2...5
Оксиды азота	$NO + NO_2^- + 2H_2O_2 \rightarrow 2HNO_3^- + H_2O$	0,89	>10
	$2NO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HNO_3$	0,37	>10
Хлор	$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2HCl$	0,48	7...9
Гипохлориты	$OCl_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + Cl^- + H_2O$	0,66	7...9
Содержащие тяжелые металлы			
Перманганаты	$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$	0,71	< 3,5
Хроматы	$2CrO_4^{2-} + 3H_2O_2 + 10H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 8H_2O$	0,44	< 3,5
Соли железа	$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$	0,3	< 3,5
Соли серебра	$2Ag^+ + H_2O_2 \rightarrow 2Ag^0 + O_2 + 2H^+$	0,16	< 3,5
Органосодержащие			
Формальдегид	$CH_2O + 2H_2O_2 \rightarrow 3H_2O + CO_2$	2,27	> 9
Гидрохинон	$C_6H_6O_2 + 13H_2O_2 \rightarrow 16H_2O + 6CO_2$	4,02	4...6
Фенол		5,06	3...4

Например, при окислении сульфидов, относящихся к 3 классу опасности, содержание которых вообще не предусмотрено в водоемах, пероксидом водорода образуются сульфаты, относящиеся к 4 классу опасности; при окислении NO₂⁻, относящихся ко 2 классу опасности, образуются нитраты (3 класс опасности); при окислении цианидов, формальдегида, относящихся ко 2 классу опасности, образуются вещества 3 класса опасности [5].

Таким образом, применение H₂O₂ не приводит к образованию токсичных продуктов своего разложения, но способствует удалению из воды вредных в санитарно-гигиеническом и санитарно-токсикологическом отношении химических веществ. Следовательно, в технологии водоподготовки в условиях сельской местности, тем более при последующем использовании такой воды в технологии пищевых продуктов, пероксид водорода является одним из наиболее экологически приемлемых реагентов. Кроме того, дополнительным

аргументом в пользу выбранного соединения является проявление им бактерицидных свойств (пусть и в отсутствие бактерицидного последствия). Это позволит подбирать дозы препарата в зависимости от исходного химического состава природных вод, а также от их микробиального загрязнения.

Зная удельную дозу H₂O₂, затрачиваемую на окисление компонента-загрязнителя (см. таблицу), и концентрацию пероксида водорода, проявляющую заметно выраженный бактерицидный эффект, можно определять расчетную дозу H₂O₂, необходимую для первичной обработки природной воды. Для этого рекомендуется использовать следующее уравнение:

$$D_{H_2O_2} = 4,25C_{S^{2-}} + 0,43C_{SO_3^{2-}} + 1,31C_{CN^-} + 0,3C_{Fe^{3+}} + 0,74C_{NO_2^-} + 2,27C_{CH_2O} + 5,06C_{C_6H_5OH} + 100,$$

где D_{H₂O₂} – расчетная доза H₂O₂, мг/л; C_{б-ва} – концентрация загрязнителя, определенная экспериментально (по результатам физико-химического анализа природных вод), мг/л.

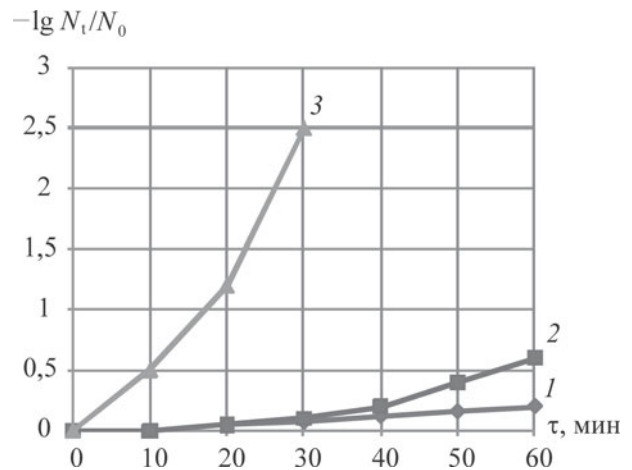
Данное уравнение позволит рассчитать дозу H₂O₂, которую необходимо ввести через дозирующее устройство в

обрабатываемую воду, в зависимости от химического состава природной воды.

Обработка воды пероксидом водорода и ионами-бактерицидами. При обеззараживании питьевой воды пероксидом водорода в ней не образуются токсичных продуктов, что является немаловажным обстоятельством при использовании воды в технологии изготовления пищевых продуктов. Единственным недостатком такого способа обеззараживания является внесение высоких концентраций дезинфектанта. Так, ПДК пероксида водорода, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01, – 0,1 мг/л [4], а концентрация H_2O_2 , обеспечивающая надлежащий уровень обеззараживания, по данным [5], составляет 3...5 %.

Для устранения этого недостатка рядом ученых предложено вносить активаторы разложения H_2O_2 , к которым следует отнести металлы переменной валентности Fe^{+2} , Mn^{+4} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Ag^+ , которые сами обладают в различной степени бактерицидным действием.

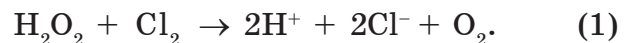
В работе [5] дан анализ каталитического действия ряда металлов на обеззараживающую активность окислителя H_2O_2 . Наибольший интерес представляют исследования антимикробного действия пероксида водорода в присутствии таких ионов, как Ag^+ , Cu^{+2} , поскольку последние сами обладают заметно выраженным бактерицидным эффектом. Установлено, что медь в предельно допустимой концентрации вызывала гибель 99 % бактериальных клеток за 30 мин; под действием 0,1 мг/л (1/10 ПДК) за 60 мин погибал 31 %, а для достижения 99 % гибели требовалось более 3,5 ч. Серебро при внесении его в концентрации равной ПДК, вызывало гибель всех микроорганизмов менее чем за 10 мин. Это позволяло снижать концентрации ионов серебра в 10 и более раз по сравнению с ПДК. Концентрация пероксида водорода во всех случаях составляла 100 мг/л (1000 ПДК). В присутствии перечисленных металлов наблюдался синергидный эффект (рисунок).



Антимикробное действие пероксида водорода (100 мг/л): 1 – пероксид водорода (чистый); 2 – ионы меди; 3 – совместное действие ионов металлов Ag^+ , Cu^{2+}

Определение границ применения H_2O_2 в питьевой воде. В практике водоподготовки питьевая вода, прошедшая все стадии очистки, содержит остаточное количество свободного хлора. По данным СанПиН 2.1.4.1074-01, концентрация $Cl_{2(своб)}$ не должна превышать 0,3...0,5 мг/л.

Если в водопроводную воду внести раствор H_2O_2 , то в ней будет протекать следующая реакция:



При восстановлении свободного хлора в воде нужно ожидать увеличения концентрации хлорид-ионов, т.е. «нежелательного» иона, связывающего ионы серебра в малорастворимую соль.

С целью выяснения вопроса, насколько увеличивается концентрация хлорид-ионов при обработке воды раствором пероксида водорода, рассчитаем их концентрацию, исходя из нормативов по вредным химическим веществам $Cl_{2(своб)}$:

1. $Cl_{2(своб)} = 0,3 \text{ мг/л}$ –

количество эквивалентов свободного хлора n_x в воде составит $8,4 \cdot 10^{-6}$ моль;

2. $Cl_{2(своб)} = 0,5 \text{ мг/л}$ –

количество эквивалентов свободного хлора n_x в воде составит $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль.

По закону эквивалентов все вещества в химических реакциях взаимодействуют в эквивалентных количествах. Тогда количество эквивалентов

H_2O_2 в первом случае, равно $8,4 \cdot 10^{-6}$ моль, соответствует массе $m = 8,4 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot 17 г/моль = $0,143$ мг, во втором случае – массе $0,238$ мг.

Ранее установлено, что приготовленный раствор пероксида водорода содержит $0,9418$ г H_2O_2 /л. Становится очевидным, что доля прореагировавшего пероксида водорода составляет $0,015 \dots 0,025$ %, поэтому скольконибудь заметного уменьшения концентрации дезинфектанта не будет.

Согласно уравнению реакции (1), количество эквивалентов Cl_2 и хлорид-ионов равно, т.е. при $C_{Cl_2(\text{своб})} = 0,3$ мг/л $n_3(Cl^-) = 8,4 \cdot 10^{-6}$ моль, а при $C_{Cl_2(\text{своб})} = 0,5$ мг/л – $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль, что соответствует массе хлорид-ионов в первом случае $0,298$ мг, во втором – $0,497$ мг.

Учитывая, что предельно допустимая концентрация Cl^- в питьевой воде составляет 350 мг/л, незначительное увеличение концентрации хлорид-ионов практически не скажется на содержании ионов серебра, вносимых в воду с целью придания ей бактериальной устойчивости.

1. **Журба М. Г., Соколов Л. И., Говорова Ж. М.** Водоснабжение.

Проектирование систем и сооружений: уч. пособие для вузов: в 3-х т. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2003. – 287 с.

2. **Селюков А. В., Бурсова С. Н., Тринко А. И.** Применение экологических чистых окислителей для очистки сточных вод: обзор. информ. – М.: ВНИИ НТПИ, 1990. – С. 12–13.

3. **Селюков А. В., Скурлатов Ю. И., Козлов Ю. П.** Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод // Водоснабжение и сантехника. – 1999. – № 12. – С. 25–27.

4. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: СанПин 2.1.4.1074–01. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 103 с.

5. Изучение антимикробного действия пероксида водорода в присутствии различных металлов / Потапченко Н. Г. [и др.] // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16. – № 2. – С. 203–209.

Материал поступил в редакцию 16.10.09.

Кулакова Екатерина Сергеевна, аспирантка
Тел. 8-918-892-63-83

E-mail: kes_9@mail.ru

Дровозова Татьяна Ильинична, кандидат технических наук, доцент

Тел. 8-863-523-22-13