

# ПРИМЕНЕНИЕ пероксидных соединений ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ для обеззараживания ВОДЫ И УЛУЧШЕНИЯ гидрохимических характеристик ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМОВ

**На примере пероксида кальция показана принципиальная возможность применения для обеззараживания воды твёрдых пероксидных соединений щелочно-земельных металлов. Установлено, что использование пероксида кальция также позволяет существенно улучшить ряд гидрохимических характеристик открытых водоемов, что представляет интерес, в первую очередь, для организации рыбохозяйственного комплекса.**

## Введение

**Т**екущая экологическая ситуация во всем мире свидетельствует о резком ухудшении состояния источников пресной воды [1]. Наряду с химическими загрязнителями в водоемах присутствуют патогенные и условно патогенные микроорганизмы, весьма опасные для здоровья человека. Учитывая, что обеспечение доступа населения к безопасной питьевой воде является одним из приоритетных направлений деятельности многих международных организаций (ВОЗ, ЮНЕСКО, ООН и др.), все больше внимания сегодня уделяется поиску новых методов обеззараживания.

В современных процессах водоподготовки наиболее распространенным методом обеззараживания является инаktivация микрофлоры с использованием химических дезинфектантов. Для этих целей применяется широкий спектр различных веществ (табл. 1), при обработке воды которыми часто имеет место образование побочных токсичных продуктов [2, 3]. Таким образом, поиск экологически безопасных дезинфектантов является актуальной научной проблемой.

**И.О. Мельников\***,  
кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Т.А. Трипольская**,  
кандидат химических наук, заведующая сектором окислителей, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



Пероксид водорода используется в современном процессе водоподготовки для обеззараживания питьевой воды в комбинации с ультрафиолетовым излучением [4, 5]. Разложение пероксида водорода сопровождается образованием активных радикалов, однако конечные продукты цепной реакции являются экологически безопасными [6]. Перечисленные свойства пероксида водорода позволяют одновременно использовать его как для обеззараживания, так и для очистки воды от различных органических и неорганических соединений природного и антропогенного происхождения.[7, 8] Следует отметить, что механизм воздействия пероксида водорода на бактериальную клетку до конца не изучен. В ряде работ указывается, что механизм антибактериального действия

\* Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

пероксида водорода связан с образованием в его растворах супероксидных и гидроксильных радикалов, содержащих активный кислород [7, 9], которые способны окислять все классы биологических макромолекул, включая липиды, белки и нуклеиновые кислоты [5].

По сравнению с растворами твердые источники пероксида водорода обладают лучшими потребительскими характеристиками (стабильность, возможность создания необходимых концентраций  $H_2O_2$ , простота использования, хранения и транспортировки). Кроме того, обеспечивая пролонгированное выделение пероксида водорода в раствор [6], они насыщают воду растворенным кислородом, содержание которого является важной гидрохимической характеристикой открытых водоемов.

В рамках данной работы было проведено исследование возможности применения пероксида кальция для обеззараживания воды, а также для улучшения гидрохимических характеристик открытых водоемов (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал, общее микробное число).

**С.А. Родионова,**  
студент VI курса,  
Московская  
государственная  
академия тонкой  
химической  
технологии  
им. М.В. Ломоносова

**А.В. Артемов,**  
доктор химических  
наук, профессор,  
Московский  
государственный  
университет дизайна  
и технологий

содержания кислорода использовали термометр «КиТ-2Э-3» (Россия). Значения pH фиксировали на pH-метре (pH-150), окислительно-восстановительный потенциал Eh измеряли с помощью ионметра «Эксперт-001». Эффективность удаления микроорганизмов контролировали методом глубинного посева и с последующей инкубацией в течение 24 ч при 37 °С на средах МПА и Эндо.

*Методика оценки обеззараживающей способности пероксида кальция в статическом режиме.* 1,0 г гранулированного пероксида кальция помещали в стерильные конические колбы, добавляли по 100 см<sup>3</sup> модельного раствора микроорганизмов и перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 240 об/мин в течение 180 мин. Пробы для проведения химического и микробиологического анализа отбирались через каждые 30 мин. На стадии микробиологического анализа к отбираемым пробам обеззараженной воды добавляли избыток 0,1 М раствора тиосульфата натрия. Микробиологический анализ осуществляли методом глубинного посева подготовленных проб в чашки Петри и инкубацией в течение 24 ч при 37 °С с последующим контролем выросших на чашках колоний.

## Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовали гранулированный пероксид кальция состава:  $CaO_2$  – 50-55 %, или 24-26 %  $H_2O_2$ ; 50-45 % – гидроксид и карбонат кальция. Содержание пероксида водорода в тестируемых растворах определяли перманганатометрически. Для контроля

**Таблица 1**

Бактерицидные характеристики наиболее распространенных химических дезинфектантов

Дезинфектант	Эффективная бактерицидная концентрация		Продолжительность процесса обеззараживания, мин
	мг/л	моль/л	
Галогены и их соединения			
Хлор	> 4,0	> 6,0·10 <sup>-5</sup>	> 30
Гипохлорит натрия	~ 1,0–3,0	2,0÷6,0·10 <sup>-5</sup>	> 30
Катионы тяжелых металлов			
Серебро	0,05	5·10 <sup>-7</sup>	> 180
Серебро	0,2	2·10 <sup>-6</sup>	~ 30
Медь	~ 1	3·10 <sup>-5</sup>	> 60
Другие неорганические соединения (окислители)			
Озон	0,5	1·10 <sup>-5</sup>	> 2
Пероксид водорода	~ 10	3·10 <sup>-4</sup>	> 15
Перманганат калия	~ 100	7·10 <sup>-4</sup>	> 60

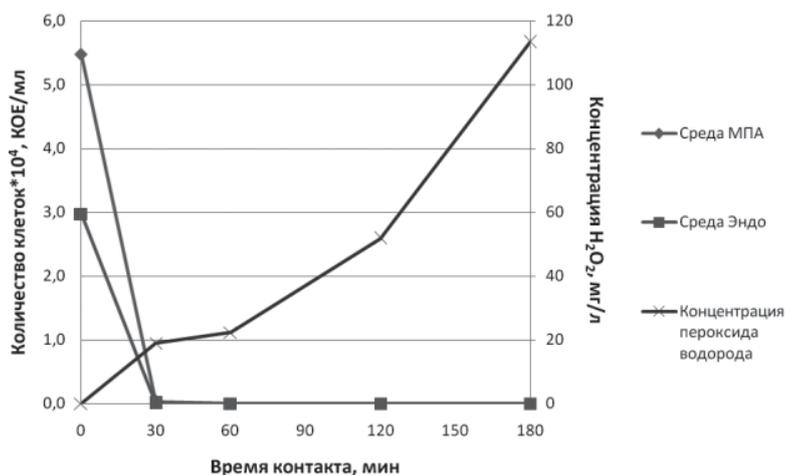
## Результаты и их обсуждение

**И**сследование эффективности обеззараживания воды пероксидом кальция

Применение пероксида водорода в качестве дезинфектанта в практике водоподготовки сдерживается тем, что для достижения быстрого и эффективного обеззараживания необходимо генерировать и поддерживать высокую концентрацию этого реагента в растворе. Ранее проведенные исследования показали, что существует возможность создать и поддерживать необходимые концентрации пероксида водорода в обеззараживаемых растворах в течение длительного времени путем использования в качестве генератора  $H_2O_2$  пероксида кальция [6]. В рамках настоящего исследования были изучены обеззараживающие свойства пероксида кальция, в том числе определено время контакта, необходимое для достижения полного обеззараживания.

На *рис. 1* представлена зависимость выживаемости микроорганизмов от времени контакта модельного раствора с пероксидом кальция и динамика изменения концентрации пероксида водорода в растворе в процессе эксперимента.

Из *рис. 1* следует, что в течение 180 мин в результате гидролиза пероксида кальция



**Рис. 1.** Динамика изменения концентрации пероксида водорода и количества микроорганизмов в растворе при времени контакта 180 мин.

количество выделяющегося в раствор пероксида водорода достигает 116,2 мг/л. Заметное снижение числа микроорганизмов (на 2 порядка) происходит уже после 30 мин взаимодействия пероксида кальция с обрабатываемым раствором, при этом рост колоний на селективной среде Эндо не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что пероксид водорода обладает более ярко выраженным обеззараживающим действием к бактериям группы кишечной палочки.

Для более детального изучения обеззараживающего действия пероксида кальция были проведены эксперименты, в которых время его контакта с модельным раствором составляло 60 мин, а пробы для анализа отбирались каждые 15 мин. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Следует отметить, что снижение числа жизнеспособных клеток в 4-5 раз происходит уже через 15 минут контакта пероксида кальция с модельным раствором микроорганизмов, когда концентрация пероксида водорода в растворе составляет в среднем 13,5÷14,5 мг/л. Значение pH раствора при этом лежит в диапазоне 8,7÷9,0. По истечении 30 мин количество клеток, обнаруживаемых на неселективной среде МПА, составляет 60 КОЕ/мл, на селективной среде Эндо рост колоний отсутствует.

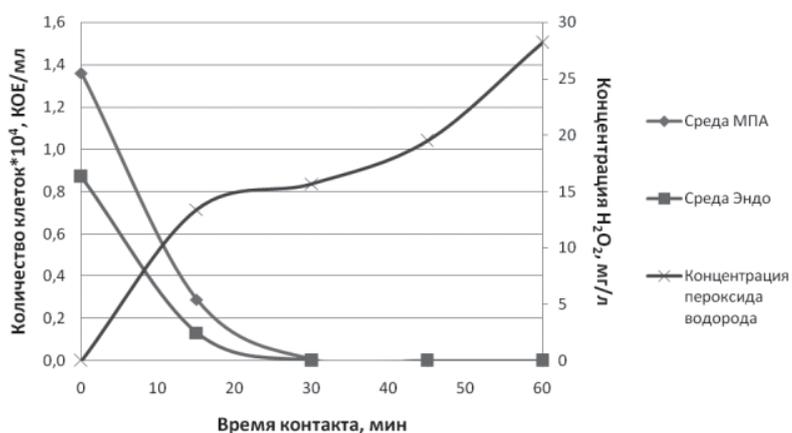
Полученные результаты показали, что видимый обеззараживающий эффект при использовании пероксида кальция достигается после 15 мин его взаимодействия с обрабатываемым раствором, через 30 мин имеет место полное удаление из раствора бактерий *E. coli*, а через 45 мин эффективность обеззараживания составляет 100 %. Исходя из того, что концентрации пероксида водорода в растворе, при которых достигается полное

обеззараживание, сравнительно невысоки, можно предположить, что дезинфицирующий эффект исследуемого материала обусловлен не только присутствием пероксида водорода, но и, возможно, возрастанием величины pH раствора в результате гидролиза пероксида кальция.

*Исследование изменений гидрохимических характеристик воды (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал) при введении пероксида кальция*

Следующим направлением проведенных исследований было изучение влияния пероксида кальция на гидрохимические характеристики (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал) воды и обсуждение полученных результатов с точки зрения их приемлемости для рыбного хозяйства.

В настоящее время одним из основных мероприятий, проводимых для улучшения среды обитания рыб и повышения рыбопродуктивности прудов, является известкование [10]. Внесение негашеной (CaO) или гашеной (Ca(OH)<sub>2</sub>) извести позволяет не только улучшить гидрохимические характеристики пруда, но и бороться с некоторыми инфекционными и инвазионными болезнями рыб. Следует отметить, что при использовании для этих целей пероксида кальция к обычному эффекту известкования добавляется эффект введения в воду кислорода. Однако при этом необходимо определение оптимального количества пероксида кальция, требуемого для достижения баланса, удовлетворяющего существующим в рыбном хозяйстве нормативам (содержание растворенного кислорода не менее 10 мг/л, pH < 9,0). Кроме того, необходимо учитывать



**Рис. 2.** Динамика изменения концентрации пероксида водорода и количества микроорганизмов в растворе при времени контакта 60 мин.



еще один важный показатель воды – окислительно-восстановительный потенциал ( $E_h$ ), связывающий величину рН и содержание  $O_2$  соотношением (1):

$$20,8 + \frac{1}{4} \lg(PO_2) - pH = E_h \cdot 10^4 / (1,98 T) \quad (1)$$

Как известно,  $E_h$  является одним из основных параметров контроля качества воды открытых водоемов. В зависимости от его значения характер воды бывает:

- ♦ окислительный – при значении  $E_h$  более (+) 150 мВ;

- ♦ переходный окислительно-восстановительный – при значении  $E_h$  от 0 до (+) 100 мВ;

- ♦ восстановительный – при значении  $E_h < 0$ .

Для оценки необходимого количества пероксида кальция в воде для достижения содержания растворенного кислорода не менее 10 мг/л при рН < 9,0, использовали водопроводную воду с исходной концентрацией растворенного кислорода 7,5 мг/л, рН 7,7,  $T = 12^\circ C$ . Указанные параметры водопроводной воды оставались неизменными на протяжении всего эксперимента. Было установлено, что при содержании пероксида кальция в пределах 0,005÷0,007 % масс значение рН раствора колебалось в пределах 8,1÷8,7, значение  $E_h$  увеличилось с 190 до 240 мВ, а концентрация растворенного кислорода достигла 10,0 мг/л и сохранялась в течение нескольких суток. В течение эксперимента было отмечено незначительное снижение величины рН вследствие образования карбоната кальция, обладающего меньшей растворимостью, чем гидроксид.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении окислительной способности воды. Введение пероксида кальция увеличивает величину  $E_h$  раствора на 13-23 %. Зафиксированный уровень  $E_h$ , равный 225–245 мВ, сохраняется в течение 72 ч. Это говорит о том, что введение даже небольшого количества пероксида кальция в воду позво-

#### Ключевые слова:

обеззараживание  
воды,  
пероксид кальция,  
пероксид водорода,  
растворенный  
кислород

ляет создать благоприятные условия для активизации процессов аэробного окисления и самоочищения водоемов.

На основании проведенных исследований можно заключить, что пероксид кальция является эффективной многоцелевой добавкой, позволяющей в короткое время улучшить качество воды открытых водоемов по таким показателям, как окислительно-восстановительный потенциал и содержание растворенного кислорода. Кроме того, учитывая показанную в предыдущем разделе обеззараживающую способность пероксида кальция, его присутствие будет также благотворно влиять на санитарные показатели такие, как общее микробное число. По результатам предварительных экспериментов отмечен значительный бактерицидный эффект  $CaO_2$ , использование которого в небольших концентрациях снижало общее микробное число более чем в 4 раза по сравнению с исходной водой и более чем в 2 раза по сравнению с водой с добавками извести.

Таким образом, пероксид кальция может быть полезным как в промышленном прудовом, так и в приусадебном рыбоводстве. Показания к использованию пероксида кальция возникают при избыточном содержании органических веществ в водоеме, «цветении» воды, дефиците растворенного кислорода, а также при вероятности появления сероводорода, сульфидов, оксидов железа в воде, что непосредственно угрожает жизни рыб.

#### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пероксиды щелочноземельных металлов, в частности пероксид кальция, принципиально могут быть использованы как для обеззараживания воды, так и для улучшения гидрохимических характеристик (количество растворенного кислорода, окислительно-восстановительный потенциал) открытых водоемов. Учитывая, что конечными продуктами гидролиза пероксида кальция являются гидроксид кальция, молекулярный кислород и вода, использование этого материала является экологически безопасным, что делает этот материал особенно привлекательным для использования в современных процессах водоподготовки.

#### Литература

1. Фридман Р.К. Гигиеническое обоснование и оценка эффективности применения УФ-излучения в комплексной технологии обез-

зараживания питьевой воды // Автореф. дис. канд. мед. наук. Санкт-Петербург, 2005. 24 с.

2. Hu J.Y. Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination / Hu J.Y., Wang Z.S., Ng W.J., Ong S.L. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 1999. V. 59: P. 81-93.

3. Richardson S.D. Identification of new drinking water disinfection byproducts from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine / Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Schenck K.M., Lykins B.W., Ravacha C., Glezer V. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000. V. 123. P. 95-102.

4. Ufuk Alkan. Efficiency of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for the disinfection of humic surface waters / Ufuk Alkan, Arzu Teksoy, Ahu Ateply // *J. Environ. Science and Health*. 2007. Part A. V. 42. P. 497-502.

5. Гутенёв В.В. Ресурсосберегающие аспекты обеззараживания питьевой воды на основе интенсификации бактерицидного действия пероксида водорода и ультрафиолета / В.В. Гутенёв, А.И. Ажгиревич, А.В. Павлов, Е.Н.

Гутенева // *Экологические системы и приборы*. 2002. № 10, С. 40-43.

6. Мельников И.О. Использование пероксида кальция для обогащения водных растворов активным кислородом в пролонгированном режиме / И.О. Мельников, Т.А. Трипольская, Н.С. Бусыгина // *Вода: химия и экология*. 2011. № 6. С. 82-85.

7. Гутенев В.В. Бактерицидные технологии повышения экологической безопасности систем питьевого водоснабжения // Дис. докт. техн. наук. Нижний Новгород, 2004. ?? с.

8. Чеснокова С.М. Очистка воды питьевого назначения с применением пероксида водорода / С.М. Чеснокова, Н.В. Селиванова // *Физика и радиоэлектроника в медицине и биотехнологии*. 1996. Ч. 2. С. 219-223.

9. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды (обзор) // *Гигиена и санитария*. 2001. № 2. С. 13

10. Мартышев Ф.Г. Прудовое рыбоводство. – М.: Агропромиздат, 1973. 428 с.



I.O. Melnikov, T.A. Tripolskaya, S.A. Rodionova, A.V. Artemov

## EARTH METAL PEROXIDES FOR WATER DISINFECTION AND SURFACE WATER HYDROCHEMICAL CHARACTERISTIC IMPROVEMENT

Solid earth metal peroxides (calcium peroxide was taken as an example) have been shown to be perspective as water disinfectants. Calcium peroxide application lead to significant

improvement of hydrochemical characteristics of surface waters, the latter is of a big importance for fishing industry.

**Key words:** water disinfection, calcium peroxide, hydrogen peroxide, dissolved oxygen