

Читать
онлайн
Read
online

Алексеева А.В., Савостикова О.Н.

Вопросы использования современных органических реагентов в практике питьевого водоснабжения (обзор литературы)

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью»
Федерального медико-биологического агентства, 119121, Москва, Россия

Статья содержит обзор литературы, посвящённой безопасному использованию современных органических реагентов в практике питьевого водоснабжения. При проведении поиска литературы использовали следующие базы данных: Pubmed, Scopus, Web of Science, MedLine, Global Health, RИИИ, а также метод поиска на основе ключевых слов и цитирования.

Цель обзора определялась актуальностью задачи удаления антропогенных и вызванных антропогенной нагрузкой загрязняющих веществ при очистке природных вод. Несмотря на большое число разработанных технологий и различных реагентов, эта задача не до конца решена. Технологии очистки воды совершенствуются, их эффективность в немалой степени зависит от интенсификации реагентной обработки. Помимо общепринятых лабораторных исследований реагентов, используемых при водоочистке, необходимо проведение производственных испытаний для уточнения параметров риска для здоровья и токсичности образующихся в процессе водоподготовки продуктов трансформации, а также для изучения эффективности и безопасности суммы реагентов, совместно поступающих в технологический процесс водоподготовки. Гигиеническая оценка реагентов должна учитывать реальные условия их использования в практике питьевого водоснабжения, включая дальнейшие стадии водоподготовки. Это касается оценки возможной деструкции полимеров при получении композитных реагентов, оценки модифицирующих добавок, входящих в их состав, трансформации полимеров в воде в процессе хлорирования, хлораминирования, озонирования, под влиянием ультрафиолетового облучения и корректировки набора обязательных контролируемых показателей. Для проведения этих исследований лаборатории должны обладать общедоступными методами анализа, позволяющими точно определить наличие мономеров, полимеров, а также различных добавок и продуктов трансформации в концентрациях, реально присутствующих в питьевой воде.

Ключевые слова: водоснабжение; реагенты для питьевого водоснабжения; синтетические полиэлектролиты; коагулянты; флокулянты; обзор

Для цитирования: Алексеева А.В., Савостикова О.Н. Вопросы использования современных органических реагентов в практике питьевого водоснабжения (обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 2023; 102(10): 1029–1034. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2023-102-10-1029-1034> <https://elibrary.ru/ciycock>

Для корреспонденции: Алексеева Анна Венидиктовна, канд. мед. наук, начальник отд. гигиены ФГБУ «ЦСП» ФМБА России. E-mail: AAlekseeva@cspmz.ru

Участие авторов: Алексеева А.В. – концепция и дизайн исследования, написание текста, сбор материала и обработка данных, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Савостикова О.Н. – концепция и дизайн исследования, написание текста, сбор материала и обработка данных, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследования проводились в рамках государственного задания по теме «Мониторинг» в ФГБУ «ЦСП» ФМБА России.

Поступила: 28.08.2023 / Принята к печати: 26.09.2023 / Опубликовано: 20.11.2023

Anna V. Alekseeva, Olga N. Savostikova

Issues of using modern organic reagents in the practice of drinking water supply (literature review)

Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks of the FMBA, Moscow, 119121, Russian Federation

The article contains a literature review devoted to the safe use of modern organic reagents in drinking water supply practice. When conducting a literature search, the following databases were used as follows: Pubmed, Scopus, Web of Science, MedLine, Global Health, RSCI, as well as a search method based on keywords and citations. The purpose of the review is that despite the large number of developed technologies and various reagents, the problem of removing anthropogenic and anthropogenic pollutants from natural water purification cannot be considered to be solved. Water purification technologies are being improved; their effectiveness largely depends on the intensification of reagent treatment.

In addition to generally accepted laboratory studies of the reagents used in water treatment, it is necessary to conduct production tests to clarify the parameters of the health risk and toxicity of the transformation products formed during the water treatment process, as well as to study the effectiveness and safety of a set of reagents that together enter the water treatment process. The hygienic assessment of reagents should take into account the actual conditions of their use in drinking water supply practice, including further stages of water treatment. This concerns the assessment of the possible destruction of polymers during the production of composite reagents, the assessment of modifying additives included in their composition, the transformation of polymers in water during chlorination, chloramination, ozonation, under the influence of ultraviolet irradiation, and adjustment of a set of mandatory controlled indicators. To conduct these studies, laboratories must have publicly available analytical methods that allow accurately determining the presence of monomers, polymers, as well as various additives and transformation products in concentrations actually present in drinking water.

Keywords: water supply; reagents for drinking water supply; synthetic polyelectrolytes; coagulants; flocculants; review

For citation: Alekseeva A.V., Savostikova O.N. Issues of using modern organic reagents in the practice of drinking water supply (literature review). *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2023; 102(10): 1029–1034. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2023-102-10-1029-1034> <https://elibrary.ru/ciycock> (In Russ.)

For correspondence: Anna V. Alekseeva, MD, PhD, Head of the Hygiene Department of the Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia, Moscow, 119121, Russian Federation. E-mail: AAlekseeva@cspmz.ru

Information about authors: Alekseeva A.V., <https://orcid.org/0000-0002-0422-8382> Savostikova O.N., <https://orcid.org/0000-0002-7032-1366>

Contribution: Alekseeva A.V. – the concept and design of the study, writing the text, collecting material and processing data, editing; Savostikova O.N. – concept and design of the study, writing the text, collecting material and processing data, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: August 28, 2023 / Accepted: September 26, 2023 / Published: November 20, 2023

Совершенствование аналитических методов лабораторного исследования позволяет выявлять всё больше антропогенных соединений в питьевой воде и водоисточниках. Полное отсутствие в очищенной питьевой воде каких-либо следов загрязняющих веществ невозможно, и современные аналитические методы позволяют обнаруживать очень низкие их концентрации. Для большинства обнаруживаемых соединений отсутствуют данные о токсичности и не определены предельно допустимые концентрации, реальное содержание в уже прошедшей очистку питьевой воде обыкновенно не оказывает неблагоприятного воздействия на здоровье, однако их присутствие нежелательно из-за возможного потенцирования действия отдельных соединений в смеси веществ. Это определяет актуальность разработки эффективных методов очистки воды водоисточников питьевого водоснабжения для достаточного удаления антропогенных и вызванных антропогенной нагрузкой загрязняющих веществ и необходимость подбора реагентов, остаточные количества которых обладают наименьшим риском влияния на здоровье населения.

Несмотря на большое число разработанных технологий и различных реагентов [1–7], задачу удаления антропогенных и вызванных антропогенной нагрузкой загрязняющих веществ при очистке природных вод нельзя считать решённой. Технологии очистки воды совершенствуются, их эффективность в немалой степени зависит от интенсификации реагентной обработки. В настоящее время технологии очистки воды в основном включают коагуляцию (флокуляцию) [8], адсорбцию [9], ионный обмен [10], усиленное окисление [11], биологическую очистку [12] и мембранную фильтрацию [13].

Одной из основных проблем в технологии водообработки является подбор наиболее подходящих видов реагентов для каждого конкретного водоисточника, определение условий их применения и оптимальных доз. Информация о реагентной обработке воды поверхностных источников питьевого водоснабжения приведена в работах, опубликованных в последние годы [14–16]. Для определения оптимальных доз использования реагентов в конкретных условиях всегда требуются лабораторные эксперименты. Не существует характеристики, вещества или свойства природных вод, которые можно было бы измерить и затем использовать в качестве индикатора требуемого количества вносимых соединений.

Коагуляция нацелена на укрупнение коллоидных частиц и формирование микрохлопьев, легко образующихся в водной суспензии. Происходит это за счёт нейтрализации отрицательного заряда, что позволяет агрегатам собираться в рыхлую массу. Органические коагулянты характеризуются экономичностью, обеспечивают стабильное хлопьеобразование, не влияют на параметры pH, совместимы с хлорсодержащими средствами, позволяют снизить массу растворённых металлов. В качестве органических коагулянтов (катионных полимеров) используют соединения нескольких классов. Они различаются по масштабу укрупнения осадка и скорости протекания реакций. Различают два основных семейства синтетических органических коагулянтов: эпихлоргидрин диметиламин (эпидМА) и полидиметилдиаллил-аммоний хлорид (полиДАДМАХ). Существуют и другие варианты, например, полиамины эпидМА и полиэтиленамины, используемые при осветлении промышленных сточных вод.

ПолиДАДМАХ представляет собой высокомолекулярное соединение линейно-циклической структуры гомополимер диметилдиаллил-аммония хлорида, продуктами синтеза которого являются аллилхлорид и диметиламин. Это сильный катионный полиэлектролит в виде порошка или жидкости, полностью растворимый в воде, широко используемый для очистки поверхностных вод и промышленных сточных вод, а также для сгущения и обезвоживания осадка. Он может улучшать прозрачность воды при относительно низкой дозе. Обладает хорошей активностью, ускоря-

ющей скорость седиментации. Он подходит для широкого диапазона pH (4,0–10,0). Этот реагент также используется для удаления *Chlorella vulgaris* при цветении воды [17, 18]. В готовом продукте могут определяться мономеры, в частности хлорид диаллилдиметиламмония.

Эпихлоргидрин диметиламин – водорастворимый полиэлектролит катионного типа, может применяться в составе композитного реагента. Удельный катионный заряд и связывающая способность поли(эпидМА) определяется действием четвертичного амина и выделяется среди других полиэлектролитов тем, что катионный заряд располагается на главной молекулярной цепи, что создаёт коагулирующее действие даже в сильно загрязнённых водах. Реагент применяется для водоподготовки питьевой воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения, не трансформируется при хлорировании, сочетается с неорганическими коагулянтами, но в основном применяется при очистке сточных вод [19, 20]. В готовом продукте могут находиться соединения, используемые при синтезе полимера или образующиеся в результате гидролиза. Наиболее токсичными из них являются эпихлоргидрин, 1,3-дихлорпропанол, 2,3-дихлорпропанол, диметиламин и глицидол.

В качестве одной из технологий очистки воды для разделения коллоидной суспензии на твёрдую и жидкую фазы применяется флокуляция. Флокулянт может агрегировать коллоидные вещества и твёрдые частицы, взвешенные в жидкости, с образованием более крупных хлопьев, а затем способствовать осаждению этих частиц из стабильной суспензии. С помощью флокуляции эффективно борются с различными типами загрязнения воды, такими как мутность, красители, ионы тяжёлых металлов, водоросли. Применение флокулянтов приводит к существенному уменьшению объёмов осадка, а в комбинации с современными методами его отделения возможно получить осадки, обезвоженные без предварительного сгущения. Поэтому флокуляция считается очень экономичным и эффективным методом очистки воды.

Характеристики флокулянтов, лежащих в основе флокуляции, напрямую определяют эффективность очистки воды [21]. По химическому составу флокулянты можно разделить на неорганические (минеральные) и органические. Неорганические флокулянты, такие как активированный кремнезём, имеют низкую стоимость, но сильно зависят от температуры, pH и других условий. Кроме того, для флокуляции на основе неорганических соединений требуется большая дозировка, и они подходят для очистки не всех типов вод. Также может повыситься концентрация металлов в очищенной воде, что является угрозой для здоровья населения. Органические флокулянты могут быть синтетическими либо на основе биополимеров. Синтетические органические флокулянты эффективны при низких дозировках, но несут риск затруднённой биоразлагаемости и синтезируются из небезопасных химических соединений [22]. В настоящее время широко используются водорастворимые высокомолекулярные соединения, среди которых наиболее распространёнными и многоцелевыми являются полиакриламидные флокулянты.

Синтетические органические флокулянты представляют собой макромолекулы с очень большой длиной цепочки, их получают с помощью реакции полимеризации из мономеров, часть из которых несёт электрический заряд. Полимеризация позволила создавать флокулы гораздо больших размеров и с повышенной прочностью по отношению к механическим воздействиям. Синтетические флокулянты характеризуются значительной молярной массой, что обеспечивает более высокое качество флокуляции, чем при применении природных полимеров. При диссоциации флокулянтов формируют один сложный высокомолекулярный поливалентный ион и большое количество простых мало-валентных ионов. К достоинствам таких флокулянтов относят высокую эффективность при малых дозах, отсутствие влия-

ния на минерализацию воды, решение задачи обезвоживания осадков сточных вод, особенно активного ила.

Исторически считалось, что полимеры не вызывают особых опасений из-за их высокой молекулярной массы. Высказывалось предположение, что они не нанесут вреда организмам из-за неспособности проникать через биологические клеточные мембраны. Токсичность флокулянтов в значительной степени определяется содержанием в них опасных примесей и степенью однородности состава по молекулярно-массовому распределению [23]. В настоящее время существуют определённые противоречия в методологии и подходах к оценке миграции химических веществ из полимеров в питьевую воду [24]. С учётом постоянно расширяющегося использования реагентов необходимы доработка и стандартизация методологии их оценки. Так все флокулянты (коагулянты) относятся к 4-му классу опасности, при однократном введении лабораторным животным смертельный эффект не наблюдался ни при одной из исследуемых доз. Чем выше молекулярная масса полимера, тем менее он токсичен. При увеличении заряда увеличивается биологическая активность синтетических полиэлектролитов, катионные реагенты оказывают более выраженное действие на организм по сравнению с анионными. Для подготовки питьевой воды специально производятся флокулянты высокого качества с пониженным содержанием мономеров в готовом продукте. В частности, количество акриламида в полимерных флокулянтах на его основе не должно превышать 0,025 масс.%. В результате применения таких флокулянтов остаточное содержание акриламида в очищенной питьевой воде должно быть не выше 0,0001 мг/л [23]. Несмотря на многочисленные преимущества синтетических флокулянтов (коагулянтов), такие вопросы, как возобновляемость, устойчивость, биосовместимость и экономическая эффективность, сместили внимание в сторону природных гомологов.

Флокулянты на основе биополимеров относятся к длинноцепочечным молекулам, продуцируемым клетками живых организмов, и материалам, полученным из этих длинноцепочечных молекул, или биомономерам. Флокулянты на основе биополимеров обладают такими плюсами, как большие природные запасы, безопасность и экологичность производства, простота модификации и переработки, высокая безопасность материала (низкая токсичность, нетоксичность), быстрое естественное разложение, низкие требования к дозировке, широкий диапазон значений pH, хорошая эффективность флокуляции [25, 26]. Поскольку флокулянты на основе биополимеров не несут больших рисков для здоровья населения при очистке воды, их разработка и производственные исследования в этом направлении в последние годы находятся в центре внимания учёных [27, 28].

В настоящее время среди разнообразных исходных материалов, используемых в исследованиях флокулянтов на основе биополимеров, обычно используются хитозан, крахмал, целлюлоза и лигнин.

Хитозан – это разновидность поликатионного полисахарида с низкой стоимостью и широкими возможностями его получения [29]. Он быстро разлагается в природе, обладает иммуностимулирующей и антибактериальной активностью [30]. Хитозан можно получить частичным деацелированием хитина. Этот процесс получения хитозана требует высокотемпературного химического гидролиза в концентрированном щелочном растворе [31]. Некоторые свойства (механические и структурные свойства, растворимость и способность к гелеобразованию) хитозана можно изменить путём включения в новые сополимеры [32]. Таким образом, хитозан является своего рода хорошим базовым материалом для флокулянтов на основе биополимеров.

Крахмал – полимер, состоящий из звеньев α -D-глюкозы [33, 34], представляет собой разновидность водорастворимого гликана с сильной регенерацией. Природными источниками крахмала являются картофель, кукуруза, манго,

зелёные водоросли, клубни, корневища некоторых растений и т. д. К распространённым методам извлечения крахмала относятся процесс мокрого помола и щелочной метод извлечения из зерновых культур – крупнейшего источника крахмала [35]. Крахмал имеет такие преимущества, как низкая цена и лёгкая доступность из-за его изобилия, и разработка его в качестве флокулянта на основе биополимера началась очень давно.

Целлюлоза является самым распространённым биополимером в мире. Её структура состоит из повторяющихся ковалентно связанных единиц β -D-ангидроглюкопиранозы [36]. Из-за достаточного большого количества сырьевых источников цена на целлюлозу невысока. Существует также наноцеллюлоза, обладающая высокой удельной поверхностью, высокой прочностью на растяжение, высокой реакционной способностью и низкой плотностью [37, 38]. Поэтому в некоторых исследованиях в качестве флокулянтов использовали наноцеллюлозу. Так, катионные нанотрубки целлюлозы могут флокулировать глинистую суспензию в широком диапазоне дозировок (7,5–75 мг/г) [39]. Авторы уверены, что появление флокулянтов на основе целлюлозы расширит границы устойчивых зелёных технологий.

Лигнин – биополимер со вторым по величине природным запасом в мире [40], имеет множество функциональных групп, таких как карбонильная, карбоксильная, фенольная гидроксильная, спиртовая гидроксильная, ароматическая, метокси- и сопряжённая двойная связь [41]. Источниками лигнина являются пальмовое масло, кукурузная солома, жмых сахарного тростника и др. В настоящее время наиболее часто используемый метод извлечения целлюлозы из сырой биомассы заключается в разложении лигнина на растворимые сегменты, растворении и последующем отделении лигнина от фильтра [42]. Лигнин также может быть преобразован в ряд производных материалов с ионными жидкостями в качестве растворителей и добавок [43]. Кроме того, лигнина много в шламе бумажного фабрик. Использование шлама бумажной фабрики, своего рода отходов, для приготовления материалов для очистки воды будет иметь большое значение для решения экологических задач [44].

Для дальнейшего улучшения характеристик флокулянтов на основе биополимеров или для достижения многофункциональности флокулянтов (например, стерилизации, ингибирования образования отложений) исследователи хотели бы модифицировать различные функциональные группы биополимеров. В последние годы проведено множество исследований по модификации и применению флокулянтов на основе таких биополимеров, как хитозан, крахмал, целлюлоза, лигнин. Путём модификации различных типов реакций биополимеры могут приобретать различные структурные характеристики (функциональные группы, молекулярная масса, плотность заряда и т. д.). Молекулярная структура влияет на эффективность флокуляции. Таким образом, выбор методов модификации является ключом к получению необходимых свойств биополимеров [45].

В настоящее время на территории Российской Федерации, Республики Казахстан и Республики Беларусь действует Решение Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299 «О применении санитарных мер в Евразийском экономическом союзе», в котором утверждён Единый перечень продукции и товаров, подлежащих государственному санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) на таможенной границе и таможенной территории Евразийского экономического союза. Разделом II данного перечня определён перечень товаров и продукции, подлежащих государственной регистрации, в том числе материалов, оборудования, устройств и других технических средств водоподготовки, предназначенных для использования в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Разделом 3 главы II устанавливаются требования к материалам, реагентам, оборудованию, используемым для водоочистки

и водоподготовки. Эти требования распространяются и на реагенты, добавляемые в воду, — коагулянты, полиэлектролиты. К применению для водоподготовки питьевой воды разрешены только вещества 3-го и 4-го классов опасности (кроме средств для дезинфекции воды). Перечень контролируемых показателей установлен Приложением 3.1 к разделу 3 главы II Единых требований, согласно которому оценка синтетических полиэлектролитов проводится не только по органолептическим показателям, рН и перманганатной окисляемости воды, обработанной реагентом, но и по остаточным концентрациям в полимере мономеров и соединений, которые используются при его синтезе (нормативы установлены в отношении полиакриламидов, полиаминов, полиДАДМАХ).

Одной из существенных проблем является отсутствие доступных методов анализа, позволяющих достоверно определить наличие полимеров и мономеров в концентрациях, присутствующих в питьевой воде после внесения синтетических реагентов в оптимальных дозах. На данный момент (2022–2023 гг.) в России нет ни одной аккредитованной в системе Росаккредитации лаборатории, которая может определять ДАДМАХ (диаллилдиметиламмоний хлорид) в питьевой воде [46]. Методы определения акриламида с достаточной чувствительностью стали доступны только с 2014–2017 гг. В Белоруссии разработан метод на основе газожидкостной хроматографии с чувствительностью в диапазоне 0,05–1 мкг/дм³ [47]. В 2017 г. в России был разработан метод определения акриламида в воде методом ВЭЖХ/МС с достаточной чувствительностью на уровне 15 нг/л (15% от значения ПДК) [48]. Ранее разработанные методы не обладали достаточной чувствительностью для точной оценки реального содержания акриламида в питьевой воде, хотя это вещество относится к первому классу опасности, обладает мутагенным, канцерогенным и генотоксическим действием, а предельно допустимая концентрация (ПДК) в питьевой воде составляет 0,1 мкг/л.

Наряду с обеспокоенностью ПДК в воде основного действующего вещества при оценке безопасности реагентов должно учитываться их загрязнение примесями и возможное образование новых веществ в результате трансформации реагентов в процессе водоподготовки.

Согласно «Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)», возможные примеси и модификаторы в синтетических флокулянтах не определяют, в то же время в Японии и Швейцарии синтетические реагенты запрещены к применению для подготовки питьевой воды вследствие неисключённого вредного воздействия их примесей на здоровье человека, а во Франции и Германии строго ограничено применение этих соединений [49].

Процессы трансформации также не учитывают при оценке реагентов, несмотря на исследования [50–54], доказывающие, что в процессе технологического процесса подготовки питьевой воды синтетические реагенты могут выступать в качестве предшественников синтеза нитрозаминов. По данным Международного агентства по изучению рака, нитрозамины обладают мутагенными, тератогенными и гепатотоксичными свойствами. Из-за значительного риска для здоровья населения и возрастающей частоты появления нитрозаминов в питьевой воде в последние годы проведены многочисленные исследования для выявления предшественников нитрозаминов и механизмов их образования. В числе потенциальных предшественников нитрозаминов — синтетические полимеры, которые образуют канцерогенный N-нитрозодиметиламин (НДМА) в воде в процессе хлорирования, хлораминирования и озонирования, а также под влиянием комбинированного действия ультрафиолетового облучения и хлорирования. Большинство результатов на сегодняшний день получено при изучении полиДАДМАХ и эпи-ДМА, в нескольких исследованиях рассматривалось об-

разование нитрозаминов из неионных, анионных и катионных полиакриламидов [50–54].

Для предотвращения образования N-нитрозаминов разработаны подходы к модификации полиДАДМАХ и эпи-ДМА, включающие обработку полимеров йодметаном. Также разрабатываются полимеры, содержащие менее реакционноспособные к хлору четвертичные аммониевые группы с дипропиламино (ДФА) заместителями [55]. Современные реагенты часто представляют собой технологические смеси. Разработка композиционных реагентов, сочетающих в своём составе неорганический коагулянт и органический полиэлектролит, является важным направлением развития средств для химической водоподготовки. Модифицирующие добавки, входящие в состав реагентов, могут приводить к усилению токсического эффекта при комбинированном действии [56].

Необходимо добавить, что во время процесса получения композитных реагентов может возникать высокотемпературная, каталитическая деструкция полимера [57], однако процент распада полимера до исходных мономеров авторы не определяли. В аналогичной работе [56] установлено, что исходные соединения полиДАДМАХ и оксихлорид алюминия не являются инертными по отношению друг к другу и вступают в химическое взаимодействие, в результате которого образуются различные химические соединения с широким диапазоном молекулярных масс.

Заключение

Несмотря на то что реагенты природного происхождения не несут больших рисков для здоровья населения при очистке воды, высокая эффективность синтетических реагентов и отсутствие реальной альтернативы привели к их интенсивному использованию в водоподготовке. Как правило, производители не раскрывают до конца химический состав своих торговых марок. То, что применение синтетических полиэлектролитов может быть сопряжено с дополнительным загрязнением воды химическими веществами, обладающими опасными, в том числе канцерогенными свойствами, известно достаточно давно [23]. Примеси, входящие в состав синтетических полиэлектролитов, такие как побочные и промежуточные продукты их синтеза, и вещества, образованные в результате трансформации реагентов в процессе водоподготовки, могут представлять значительный риск для здоровья населения. Но из-за отсутствия методов анализа, способных определять мономеры и другие соединения с достаточной чувствительностью, контролировать их присутствие в питьевой воде после применения реагентов в оптимальных дозах было невозможно.

Наряду с общепринятыми лабораторными исследованиями с целью минимизации риска для здоровья, изучения эффективности и безопасности композитных реагентов, совместно поступающих в технологический процесс водоподготовки и влияющих на них дальнейшего технологического процесса обработки питьевой воды, необходимо проведение производственных испытаний.

Таким образом, гигиеническая оценка реагентов должна учитывать реальные условия их использования в практике питьевого водоснабжения, в том числе влияние последующих стадий водоподготовки. Это касается оценки возможной деструкции полимеров при получении композитных реагентов, оценки модифицирующих добавок, входящих в их состав, трансформации полимеров в процессе хлорирования, хлораминирования, озонирования воды, под влиянием ультрафиолетового облучения, и корректировки набора обязательных контролируемых показателей. Для проведения таких исследований лаборатории должны пользоваться общедоступными методами анализа, позволяющими точно установить наличие мономеров, полимеров, а также различных добавок и продуктов трансформации в концентрациях, в действительности присутствующих в питьевой воде.

Литература

(п.п. 1, 2, 5–14, 16–23, 26–45, 50–56 см. References)

3. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. *Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод*. М.: Стройиздат; 1984.
4. Запольский А.К., Баран А.А. *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение*. М.: Химия; 1987.
15. Самбурский Г.А., Устинова О.В., Леонтьева С.В. Особенности стандартизации химических реагентов для подготовки питьевой воды (на примере коагулянта полиоксихлорида алюминия). *Водоснабжение и санитарная техника*. 2020; (1): 15–21. <https://doi.org/10.35776/MNP.2020.01.02> <https://elibrary.ru/kophvn>
24. Жолдакова З.И., Синицына О.О., Тульская Е.А. Оценка санитарно-эпидемиологической безопасности флокулянтов, используемых для очистки питьевой воды. *Гигиена и санитария*. 2006; 85(5): 42–4. <https://elibrary.ru/kuzlbr>
25. Алексеева А.В., Савостикова О.Н., Мамонов Р.А. Сравнительный анализ методов оценки возможности применения полимерных матери-
- алов в питьевом водоснабжении, закрепленных в законодательствах России и Германии. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2019; (10–2): 263–7. <https://elibrary.ru/uuyvsgo>
46. Реестр аккредитованных лиц. Available at: <https://pub.fsa.gov.ru/ral>
47. Кремко Л., Саракач О., Докутович А. Определение акриламида в питьевой воде методом газожидкостной хроматографии. *Наука и инновации*. 2014; (9): 67–9. <https://elibrary.ru/tbbkpn>
48. Лопушанская Е.М., Максакова И.Б., Крылов А.И. Определение акриламида в воде методом ВЭЖХ/МС для обеспечения контроля качества питьевой воды. *Вода: химия и экология*. 2017; (10): 62–7. <https://elibrary.ru/yuujbg>
56. Тафеева Е.А., Снигирев С.В., Аксенов Н.Г. Реагенты, используемые в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения: проблемы безопасности. *Вода: химия и экология*. 2019; (7–9): 102–7. <https://elibrary.ru/pdhvfo>

References

1. Ouyang W., Chen T., Shi Y., Tong L., Chen Y., Wang W., et al. Physico-chemical processes. *Water Environ. Res.* 2019; 91(10): 1350–77. <https://doi.org/10.1002/wer.1231>
2. Xue J., Guo B., Gong Z. Physico-chemical processes. *Water Environ. Res.* 2018; 90(10): 1392–438. <https://doi.org/10.2175/106143018X15289915807263>
3. Veytser Yu.I., Mints D.M. *High-Molecular Flocculants in the Processes of Natural and Wastewater Treatment [Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод]*. Moscow: Stroyizdat; 1984. (in Russian)
4. Zapol'skiy A.K., Baran A.A. *Coagulants and Flocculants in Water Purification Processes: Properties. Receiving. Application [Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение]*. Moscow: Khimiya; 1987. (in Russian)
5. Yu X., Tang Y., Pan J., Shen L., Begum A., Gong Z., et al. Physico-chemical processes. *Water Environ. Res.* 2020; 92(10): 1751–69. <https://doi.org/10.1002/wer.1430>
6. Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment. *Int. J. Biol. Macromol.* 2011; 48(1): 106–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.10.004>
7. Chen J., Eraghi Kazzaz A., AlipoorMazandarani N., Hosseinpour Feizi Z., Fatehi P. Production of flocculants, adsorbents, and dispersants from lignin. *Molecules*. 2018; 23(4): 868. <https://doi.org/10.3390/molecules23040868>
8. Rajala K., Grönfors O., Hesampour M., Mikola A. Removal of microplastics from secondary wastewater treatment plant effluent by coagulation/flocculation with iron, aluminum and polyamine-based chemicals. *Water Res.* 2020; 183: 116045. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116045>
9. Zheng C., Zheng H., Wang Y., Sun Y., An Y., Liu H., et al. Modified magnetic chitosan microparticles as novel superior adsorbents with huge “force field” for capturing food dyes. *J. Hazard. Mater.* 2019; 367: 492–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.120>
10. Can İ.B., Bıçak Ö., Özçelik S., Can M., Ekmekçi Z. Sulphate removal from flotation process water using ion-exchange resin column system. *Minerals*. 2020; 10(8): 655. <https://doi.org/10.3390/min10080655>
11. Wang Q., Cao Y., Zeng H., Liang Y., Ma J., Lu X. Ultrasound-enhanced zero-valent copper activation of persulfate for the degradation of bisphenol AF. *Chem. Eng. J.* 2019; 378: 122143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122143>
12. Lin Z., Wang Y., Huang W., Wang J., Chen L., Zhou J., et al. Single-stage denitrifying phosphorus removal biofilter utilizing intracellular carbon source for advanced nutrient removal and phosphorus recovery. *Bioresour. Technol.* 2019; 277: 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.025>
13. Fu W., Zhang W. Microwave-enhanced membrane filtration for water treatment. *J. Memb. Sci.* 2018; 568: 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.064>
14. Salehizadeh H., Yan N., Farnood R. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotech. Adv.* 2018; 36(1): 92–119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
15. Samburskiy G.A., Ustinova O.V., Leont'eva S.V. Specific features of standardization of chemicals for the preparation of drinking water (through the example of polyaluminium chloride coagulant). *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. 2020; (1): 15–21. <https://doi.org/10.35776/MNP.2020.01.02> <https://elibrary.ru/kophvn> (in Russian)
16. Koshani R., Tavakolian M., van de Ven T.G.M. Cellulose-based dispersants and flocculants. *J. Mater. Chem. B*. 2020; 8(46): 10502–26. <https://doi.org/10.1039/d0tb02021d>
17. Xu M., Wang X., Zhou B., Zhou L. Pre-coagulation with cationic flocculant-composited titanium xerogel coagulant for alleviating subsequent ultrafiltration membrane fouling by algae-related pollutants. *J. Hazard. Mater.* 2021; 407: 124838. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124838>
18. Zhang P., Zhu S., Xiong C., Yan B., Wang Z., Li K., et al. Flocculation of *Chlorella vulgaris*-induced algal blooms: critical conditions and mechanisms. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2022; 29(52): 78809–20. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21383-8>
19. Wang Y., Gao B., Yue Q., Zhan X., Si X., Li C. Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater. *J. Environ. Manage.* 2009; 91(2): 423–31. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.09.012>
20. Zhu G., Liu J., Bian Y. Evaluation of cationic polyacrylamide-based hybrid coagulation for the removal of dissolved organic nitrogen. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2018; 25(15): 14447–59. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1630-1>
21. Liao Y., Zheng H., Dai L., Li F., Zhu G., Qingqing G., et al. Hydrophobically modified polyacrylamide synthesis and application in water treatment. *Asian J. Chem.* 2014; 26(18): 5923–7. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16860>
22. Chen X., Si C., Fatehi P. Cationic xylan-(2-methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) polymer as a flocculant for pulping wastewater. *Carbohydr. Polym.* 2018; 186: 358–66. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.068>
23. Lu L., Pan Z., Hao N., Peng W. A novel acrylamide-free flocculant and its application for sludge dewatering. *Water Res.* 2014; 57: 304–12. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.047>
24. Zholdakova Z.I., Sinitsyna O.O., Tul'skaya E.A. Evaluation of the sanitary- and epidemiological safety of flocculating agents used for portable water purification. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2006; 85(5): 42–4. <https://elibrary.ru/kuzlbr> (in Russian)
25. Alekseeva A.V., Savostikova O.N., Mamonov R.A. Methodical issues of assessment of possibility of application in drinking water supply of polymeric materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2019; (10–2): 263–7. <https://elibrary.ru/uuyvsgo> (in Russian)
26. Liu Y., Zheng H., Sun Y., Ren J., Zheng X., Sun Q., et al. Synthesis of novel chitosan-based flocculants with amphiphilic structure and its application in sludge dewatering: role of hydrophobic groups. *J. Clean. Prod.* 2020; 249: 119350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119350>
27. Jiang X., Li Y., Tang X., Jiang J., He Q., Xiong Z., et al. Biopolymer-based flocculants: a review of recent technologies. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2021; 28(34): 46934–63. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15299-y>
28. Bhalkaran S., Wilson L.D. Investigation of self-assembly processes for chitosan-based coagulant-flocculant systems: a mini-review. *Int. J. Mol. Sci.* 2016; 17(10): 1662. <https://doi.org/10.3390/ijms17101662>
29. Tang X., Jiang X., Zhang S., Zheng H., Tan X. Recent progress on graft polymerization of natural polymer flocculants: synthesis method, mechanism and characteristic. *Mini Rev. Org. Chem.* 2018; 15(3): 227–35. <https://doi.org/10.2174/1570193X15666171213155054>
30. Zheng C., Zheng H., Wang Y., Wang Y., Qu W., An Q., et al. Synthesis of novel modified magnetic chitosan particles and their adsorption performance toward Cr(VI). *Bioresour. Technol.* 2018; 267: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.113>
31. Sanchez-Salvador J.L., Balea A., Monte M.C., Negro C., Blanco A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: a review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021; 178: 325–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>
32. Duan C., Meng X., Meng J., Khan M.I.H., Dai L., Khan A., et al. Chitosan as a preservative for fruits and vegetables: a review on chemistry and antimicrobial properties. *J. Biores. Bioproducts*. 2019; 4(1): 11–21. <https://doi.org/10.21967/jbb.v4i1.189>
33. Sanchez-Salvador J.L., Balea A., Monte M.C., Negro C., Blanco A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: a review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021; 178: 325–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>
34. Lapointe M., Barbeau B. Substituting polyacrylamide with an activated starch polymer during ballasted flocculation. *J. Water Process Eng.* 2019; 28: 129–34. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.011>
35. Wei H., Ren J., Li A., Yang H. Sludge dewaterability of a starch-based flocculant and its combined usage with ferric chloride. *Chem. Engineer. J.* 2018; 349: 737–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.151>
36. El Halal S.L.M., Kringel D.H., Zavareze E.R., Dias A.R.G. Methods for extracting cereal starches from different sources: a review. *Stärke*. 2019; 71(11–12): 1900128. <https://doi.org/10.1002/star.201900128>
37. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J.T., Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 38(7): 2046–64. <https://doi.org/10.1039/b808639g>
38. Morantes D., Munoz E., Kam D., Shoseyov O. Highly charged cellulose nanocrystals applied as a water treatment flocculant. *Nanomaterials (Basel)*. 2019; 9(2): 272. <https://doi.org/10.3390/nano9020272>
39. Negro C., Martín A.B., Sanchez-Salvador J.L., Campano C., Fuente E., Monte M.C., et al. Nanocellulose and its potential use for sustainable industrial

- applications. *Lat. Am. Appl. Res. Int. J.* 2020; 50(2): 59–64. <https://doi.org/10.52292/j.laar.2020.471>
40. Campano C., Lopez-Exposito P., Blanco A., Negro C., van de Ven T.G.M. Hairy cationic nanocrystalline cellulose as a novel flocculant of clay. *J. Colloid Interface Sci.* 2019; 545: 153–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.097>
41. Brenelli L.B., Mandelli F., Mercadante A.Z., Rocha G.J.M., Rocco S.A., Craievich A.F., et al. Acidification treatment of lignin from sugarcane bagasse results in fractions of reduced polydispersity and high free-radical scavenging capacity. *Ind. Crop. Prod.* 2016; 83: 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.013>
42. Guo K., Gao B., Yue Q., Xu X., Li R., Shen X. Characterization and performance of a novel lignin-based flocculant for the treatment of dye wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2018; 133: 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.06.015>
43. Jiang Z., Hu C. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: a review. *J. Energy Chem.* 2016; 25(6): 947–56. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.008>
44. Xia Z., Li J., Zhang J., Zhang X., Zheng X., Zhang J. Processing and valorization of cellulose, lignin and lignocellulose using ionic liquids. *J. Bioprod. Bioproc.* 2020; 5(2): 79–95. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.04.001>
45. Jiang X., Li Y., Tang X., Jiang J., He Q., Xiong Z., et al. Biopolymer-based flocculants: a review of recent technologies. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2021; 28(34): 46934–63. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15299-y>
46. Register of accredited conformity assessment bodies. Available at: <https://pub.fsa.gov.ru/ral>
47. Kremko L., Sarakach O., Dokutovich A. The acrylamide rate in drinking water testing with the gas-liquid chromatography. *Nauka i innovatsii.* 2014; (9): 67–9. <https://elibrary.ru/tbbkpn> (in Russian)
48. Lopushanskaya E.M., Maksakova I.B., Krylov A.I. Determination of acrylamide in water by HPLC/MS method for drinking water quality control. *Voda: khimiya i ekologiya.* 2017; (10): 62–7. <https://elibrary.ru/yuuibg> (in Russian)
49. Letterman R.D., Pero R.W. Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment. *J. Am. Water Works Ass.* 1990; 82(11): 87–97.
50. Charrois J.W.A., Hrudehy S.E. Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. *Water Res.* 2007; 41(3): 674–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.031>
51. Tan S., Jiang S., Lai Y., Yuan Q. Formation potential of nine nitrosamines from polyacrylamide during chloramination. *Sci. Total Environ.* 2019; 670: 1103–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.281>
52. Park S.H., Padhye L.P., Wang P., Cho M., Kim J.H., Huang C.H. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potential of amine-based water treatment polymers: Effects of in situ chloramination, breakpoint chlorination, and pre-oxidation. *J. Hazard. Mater.* 2015; 282: 133–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.044>
53. Tan S., Jiang S., Li X., Yuan Q. Factors affecting N-nitrosodimethylamine formation from poly(diallyldimethyl-ammonium chloride) degradation during chloramination. *R. Soc. Open Sci.* 2018; 5(8): 180025. <https://doi.org/10.1098/rsos.180025>
54. Deng L., Huang C.H., Wang Y.L. Effects of combined UV and chlorine treatment on the formation of trichloronitromethane from amine precursors. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48(5): 2697–705. <https://doi.org/10.1021/es404116n>
55. Zeng T., Li R.J., Mitch W.A. Structural modifications to quaternary ammonium polymer coagulants to inhibit n-nitrosamine formation. *Environ. Sci. Technol.* 2016; 50(9): 4778–87. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00602>
56. Tafeeva E.A., Snigirev S.V., Aksenov N.G. Reagents used in drinking water supply practice: safety problems. *Voda: khimiya i ekologiya.* 2019; (7–9): 102–7. <https://elibrary.ru/pdhvfo> (in Russian)
57. Ma J., Wang R., Wang X., Zhang H., Zhu B., Lian L., et al. Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide. *J. Environ. Chem. Engineer.* 2019; 7(3): 103049.