

# НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОЦИДНЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА ГИДРОХЛОРИДА КАК АЛЬТЕРНАТИВА РЕАГЕНТАМ-ОКИСЛИТЕЛЯМ

Марк Новиков

Посвящается В. А. Чеснокову — предпринимателю, меценату, благодаря финансовой поддержке которого, его организаторскому таланту и энергии, данная работа была успешно завершена.

*Автор рассказывает об одной из инновационных разработок в области реагентной очистки воды, созданной в последние годы под его научным руководством.*

Согласно требованиям Всемирной организации Здравоохранения (ВОЗ) питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом отношении, безвредна по химическому составу и обладать благоприятными органолептическими свойствами. При этом мероприятия, рекомендуемые ВОЗ для обеспечения требуемого качества питьевой воды, подразумевают, в частности, уменьшение количества химических реагентов, добавляемых в воду с целью её очистки от химических и бактериологических загрязнителей.

Потребление питьевой воды убедительно показало, что опасность заболевания населения от её микробиологических загрязнений гораздо выше, чем от её загрязнений химическими соединениями различной природы, в связи чем с позиций профилактики эпидемических ситуаций самой главной стадией подготовки воды является её обеззараживание.

Исходя из этого, с начала XX века во всем мире в системах централизованного водоснабжения воду традиционно обеззараживают хлором. В США на крупных водопроводах 98,6% питьевой воды подвергается хлорированию; озонирование составляет 0,37%, остальные методы – 0,75%.

Хлорирование – наиболее изученный, эффективный и экономичный метод обеззараживания питьевой воды. Благодаря эффективности и способности консервировать очищенную воду, хлор получил широкое распространение в технологиях водоподготовки. В настоящее время традиционная технология водоподготовки включает обеззараживание воды хлором или его соединениями, а затем коагуляцию примесей с применением коагулянтов и флокулянтов. Однако, хлор – это прежде всего серьёзный токсикант с резким удушающим запахом и высокой коррозионной активностью. Помимо указанного применение, транспортировка и хранение значительных количеств жидкого хлора в черте города, сброс газообразного хлора представляют высокую экологическую опасность для окружающей среды.

Кроме того, одним из серьёзных недостатков хлорирования воды является образование высокотоксичных галогеносодержащих соединений, значительную часть которых составляют тригалометаны, дихлорбромметан, дибромхлорметан и бромформ, предельно допустимые концентрации которых установлены в различных странах в пределах от 0,001 до 0,2 мг/л. Если же необходимую дозу хлора вводят в воду не сразу, а поэтапно, в 2-3 приёма, то на первом этапе хлорирования образуются нелетучие хлорорганические соединения, ещё более токсичные, чем тригалометаны.

Образование токсичных соединений обусловлено взаимодействием хлора с растворёнными в воде органическими веществами природного происхождения (гуминовые и фульвиновые кислоты, танины, белковые вещества, хлор и фосфорсодержащие пестициды, нефтепродукты, продукты метаболизма фито и зоопланктона, иные органические примеси). Количество образующихся в воде хлорорганических соединений пропорционально уровню загрязнения источников питьевого водоснабжения органическими веществами и дозам хлора, которые используются для хлорирования воды. Всего из обеззараженной хлором воды было выделено более 230 хлорорганических соединений, многие из которых обладают канцерогенными, тератогенными и мутагенными свойствами, эмбриологическим гонадотоксическим действием, понижают иммунитет, вызывают аллергические

реакции, а в ряде случаев – бесплодие, нарушение обмена веществ и деятельности эндокринной системы, инициировать развитие онкологических заболеваний, наследственные изменения, вплоть до врожденных уродств.

Поэтому чрезвычайно актуальной задачей является разработка новых технологий очистки воды с использованием реагентов нового поколения, позволяющих, как минимум, исключить из этапа водоподготовки стадию первичного хлорирования.

Поставленная задача наиболее эффективно решается за счёт использования полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ-ГХ), поскольку данное высокомолекулярное вещество сочетает свойства биоцида и флокулянта и при этом не только не инициирует образование в воде токсичных химических продуктов, а, напротив, способствует удалению из воды некоторых вредных химических веществ, в том числе солей тяжёлых металлов.

ПГМГ-ГХ представляет собой высокомолекулярное, стабильное вещество, не требующее особых мер предосторожности при применении, транспортировке и хранении, не коррозионноактивен, не опасное для окружающей среды и персонала водоочистных станций.

ПГМГ-ГХ впервые был синтезирован в США в 1943 г. Но, по-видимому, из-за высокой токсичности исходных веществ и сложности синтеза эта работа не получила дальнейшего развития. Из гуанидинсодержащих соединений в США и Европе в настоящее время в качестве биоцидов используются в основном низкомолекулярные соединения – бигуаниды.

В России в конце 60-х годов прошлого века в Институте нефтехимического синтеза РАН П. А. Гембицким был разработан и внедрён в производство простой, дешёвый и экологически безопасный способ получения ПГМГ-ГХ высокотемпературной поликонденсацией гексаметилендиамина с гуанидингидрохлоридом.

Отличительной способностью ПГМГ-ГХ является сочетание высокой биоцидной активности в отношении микроорганизмов (бактерий, вирусов, грибков) с низкой токсичностью для макроорганизмов (человека и животных). Такое сочетание свойств полимера обусловлено его химическим и макромолекулярной природой: в каждом повторяющемся звене макромолекулы ПГМГ-ГХ содержится положительно заряженная гуанидиновая группировка, состоящая из трёх атомов азота, связанных с центральным атомом углерода.

В отличие от реагентов, традиционно используемых в водоподготовке, ПГМГ-ГХ не является окислителем. Механизм его биоцидного действия носит мембранотоксический характер: гуанидиновые поликатионы адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки; диффундируют через стенку внутрь клетки; связываются с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к её разрыву. В результате происходит блокада гликолитических ферментов дыхательной системы, потеря патогенных свойств и гибель микробной клетки.

По острой токсичности в желудок (в соответствии с российским ГОСТ 12.1.007-76) ПГМГ-ГХ относится к III классу умеренно опасных соединений, а при нанесении на кожу – к IV классу малоопасных соединений.

ПГМГ-ГХ – стабильное в водной среде соединение, не придает посторонних запахов, привкуса и окраски в концентрациях, имеющих практическое значение; обеспечивает обеззараживание воды, улучшает качество воды по мутности, цветности, окисляемости, уменьшает содержание остаточного алюминия.

Препарат легко растворим в воде, его растворы не вызывают сенсibilизацию организма, не оказывают раздражающего воздействия на кожу и слизистые оболочки; не установлены мутагенный, тонадотоксический или тератогенный эффекты, эмбрионотоксическое и канцерогенное действие.

В отличие от хлора ПГМГ-ГХ обладает альгицидными свойствами и предотвращает биообрастание оборудования. В то же время ПГМГ-ГХ является биоразлагаемым веществом: в живом организме имеются ферментные системы, способные вызывать его биохимическое разложение, предотвращающее аккумуляцию

реагента. Первой стадией метаболизма ПГМГ-ГХ в живом организме является замена аниона хлора на менее токсичный анион глюкуроновой кислоты, которая образуется в организме при окислении глюкозы. В дальнейшем протекает гидролиз гуанидиновых группировок и деструкция полимерной цепи с образованием мочевины, аммиака и углекислоты. В естественных водоёмах ПГМГ-ГХ также деградирует под влиянием бактерий «активного ила».

В России для ПГМГ-ГХ обоснованы следующие гигиенические нормативы: ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования, а также питьевой воде и воде в системе горячего водоснабжения – 0,1 мг/л (ГН 2.1.5.1315-03), ПДК в воздухе рабочей зоны – 2 мг/м<sup>3</sup> (ГН 2.2.5.1314-03); ОБУВ в атмосферном воздухе населённых мест – 0,03 мг/м<sup>3</sup> (ГН 2.1.6.1339-03); ПДУ на кожных покровах человека – 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Одно из преимуществ ПГМГ-ГЗ, как реагента водоподготовки, заключается в том, что полимер совмещает биоцидные и флокулирующие свойства, причём являясь одним из лучших катионных флокулянтов. При его использовании можно отказаться от введения традиционно применяемых флокулянтов.

Активные научные и практические исследования по применению ПГМГ-ГХ в очистке и обеззараживанию воды в России стали проводиться в начале текущего столетия. К настоящему времени Министерством здравоохранения РФ ПГМГ-ГХ и ряд реагентов на его основе разрешены для очистки и обеззараживания воды плавательных бассейнов, аквапарков, оборотной воды, питьевой воды, воды в системах горячего водоснабжения, сточных вод.

Большой интерес представляют разработанные российскими учёными и специалистами композиционные реагенты с содержанием ПГМГ-ГХ. К одним из них относятся флокулянты серии «УНИКО»: «УНИКО-Ф-ОХА» и «УНИКО-Ф-СА», выпуск которых налажен в ОАО «АУРАТ», отличающиеся тем, что в состав первого входит оксихлорид алюминия, в состав второго – сульфат алюминия.

Продукты обладают альгицидной, повышенной флокуляционной способностью и антимикробной активностью. По параметрам острой токсичности (ГОСТ 12.1.007-76) они относятся к IV. классу опасности. Все химические соединения, входящие в их состав имеют нормативы для воды. ПДК для ПГМГ-ГХ в воде водоёмов – 0,03 мг/л (санитарный режим) и 0,01 мг/л (санитарно-токсикологический признак вредности) в питьевой и горячей воде. ПДК в воде алкилдиметилбензиламмония хлорида – 0,3 мг/л (по пенообразованию), ПДК алюминия – 0,5 мг/л и ПДК этиленгликоля -1,0 мг/л.

Эффективность очистки воды, в том числе и от микробиологической загрязнённости, определяется дозами реагента и коагулянта, порядком введения реагента, скоростью смешения с водой, равномерностью распределения в воде, условиями формирования хлопьев в камерах реакции. Рекомендуемые дозы флокулянта – 0,02–0,1 мг/л по основному действующему веществу ПГМГ-ГХ. В связи с приоритетностью ПГМГ-ГХ, относительно других компонентов, попадающих в обработанную воду, именно это вещество следует контролировать в обработанной воде и сравнивать его с ПДК (0,1 мг/л). Вместе с тем, согласно экспертному заключению № 13/2–П от 27.04.2013г., выданному ФГБУ «НИИ МТ» РАМН, «В связи с тем, что концентрация флокулянтов в обработанной воде не может соответствовать внесённой концентрации, т.к. более 80% обычно выпадает в осадок, сравнение рабочих концентраций полиэлектролита (ПГМГхл) с ПДК не является корректной процедурой». Таким образом, вводимые дозы на этапе их «УНИКО» с максимально рекомендуемым содержанием ПГМГ-ГХ – 0,1 мг/л всегда будет меньше порога чувствительности существующего метода определения ПГМГ-ГХ – 0,05 мг/л.

Исследования и опыт практического применения в очистке воды флокулянтов серии «УНИКО» показывают, что использование указанных реагентов на этапе их традиционного применения снижают микробиологическое загрязнение воды на 95-99%. Это позволяет отказаться от первичного хлорирования, тем самым, исключить или значительно снизить образование хлорорганических соединений.

Практика применения на водоканалах России реагентов с содержанием ПГМГ-ГХ одновременно показала, что ПГМГ-ГХ обладает свойствами ингибитора коррозии.

Остаточные содержания полимера в воде образуют тончайшую пленку на внутренней поверхности труб, тем самым, защищая их от коррозии и биообрастания, снижая риск вторичного микробиологического заражения воды.

Очень важно, что при использовании флокулянтов серии «УНИКО» на объектах водоподготовки при централизованном водоснабжении нет необходимости в существенной реконструкции очистных сооружений – для приготовления и дозирования раствора реагента могут быть задействованы существующие ёмкости и оборудование, предназначенные для традиционных флокулянтов.

В отличие от хлора биоцидные композиционные флокулянты серии «УНИКО» - пожаро- и взрывобезопасные, стабильные вещества; в герметичной таре могут храниться до 3-х лет без потери биоцидной активности. Флокулянты стабильны при транспортировке и хранении, не вызывают коррозию водопроводных труб и оборудования, предотвращают образование слизи и биообрастание.

Новая технология с отказом от первичного хлорирования позволяет значительно снизить запасы хлора в черте города, улучшить условия труда персонала на станции водоподготовки, отказаться от сброса высокотоксичных хлорорганических соединений в природные водоёмы.

Хлор и другие реагенты-окислители, обеззараживая воду, делают её ещё более вредной по химическому составу, чем исходная вода за счёт взаимодействия с растворёнными в воде примесями, которые практически не удаляются из воды на последующих стадиях водоподготовки определяют, в частности, мутагенные свойства воды. При мутагенезе появляются новые формы неизвестных патогенных штаммов микроорганизмов, действие которых на организм человека, животных и растений предвидеть невозможно.

В отличие от этого ПГМГ-ГХ не индуцирует мутагенез и формирование резистентности микрофлоры воды. Определение суммарной мутагенной активности воды в модельном тесте Эймса выявили существенное снижение уровня мутагенного эффекта в воде, обработанной ПГМГ-ГХ, по сравнению с хлорированной водопроводной водой из поверхностного водисточника. Продукты химического взаимодействия ПГМГ-ГХ с присутствующими в воде примесями представляет собой высокомолекулярные, трудно растворимые соединения, быстро оседающие на дно в процессе коагуляции. Как правило, продукты химической модификации ПГМГ-ГХ не токсичны и сохраняют присущие ему биоцидные свойства.

### **Заключение**

Сочетание биоцидных, флокулирующих и комплексообразующих свойств с низкой токсичностью, экологической безопасностью делает ПГМГ-ГХ весьма перспективным реагентом для водоподготовки, а саму технологию – более эффективной и экономичной по сравнению с реагентами-окислителями, применяемым на первом этапе обеззараживания.

При любой степени загрязнения исходной воды использование реагентов с содержанием ПГМГ-ГХ способствует повышению качества её очистки не только по параметрам эпидемической безопасности, но и по ряду химических показателей.