

<https://doi.org/10.32402/hygiene2025.75.034>
УДК 546.134:628.16

ХІМІЧНІ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ ДІОКСИДОМ ХЛОРОМ

Мокієнко А.В.

Національний університет «Острозька академія», м. Острог, Україна
e-mail: mokienkoav56@gmail.com

Мокієнко А.В. <https://orcid.org/0000-0002-4491-001X>

Мета. Аналіз хімічних та мікробіологічних аспектів знезараження води діоксидом хлором.

Об'єкт і методи дослідження. Об'єкт: діоксид хлору. Методи дослідження: бібліометричні, аналітичні. Проведено узагальнення та аналіз даних літератури щодо хімічних та мікробіологічних аспектів вивчення діоксиду хлору як засобу знезараження води.

Результати дослідження та їх обговорення. Сформульовано одностайну думку провідних дослідників діоксиду хлору як дезінфектанту: незважаючи на використання надсучасних методів досліджень і експоненціальний ріст публікацій, діоксид хлору є найменш вивченим реагентом. Представлено докладний аналіз фундаментальної хіміко-біологічної парадигми щодо утворення і участі вільного активного хлору як вторинного окиснювача під час дезінфекції діоксидом хлору: діоксид хлору головним чином відповідає за пошкодження мембрани, завдяки чому утворений вільний активний хлор як вторинний окиснювач викликає пошкодження цитоплазми. Показано, що діоксид хлору має різні механізми інактивації різних видів мікроорганізмів, зважаючи на їх різну структурну морфологію, клітинний склад, об'єм і резистентність. Для бактерій і грибів летальною мішенню діоксиду хлору є руйнування структури клітинної мембрани, зміна проникності внутрішньоклітинних речовин, пошкодження перекисного окислення ліпідів і генетичного матеріалу. Летальною метою діоксиду хлору для вірусів є деструкція вірусного білка капсиду та дефрагментація РНК або ДНК. Встановлено, що рівні інактивації найпростіших (*Cryptosporidium parvum* oocyst, цист *Nagleria gruberi*) діоксидом хлору та озоном майже ідентичні. Показано, що головний механізм інактивації діоксидом хлору бактеріальних спор полягає у пошкодженні внутрішньої мембрани спори. Виявлено, що альгацидна дія діоксиду хлору полягає у впливі і на структури захисного покриття клітини, і на внутрішньоклітинні компоненти. Узагальнено результати досліджень впливу діоксиду хлору і хлориту (як побічного продукту) на біоплівки. Обґрунтовано необхідність забезпечення залишкової концентрації діоксиду хлору у питній воді з водорозподільних систем.

Висновок. Визнано справедливою одностайність думок різних авторів щодо необхідності подальших досліджень для повного розуміння механізмів інактивації діоксидом хлору патогенів та токсинів.

Ключові слова. Діоксид хлору, вода, хімічні реакції, інактивація, бактерії, віруси, найпростіші, спори, гриби, мікрководорості, біоплівки.

CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL ASPECTS WATER DISINFECTION WITH CHLORINE DIOXIDE

A.V. Mokiенko

National University "Ostroh Academy", Ostroh, Ukraine

The purpose of the work. Analysis of chemical and microbiological aspects of water disinfection with chlorine dioxide.

Materials and methods of research. Bibliometric, analytical. A generalization and analysis of literature data on the chemical and microbiological aspects of the study of chlorine dioxide as a means of water disinfection was carried out.

Research results and their discussion. The unanimous opinion of leading researchers of chlorine dioxide as a disinfectant is formulated: despite the use of ultra-modern research methods and the exponential growth of publications, chlorine dioxide is the least studied reagent. A detailed analysis of the fundamental chemical and biological paradigm regarding the formation and participation of free active chlorine as a secondary oxidant during disinfection with chlorine dioxide is presented: chlorine dioxide is mainly responsible for membrane damage, due to which the formed free active chlorine as a secondary oxidant causes damage to the cytoplasm. It is shown that chlorine dioxide has different mechanisms of inactivation of different types of microorganisms, taking into account their different structural morphology, cellular composition, volume and resistance. For bacteria and fungi, the lethal target of chlorine dioxide is the destruction of the structure of the cell membrane, changes in the permeability of intracellular substances, damage to lipid peroxidation and genetic material. The lethal purpose of chlorine dioxide for viruses is the destruction of the viral capsid protein and the defragmentation of RNA or DNA. It was found that the levels of inactivation of protozoa (*Cryptosporidium parvum* oocyst, *Nagleria gruberi* cyst) by chlorine dioxide and ozone are almost identical. It was shown that the main mechanism of inactivation of bacterial spores by chlorine dioxide is damage to the inner membrane of the spore. It was found that the algicidal effect of chlorine dioxide is due to the effect on both the structures of the protective coating of the cell and on intracellular components. The results of studies on the effect of chlorine dioxide and chlorite (as a by-product) on biofilms are summarized. The need to ensure a residual concentration of chlorine dioxide in drinking water from water distribution systems is justified.

Conclusion. The unanimity of opinions of various authors on the need for further research to fully understand the mechanisms of inactivation of pathogens and toxins by chlorine dioxide is recognized as fair.

Keywords. Chlorine dioxide, water, chemical reactions, inactivation, bacteria, viruses, protozoa, spores, fungi, microalgae, biofilms.

Впродовж останніх 20 років автор був дотичний до вивчення діоксиду хлору як засобу знезараження води [1-3]. За цей час накопичено достатній фактичний матеріал, який свідчить про необхідність більш детального, певним чином фундаментального узагальнення існуючої наукової інформації щодо діоксиду хлору. В даному випадку, окресленому у назві роботи, це стосується максимально докладного опису основних хімічних та мікробіологічних аспектів знезараження води діоксидом хлору з акцентом на аналіз принципово важливих фундаментальних основ, без знання яких неможливе професійне розуміння важливості застосування цього окиснювача та дезінфектанта у технологіях водопідготовки.

Перше, що впало в очі автору при роботі з літературою, це майже одноставна думка авторів, як провідних експертів у цій сфері, що, незважаючи на використання надсучасних методів досліджень і експоненціальний ріст публікацій, діоксид хлору є найменш вивченим реагентом для обробки води. Це ще раз підкреслює однозначну доцільність цієї роботи, яку

можна назвати одночасно і певним узагальненням зробленого, і спробою окреслити перспективи подальших досліджень.

Мета роботи. Аналіз хімічних та мікробіологічних аспектів знезараження води діоксидом хлором.

Об'єкт і методи дослідження. Методи дослідження: бібліометричні, аналітичні. Проведено узагальнення та аналіз даних літератури щодо хімічних та мікробіологічних аспектів вивчення діоксиду хлору як засобу знезараження води.

Результати дослідження та їх обговорення.

Хімія діоксиду хлору [4].

Перш за все, слід зазначити, що молекула діоксиду хлору (ClO_2) має деякі досить незвичайні, певною мірою унікальні властивості. Однією з них є те, що ClO_2 існує по суті як мономерний вільний радикал з неспареним електроном.

ClO_2 має деякі дуже незвичайні характеристики реакції, нетипові для більшості вільних радикалів. Він має високу реакційну здатність з деякими молекулами, але відносно повільно реагує з іншими, і це обумовлює деякі дуже цікаві і корисні застосування [5].

Відомий дослідник діоксиду хлору X. Yang у статті «Розуміння ролі діоксиду хлору як попереднього окиснювача та дезінфектанта» (2015 рік) [6] зауважує: поточне розуміння реакцій між природними органічними речовинами (NOM) і ClO_2 все ще досить обмежене і роль ClO_2 для подальшого утворення побічних продуктів дезінфекції (DBP) все ще потребує подальшого дослідження. І далі «Утворення побічних продуктів при застосуванні ClO_2 все ще не зрозуміло. Механізми реакції заслуговують на подальше дослідження».

Автори першого фундаментального огляду літератури по діоксиду хлору E.M. Aieta, J.D. Berg (1986 рік) [7] наприкінці висловлюють таку думку: «Як і в разі будь-якого вибору серед альтернативних технологій, які забезпечують вирішення певної проблеми, найкращим із тих, які можна зробити, є усвідомлений вибір, заснований на поточному розумінні та оцінці відповідних даних. Намір авторів полягає в тому, щоб аналіз допоміг зробити усвідомлений вибір щодо використання діоксиду хлору».

В огляді [8] автори демонструють постійне зростання кількості наукових публікацій, що стосуються очищення води діоксидом хлору в останні роки: з 50 у 2000 до понад 300 у 2020 році.

Майбутні напрямки розвитку для кращого практичного застосування ClO_2 включають розробку економічно ефективних процесів генерування ClO_2 , розробку обладнання для точного онлайн-детектування ClO_2 та дослідження синергічного механізму видалення стійких до хлору бактерій і хлор-резистентних генів за допомогою технологій на основі ClO_2 без збільшення пов'язаної з цим токсичності [9].

Принципова відмінність ClO_2 від хлору полягає у тому, що перший діє у водному середовищі як окиснювач шляхом перенесення електронів, а другий як заміщувач. Крім того, при окисненні ClO_2 можна уникнути утворення броматів або бромованих DBP, оскільки іон броміду не реагує з ClO_2 за типових умов обробки води. Однією з головних переваг ClO_2 над хлором є величезне зниження утворення галогенованих DBP, таких як тригалометани (ТНМ), галогеноцтові кислоти (НАА) і галогенацетонітрили (НАН). Крім того, ClO_2 демонструє стабільне окислення і дезінфекційну активність з незначним гідролізом в широкому діапазоні рН від 2,0 до 10,0, що робить ClO_2 більш практичним, ніж хлор, при очищенні води з високим рН [9].

Аналіз реакцій діоксиду хлору із органічними сполуками показав наступне.

У типових умовах обробки води феноли, третинні аміни і тіоли є реакційноздатними по відношенню до ClO_2 , тоді як спирти, альдегіди, кетони, бензохінон є менш реакційноздатними. Дисоційовані феноли і аміни є електронодонорними замісниками, що демонструють більш високі швидкості реакції. Для багатьох таких сполук і забруднювачів мінералізація є мінімальною з утворенням хінонів, альдегідів і карбонових кислот. Перенесення електронів є домінуючим шляхом реакції. ClO_2 спочатку перетворюється на хлорит. Наступні стадії реакції іноді пов'язані з виділенням HOCl або утворенням хлориду

внаслідок подальшого відновлення хлориту вихідними сполуками. За винятком хлорфенолів, хлоровані органічні продукти зустрічаються рідко. Значна інформація про реакційну здатність ClO_2 з групами органічних сполук доступна в літературі. Така інформація має важливе значення для покращення розуміння трансформації забруднювачів, що виникають, і гумінових речовин, що містять різні функціональні групи. Це також корисно для розуміння тенденцій утворення хлориту та домінуючого органічного побічного продукту у воді і стічних водах, очищених ClO_2 [10].

Провідні експерти Німеччини Mischa Jütte, Katharina Hupperich, Xenia A.M. Mutke, Torsten C. Schmidt і Holger V. Lutze висловлюють думку, що механізми реакції ClO_2 є набагато складнішими, ніж вважають на даний момент. Тому, маючи сучасні знання про ці механізми, неможливо зробити цілісного висновку про те, як протікають ці реакції та який тип DBP очікується. Таким чином, необхідні подальші дослідження механізмів реакції ClO_2 [11].

Дослідження утворення хлориту при окисненні діоксидом хлору модельних сполук з різними функціональними групами та гумусових речовин показало, що вихід хлориту (ClO_2^-) при окисненні ClO_2 модельних сполук залежав від розподілу функціональних груп. Окислення амінів, ди- та тригідроксибензолів ClO_2 дало вихід ClO_2^- понад 50%, тоді як окислення олефінів, тіолів і бензохінонів менше 50%. Виявлено, що фенольні фрагменти в гумінових речовинах є домінуючими швидкореагуючими попередниками, відповідальними за масивне утворення у перші 5-хвилин реакції. Значення SUVA (питомого УФ-поглинання при 254 нм) гумусових речовин корелюють із виходом ClO_2^- за тривалий час реакції. Це вказує на те, що інші ароматичні прекуртори є важливими повільно реагуючими попередниками утворення ClO_2^- . Застосування адсорбції активованим вугіллям, ультрафільтрації або попереднього окислення перманганатом або фератом для видалення фенольних фрагментів перед додаванням ClO_2 може ефективно зменшити утворення ClO_2^- . Порівняно з SUVA, значення TAC (total antioxidant capacity) може краще відображати потребу води в ClO_2 , оскільки воно охоплює деякі ClO_2^- -реактивні фрагменти з незначним поглинанням ультрафіолетового випромінювання. Гумінові речовини з вищим TAC мають тенденцію генерувати більше ClO_2^- при еквівалентному впливі ClO_2 . Тому значення TAC можуть бути багатообіцяючим орієнтиром для збалансування компромісу між утворенням ClO_2^- та надійною інактивацією на практиці. У майбутніх дослідженнях слід розглянути подальшу перевірку зразків природної води з різних джерел [12].

У дослідженні [13] була розроблена кінетична модель реакції між вільним активним хлором (FAC) і ClO_2^- і наступного утворення неорганічних побічних продуктів для різних доз FAC, часу контакту та характеристик води (DOC /розчинений органічний вуглець/, SUVA_{254} і pH). Основні результати на основі експериментальних даних і моделювання полягали у наступному.

Модель точно передбачила концентрації ClO_2^- , ClO_3^- і FAC у синтетичних водах, але значною мірою недооцінила окислення ClO_2^- у реальних водах. Хлорид і бромід, які були присутні у значних концентраціях у реальних зразках води, відіграють каталітичну роль в окисненні ClO_2^- шляхом утворення Cl_2 і FAV (вільного активного броду) відповідно. Їхній вплив потребує подальшого дослідження, щоб покращити прогнози концентрації ClO_2^- та ClO_3^- у реальних водах.

Побічні продукти ClO_2^- та ClO_3^- утворювалися з молярними виходами 60-70% і 30-40% відповідно. ClO_2 швидко споживався DOM, вивільняючи FAC. Розроблена модель забезпечує хорошу основу для більш комплексних моделей, включаючи вплив броміду та інших компонентів води, що дозволяє точно передбачити долю ClO_2^- та ClO_3^- під час хлорування реальної води.

Прогнозування реакції FAC- ClO_2^- допоможе оптимізувати попереднє окислення ClO_2 . Це дозволяє застосовувати вищі дози для зменшення утворення галоорганічних DBP, таких як HAN (галоацетонітрилів), а в деяких випадках THM (тригалометанів) і AOH (адсорбовані

органічні галогеніди), утримуючи при цьому концентрацію ClO_2^- та ClO_3^- нижче поточних або майбутніх нормативних вказівок.

Більш високі дози ClO_2 також значно зменшують потребу в хлорі, що призведе до зменшення утворення галогенованих органічних DBP.

Існує потреба в токсикологічній оцінці ClO_2^- / ClO_3^- за допомогою біологічних аналізів, порівнянних з тими, які використовуються для інших DBP, щоб оцінити компроміс між сполуками оксихлору та органічними DBP [13].

Автори роботи [14] у заключенні, порівнюючи дезінфекцію питної води хлором і діоксидом хлору з оцінкою утворення побічних продуктів дезінфекції за однакової ефективності дезінфекції, висловлюють такі думки.

За допомогою експериментів з інактивації мікроорганізмів можна передбачити значення ICT (інтегральний СТ), необхідне для певної швидкості інактивації дезінфікуючим засобом, і розрахувати співвідношення ICT для різних дезінфікуючих засобів. Вимірюючи потребу в дезінфікуючому засобі зразка води, можна визначити співвідношення початкової концентрації дезінфікуючого засобу, часу контакту та значень ICT. На цій основі утворення ТОН (загальні органічні галогеніди) і DBP різними дезінфікуючими засобами можна оцінити за певним співвідношенням ICT для досягнення однакової ефективності дезінфекції. Завдяки цьому підходу показано, що ClO_2 має значні переваги над Cl_2 , особливо при вищій інактивації мікроорганізмів і нижчих вимогах до утворення DBP. Відповідно, ClO_2 можна використовувати послідовно з Cl_2 у практичних операціях, і застосувати кілька методів, таких як адсорбція активованим вугіллям для видалення ClO_2^- . В комплексному аспекті слід визнати необхідність оцінки дезінфекційної здатності різних патогенів, а також рекомендувати порівняння існуючих дезінфікуючих засобів у різних сценаріях. У майбутніх дослідженнях очікується розробка нових методів дезінфекції з високою здатністю інактивації патогенів, а також низьким/відсутнім утворенням DBP.

Розглядаючи утворення побічних продуктів дезінфекції при попередньому окисленні діоксидом хлору природних органічних речовин з подальшим хлоруванням або хлорамінуванням, автори роботи [15] вважають, що ClO_2 в першу чергу руйнує ароматичну та кон'юговану структуру NOM і перетворює великі ароматичні та довгі аліфатичні ланцюгові органічні структури в малі та гідрофільні органічні речовини. Сам по собі ClO_2 не генерував значної кількості ТНМ і НАА (галооцтових кислот), але більшість доданого ClO_2 перетворювалася на хлорит. Попереднє окислення ClO_2 зменшило утворення ТНМ, НАА, СН (хлоралгідрату) і HAN (галогенацетонітрилів) під час подальшого хлорування. Присутність броміду не тільки посилює утворення DBPs, але також зміщує DBPs до більш бромованих видів. Збільшення доз ClO_2 підвищувало відсоток зниження ТНМ, НАА та СН. Таким чином, попередня обробка ClO_2 перед хлоруванням є застосовною стратегією для контролю ТНМ, НАА та HAN як у чистих, так і в забруднених водах.

Основні результати дослідження, присвяченого дослідженню комплексної схеми шляху фотоперетворення хлориту при УФ-опроміненні 254 нм [16], наступні.

Під ультрафіолетовим випромінюванням хлорит виступає як первинним джерелом, так і основним поглиначем активних речовин. Збільшення початкової концентрації хлориту не призводить до вищої концентрації реактивних речовин у системі, оскільки будь-які додаткові активні речовини, що утворюються, споживаються самим хлоритом. Крім того, присутність поглиначів радикалів уповільнює фотоперетворення хлориту, оскільки ці поглиначі виснажують реакційноздатні речовини, які в іншому випадку прискорили б фотоперетворення хлориту.

Фотоперетворення хлориту є рН-чутливим, з посиленням фотоперетворення та утворенням реакційноздатних частинок, які спостерігаються при рН=6. Це пов'язано з тим, що вільний хлор повільно реагує з реакційноздатними формами, тоді як натомість він фотолізується швидше. При рН=8 зменшення утворення діоксиду хлору зміщує баланс у бік збільшення виробництва хлориду та зменшення утворення хлорату як первинних кінцевих продуктів фотоперетворення хлориту.

Системи ультрафіолетового хлориту є багатообіцяючим прогресивним процесом окислення (AOP) для очищення води, що потенційно знижує залишковий рівень хлориту, оскільки утворюються реакційноздатні речовини, такі як $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{ClO}$, Cl^{\cdot} і O_3 , які здатні розкласти стійкі забруднення. У майбутніх дослідженнях вихід цих реакційноздатних видів у сценаріях реальної води та нижчі концентрації хлориту повинні бути досліджені щодо енергетичної ефективності розкладання забруднюючих речовин та утворення побічних продуктів.

Молодий талановитий німецький дослідник Mischa Jütte із технічного університету Дармштадта нещодавно (2023 рік) опублікував надзвичайно цікаву монографію «Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment – Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms», яку слід розглядати як передумову логічного продовження даної роботи, яке буде присвячене мікробіології [17].

Базуючись на поточних знаннях, можна зробити висновок, що всі окиснювачі, які застосовуються для очищення води, також утворюють різний набір вторинних окиснювачів (оксидантів) у своїх реакціях у воді та з бактеріальними клітинами.

Усі первинні та вторинні оксиданти можуть більшою чи меншою мірою сприяти механізму інактивації клітин різних видів бактерій. Хоча утворення вторинних окислювачів відомо, мало відомо про їхній вплив на загальний механізм дезінфекції. Тому оцінити механізм повної інактивації первинного окиснювача на даний момент неможливо. Необхідні подальші дослідження щодо інактивації за відсутності або присутності різних поглиначів вторинних окиснювачів. Нещодавно було показано участь $\cdot\text{OH}$ у процесах дезінфекції O_3 . Таку саму процедуру можна виконати для ClO_2 , використовуючи, наприклад, метіонін для видалення власне утвореного FAC. Участь FAC у процесах дезінфекції на основі ClO_2 є дуже цікавим напрямком досліджень. Однак, крім можливого утворення FAC під час реакції з NOM або специфічними амінокислотами, наразі немає даних. Вирішальним є подальша нормалізація наявних даних у літературі щодо кінетики інактивації різних окиснювачів у молярному масштабі.

Слід вважати революційним відкриття явища утворення «внутрішнього» вільного активного хлору (FAC) у процесах окислення і дезінфекції діоксидом хлору, які також пояснюють механізми реакції діоксиду хлору з фенольними сполуками [17].

Сильні хімічні окиснювачі, такі як озон, частіше викликають руйнування мікробної мембрани, а слабкі окиснювачі, такі як FAC, викликають внутрішні пошкодження клітин. Повідомлялося, що ClO_2 демонструє обидва ефекти [18]. Це спостереження підкреслює згадану вище гіпотезу про те, що ClO_2 головним чином відповідає за пошкодження мембрани, завдяки чому утворений FAC як вторинний окиснювач викликає пошкодження цитоплазми.

Показано, що FAC є, безсумнівно, важливим побічним продуктом реакцій ClO_2 з фенольними фрагментами NOM і мікрозабруднювачами [17]. Таким чином, FAC може сприяти дезінфекції та розкладанню забруднюючих речовин, що ще не розглядалося при застосуванні ClO_2 . Крім того, дане дослідження вказує на те, що слід наголошувати на моніторингу хлорованих DBP. Таким чином, важливо зазначити, що через ефект попереднього окислення ClO_2 набір побічних продуктів може відрізнятись від хлорування, що потребує подальшого дослідження.

Слід переконатися, що експериментально визначені виходи FAC є стабільними і, таким чином, представляють його фактичні виходи, а також дослідити інші функціональні групи, приєднані до фенолу, щоб знайти попередники FAC. Таким чином, можуть бути виявлені або більш швидко реагуючі (тобто більш релевантні) фрагменти, що утворюють FAC, або структури з навіть більш високим виходом FAC. Поєднання різних функціональних груп, приєднаних до одного фенольного фрагмента, може дати розуміння того, яка функціональна група має більш істотний вплив на перешкоджання утворенню FAC (наприклад, 4-метилкатехол) [17].

Ці ідеї знайшли додаткове підтвердження у результатах досліджень участі вільного активного хлору, як вторинного окиснювача, під час дезінфекції діоксидом хлору [17]. Прикінцеві положення цієї надважливої хіміко-мікробіологічної парадигми, яка має величезне практичне значення, полягають у наступному.

На основі досягнутих результатів у цьому дослідженні можна зробити висновок, що FAC дійсно відіграє важливу роль у механізмах дезінфекції на основі ClO_2 , особливо в присутності NOM. FAC, що утворюється в реакції з NOM, здається, є основним окиснювачем у сценаріях попереднього окислення ClO_2 . Це також може пояснити рН-залежну інактивацію, яка показала, що сильніша інактивація *E. coli* може бути досягнута при нижчому рН, оскільки HOCl є в 100 разів сильнішим дезінфікуючим засобом, ніж OCl^- , і застосовується залежна від рН дезінфекція хлоруванням, навіть якщо основним окиснювачем є ClO_2 . Крім того, поглинання ClO_2 NOM може бути збільшено при вищому рН. У випадку вторинної дезінфекції в системі розподілу, де надлишок ClO_2 застосовується до дуже чистих водних матриць, ситуація може бути іншою, і її необхідно оцінити в майбутніх дослідженнях.

Подальші дослідження щодо участі FAC можуть бути проведені шляхом вивчення відмінностей у спостережуваних пошкодженнях клітин у присутності та відсутності метіоніну як поглинача. Наприклад, можуть відрізнятися пошкодження мембрани (проникність) або зміна білка. Нарешті, слід дослідити відмінності в деградації ДНК, що може мати значення для видалення гена, стійкого до антибіотиків [17].

Характеристика хімічних та технологічних аспектів утворення, моделювання та мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів після очищення води діоксидом хлору представлена у дослідженнях Caroline Korn, Robert C. Andrews, Michael D. Escobar (Онтаріо, Канада) та їх італійських колег Mariachiara Zanetti, Alberto Godio, Francesca Gilardi, Rita Binetti, Chiara Laugerі щодо розробки статистичних модельних рівнянь, здатних передбачити утворення хлориту та хлорату при застосуванні діоксиду хлору, у тому числі в реальному масштабі роботи водоочисної станції.

Перші автори [19] приходять до висновку, що застосованість моделей в ідеалі повинна бути обмежена рівнями параметрів у межах «граничних умов», представлених низьким і високим рівнями, які досліджувалися для кожного параметру. Отримані прогнози на основі значень параметрів поза межами цього діапазону ґрунтуватимуться на екстраполяції. Визнається, що рівняння не містять жодних свідчень, що стосуються важких металів чи інших неорганічних речовин, але зосереджені на фізичних, хімічних і типових робочих параметрах. Застосовуючи моделі до води, склад якої може не відповідати типовій питній воді (наприклад, високий рівень важких металів) необхідно враховувати її склад. Знову ж таки, оскільки прогностичні моделі засновані на логарифмічному журналі та включають двофакторну взаємодію, користувачам рекомендується оцінити «чутливість моделі» щодо споживання діоксиду хлору або утворення хлориту та хлорату для власних конкретних умов обробки.

У підсумку автори роботи [20] роблять наступні висновки.

Оскільки правила щодо DBP стають суворішими, підприємствам водопостачання доводиться коригувати свої стратегії роботи, щоб відповідати новим стандартам, зберігаючи залишковий вміст дезінфікуючого засобу, що забезпечує прийнятну мікробіологічну якість. У цій роботі [20] було розроблено підхід до моделювання, призначений для оцінки побічних продуктів, пов'язаних з діоксидом хлору, окрім добре відомого явища утворення ТГМ. Рівняння моделі на основі статистики були сформульовані з використанням даних, зібраних на очисних спорудах реального масштабу протягом 14 місяців, щоб охопити будь-які сезонні коливання.

Загальні результати, отримані в результаті цього дослідження [20], свідчать про те, що для зменшення утворення хлориту та хлорату, а також ТГМ єдиним параметром, на який можна втрутитися і на якому слід зосередити зусилля операторів комунальних послуг, є мінімізація вмісту органічних речовин у сирій воді.

Методи визначення діоксиду хлору, хлоритів і хлоратів в Україні із 2007 року регламентуються відповідними ДСТУ. Зважаючи на необхідність гармонізації вітчизняних нормативно-методичних документів із європейськими слід вважати за необхідне контроль хлоритів і хлоратів у питній воді проводити методом іонної хроматографії [21]. Перспективами подальших досліджень автори [21] вбачають проведення досліджень щодо апробації методу іонної хроматографії для одночасного визначення хлоритів і хлоратів у зразках води після її знезаражування різними окиснювачами (гіпохлоритом натрію, озоном, діоксидом хлору).

Мікробіологія діоксиду хлору.

Впродовж довгого 20-річного періоду вивчення діоксиду хлору автору не раз спадала на думку тією чи іншою мірою більш виражена штучність оцінки ефективності інактивації мікроорганізмів дезінфектантами, перш за все внаслідок надзвичайної мінливості їх концентрацій в динаміці впливу на структури того чи іншого мікроба. Це має безпосереднє відношення до практики водопідготовки, оскільки, будь яка природна вода, не кажучи вже про забрудненні поверхневі водойми, це система чисельних факторів мінімізації знезаражуючої дії дезінфектанту. В цьому сенсі чудова нагода постала після ознайомлення із теоретичним дослідженням [22], яке мало на меті моделювання динамічної кінетики інактивації мікроорганізмів розсіювальними (леткими) хімічними дезінфектантами, дози і концентрації яких перманентно мінливі в процесі дезінфекції.

Автор ретельно проаналізував існуючі статичні і динамічні версії моделей інактивації і прийшов до висновку щодо усунення їх математичних проблем шляхом заміни динамічною версією моделі Weibull. Результатом є звичайне диференціальне рівняння (ЗДР), яке можна розв'язати чисельно для майже кожного можливого реалістичного профілю концентрації.

Подібні моделі дезінфекції можна побудувати на основі альтернативних базових функцій розподілу. Прикладом є розподіл Фермі, який може враховувати криві виживання, що нагадують ступінчасту функцію та/або мають значний час затримки з логарифмічно-лінійним продовженням.

Той самий підхід до моделювання можна використовувати для режиму поповнення дезінфікуючого засобу та для врахування того, що відбувається, поки він не досягне своєї початкової концентрації. Незважаючи на складність результуючих рівнянь швидкості, вони також є звичайними диференціальними рівняннями (ЗДР) і можуть бути швидко розв'язані чисельно.

Особливо слід відзначити практичну привабливість цієї роботи [22], оскільки всі розрахунки можна робити з використанням програмного забезпечення, яке є у вільному доступі. Наприклад, зацікавлений читач може згенерувати власні динамічні криві виживання, як модель залежності від концентрації, використовуючи вільнозавантажувану інтерактивну демонстрацію

Wolfram

<https://demonstrations.wolfram.com/MicrobialSurvivalWithDissipatingDisinfectant/>

Надзвичайно важливим аспектом інактивації бактерій діоксидом хлору (як і будь яким іншим хімічним дезінфектантом), безпосередньо пов'язаним з динамічною інактивацією, конспективно розглянутою вище, є відмінності у чутливості мікроорганізмів, обумовлені впливом попередніх умов їх розмноження у навколишньому середовищі.

З точки зору авторів роботи [23], на чутливість *E. coli* до діоксиду хлору впливають чотири екологічні параметри росту: 1) характер живильного середовища, 2) ступінь поживного обмеження, 3) температура, 4) щільність культури. Це підтверджують результати дослідження [24]: за тих самих умов СТ дорівнює приблизно 0,10 мг/л·хв для *E. coli*, вирощеної в пакетному режимі, тобто при звичайному культивуванні, та приблизно 0,75 мг/л·хв для культур, вирощених у хемостаті (на збідненому поживному середовищі, яке моделює умови екологічної водної матриці, наприклад, водопровідної води).

У роботі Benarde et al. (1967) [25] розглядаються чотири гіпотетичні варіанти бактерицидної дії діоксиду хлору: 1) інгібування утворення аміноациладенілату або активації

амінокислот; 2) на рівні рибосом; 3) інактивації матричної РНК; 4) структурне руйнування рибосом. Автори висловлюють думку, що інактивація синтезу білка є найбільш імовірною.

У цьому контексті є дуже цікавою робота Ofori et al. (2018) [26], яка присвячена аналізу кінетики і механізмів інактивації діоксидом хлору таких актуальних бактеріальних контамінантів води, як *Pseudomonas aeruginosa* та *Staphylococcus aureus*.

Показано, що швидкі реакції діоксиду хлору з цистеїном, тирозином та триптофаном є місцями для ініціювання реакцій з цитоплазматичною мембраною. Також було продемонстровано, що діоксид хлору піддається надзвичайно швидким реакціям окислення з нікотинамідаденіндинуклеотидом (НАДН), який є ключовим коферментом у багатьох біологічних окисно-відновних реакціях, а також у синтезі аденозинтрифосфату (АТФ).

Висловлено думку, що діоксид хлору інактивує бактеріальні клітини не шляхом лізису, а шляхом дифузії через зовнішні та цитоплазматичні мембрани, збільшуючи їхню проникність та викликаючи вивільнення життєво важливих компонентів клітин, що, по суті, призводить до їхньої інактивації.

Отримані в даній роботі [26] результати кореспондуються із власними дослідженнями автора [27] щодо високого біоцидного ефекту діоксиду хлору по відношенню до актуальних збудників нозокоміальних інфекцій (*P. aeruginosa*, *S. aureus* та гриби роду *Candida*) при їх циркуляції у воді із систем водопостачання лікарняних закладів.

Встановлено наступне.

1. Еталонні (*P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. albicans*) і мультирезистентні штами мають різну резистентність до антимікробних препаратів, більш виражену у мультирезистентних штамів.

2. Вивчення залежностей «доза-час-ефект» при знезараженні води, що містить еталонні штами *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. albicans*, показало високу достовірність зниження кількості вирослих колоній при зростанні дози діоксиду хлору (ДХ) до 0,89 мг/л при максимальній дозі: 10^3 КУО/мл: $\chi^2=11,2599$; 7,4446; 53,0632 відповідно. При цьому, мінімальна доза ДХ $0,32\pm 0,05$ мг/л повністю інактивує всі три мікроорганізми, якщо доза зараження дорівнює 10^1 КУО/мл; при підвищенні дози зараження до 10^2 - 10^3 КУО/мл ДХ значно і статистично високо достовірно пригнічує ріст вивчених еталонних штамів мікроорганізмів.

3. Мультирезистентні штами *P. aeruginosa*, *S. aureus* і грибів роду *Candida* мають значно меншу чутливість до ДХ, ніж еталонні, що узгоджується з даними літератури. Загальна тенденція залежності впливу ДХ на вивчені мультирезистентні штами ідентична еталонним, проте більш виражена у порівнянні з ними.

4. Встановлено високу достовірність різниці між впливом мінімальної (0,31 мг/л) та двох максимальних (0,98; 1,52 мг/л) доз ДХ на вивчені мікроорганізми: $\chi^2=14,1907$; 14,0675; 25,4983 та 26,7086; 16,2025; 22,6384 відповідно.

5. Для інактивації мультирезистентних штамів *P. aeruginosa*, *S. aureus* та грибів роду *Candida* найбільш ефективними є дози ДХ у діапазоні 0,98-1,52 мг/л.

6. Резистентність до ДХ у вивчених дозах еталонних та госпітальних штамів зростає у ряді *P. aeruginosa* < *S. aureus* < (*C. albicans*) гриби роду *Candida*.

7. ДХ у дозах 0,98-1,52 мг/л є ефективним та надійним засобом знезараження води як можливого джерела нозокоміальних інфекцій.

8. Отримані дані свідчать про необхідність проведення досліджень щодо оцінки ефективності ДХ при дезінфекції медичного інструментарію, обладнання та поверхонь [27].

Характеризуючи механізм синергії низького рівня діоксиду хлору на інактивацію *E. coli* хлором автори [28] описують його послідовну процедуру. По-перше, низький рівень діоксиду хлору реагує з компонентами клітинної стінки *E. coli*, що призводить до збільшення її проникності. По-друге, підвищена проникність клітинної стінки прискорює проникнення хлору та залишкового діоксиду хлору у цитоплазму, а потім дезінфікуючий засіб реагує з цитоплазмою та викликає загибель клітин. Крім того, співіснування залишкового діоксиду хлору та вільного хлору також відіграє активну синергетичну роль.

Висновки цієї роботи [28] є передбаченням ідей, проаналізованих у книзі, присвяченій хімії діоксиду хлору [4]. Мова іде про вищезгадану монографію [17]. Це не що інше, як логічний взаємозв'язок хімії і мікробіології діоксиду хлору при інактивації бактерій. Суть ідеї полягає у тому, що в процесі інактивації бактерій діоксидом хлору утворюється вільний активний хлор як вторинний окиснювач. Їх сумісна синергічна дія полягає в тому, що діоксид хлору головним чином відповідає за пошкодження мембрани, завдяки чому утворений ФАС, як вторинний окиснювач, викликає пошкодження цитоплазми.

Прикладами ефективності бактерицидної дії діоксиду хлору є видалення небезпечних опортуністичних мікробів *Legionella ssp.* та *Mycobacterium ssp.*

При порівнянні діоксиду хлору з хлором та іншими дезінфектантами з'ясувалось, що тільки діоксид хлору був єдиним дезінфікуючим засобом, здатним знизити концентрацію легіонелл у застійних зонах системи водопостачання нижче рівня виявлення після початку промивання [29].

Значення СТ, розраховані за різних температур показали, що водоочисні споруди можуть досягти адекватного контролю *M. avium* за допомогою діоксиду хлору в межах очисної споруди або свердловини, забезпечуючи необхідний час контакту [30].

Робота [31] мала на меті представити огляд кінетики та механізмів інактивації вірусів діоксидом хлору. Ефективність інактивації сильно відрізняється для різних видів вірусів. Швидкість інактивації для різних серотипів вірусів може відрізнятися більш ніж на 284%. Як правило, для досягнення 4-log видалення вірусів (значення Ст як множення концентрації на час контакту) доза діоксиду хлору варіюється в діапазоні 0,06-10 мг/л·хв. Кінетика інактивації вірусів має дві фази: початкову фазу швидкої інактивації, за якою слідує фаза хвоста. Швидкість інактивації вірусів зростає зі збільшенням рН або температури, але демонструє різні тенденції зі збільшенням концентрації розчиненої органічної речовини (DOM). Пошкодження вірусних білків та 5'-некодуючої області в геномі сприяють інактивації вірусу після дезінфекції діоксидом хлору.

В уже загаданій дисертаційній роботі [27] автора досліджено залежності «доза-час-ефект» віруліцидної дії діоксиду хлору (ДХ) по відношенню до значущих вірусних контамінантів питної води (ПВ, АдВ, ВК та ЕСНО). За умови дотримання необхідного титру (1×10^{-7}) у вихідній (контрольній) суспензії вірусу встановлено повну відсутність ознак розмноження вірусу при дії ДХ у наступних дозах:

- на ПВ з титром 1×10^{-6} , 1×10^{-5} – $1,03 \pm 0,09$ - $1,02 \pm 0,04$ мг/л;
- на АдВ із титром 1×10^{-6} , 1×10^{-5} – $1,01 \pm 0,07$ - $1,03 \pm 0,07$ мг/л;
- на ВК із титром 1×10^{-5} – $1,03 \pm 0,05$ мг/л;
- на ЕСНО з титром 1×10^{-5} – $1,51 \pm 0,06$ мг/л.

Достовірність відмінності віруліцидної дії на вивчені віруси ДХ від його дози та термінів обліку ЦПД (порівняно з контролем) у всіх випадках слід розцінювати як високу ($\chi^2=16,200$).

Резистентність вірусів зростає у ряді поліовірус ~ аденовірус < вірус Коксаки < вірус ЕСНО.

Враховуючи, що в питній воді такі високі титри вірусів не зустрічаються (для стічної це можливо тільки з урахуванням її концентрування в 50 разів), можна зробити висновок, що для знезараження питної води від зазначених вірусів ефективними є дози ДХ в діапазоні 1,0-1,5 мг/л [27].

Результати вивчення віруліцидної дії ДХ стосовно вірусу пташиного грипу з гемагглютиніном H₅ при різних температурних режимах показали, що при температурі інкубації +4°C та експозиції 2 години ДХ проявляв значну віруліцидну дію при дозах $1,51 \pm 0,04$ та $1,96 \pm 0,06$ мг/л. При +36°C препарат був ефективним, починаючи з дози $1,0 \pm 0,02$ мг/л. При обох температурних режимах дози ДХ $1,51 \pm 0,04$ та $1,96 \pm 0,06$ мг/л були ефективнішими.

Таким чином, вірус пташиного грипу виявляє певну чутливість до ДХ при різних температурних режимах: при +4°C мінімальна ефективна доза становила $1,51 \pm 0,04$ мг/л, тоді як при +36°C ДХ надавав віруліцидну дію при дозі $1,0 \pm 0,02$ мг/л.

Враховуючи вищезазначене, перспективним є подальше дослідження віруліцидної ефективності ДХ при інших концентраціях, температурних режимах та експозиціях [27].

Головна мета роботи [32] полягала в оцінці рівнів інактивації *S. parvum oocyst* діоксидом хлору. Встановлено, що енергія активації діоксиду хлору на шість одиниць перевищувала значення, раніше знайдені для озону [33]. Це спостереження дозволяє припустити, що рівні інактивації *S. parvum oocyst* діоксидом хлору і озоном можуть бути ідентичними.

Порівняльні дані ефективності діоксиду хлору та інших засобів дезінфекції по відношенню до *N. gruberi* свідчать, що діоксид хлору при рН=9 і 25°C наближається до озону по ефективності [34].

Головний механізм інактивації діоксидом хлору бактеріальних спор полягає у пошкодженні внутрішньої мембрани спори. Це зумовлює порушення проникності плазматичної мембрани пророслої спори, попередником якої є внутрішня мембрана спори [35].

За даними [36] альгацидна дія діоксиду хлору полягає у впливі і на структури захисного покриття клітини, і на внутрішньоклітинні компоненти. Знебарвлення хлорофілу після окислення ясно вказує на пошкодження фотосинтетичного апарату та супроводжується збільшенням розчиненого органічного вуглецю, що відображає екстрацелюлярне виведення внутрішньоклітинного вмісту.

Результати показують, що завдяки своїй сильній окислювальній здатності діоксид хлору може руйнувати клітинну стінку, що призводить до витоку внутрішньоклітинних сполук та зміни форми. Механізм інактивації грибкових спор діоксидом хлору подібний до механізму інактивації бактерій, вірусів та найпростіших. Наприклад, діоксид хлору пошкоджує плазматичну мембрану *Candida albicans* головним чином шляхом пермеабілізації (процес збільшення проникності клітинної мембрани для певних речовин, що зазвичай не можуть легко проходити через неї). За іншими даними, діоксид хлору може викликати у спорах витік білків, ДНК, полісахаридів, іонів калію та кальцію [37].

Дослідження ефективності діоксиду хлору і хлориту на гетеротрофні бактерії, суспендовані і у біоплівці, незалежно від матеріалу [38] продемонструвало, що хлорит неефективний в інактивуванні. Діоксид хлору забезпечував інактивацію на рівні $\log 1,6-1,8$ для суспендованих бактерій та тільки на 1 \log інактивації для гетеротрофних бактерій у біоплівці при низькій концентрації 0,25 мг/л. Практична реалізація цих даних полягає в необхідності забезпечення залишкової концентрації діоксиду хлору, а не покладатися на знезаражуючу активність хлориту у зменшенні росту гетеротрофних бактерій у питній воді з водорозподільних систем.

Висновки

Аналізуючи дезінфекційні механізми діоксиду хлору, автори роботи [39] висловлюють певні думки, які слід розглядати як прикінцеві положення цієї книги.

Діоксид хлору є високо ефективним біоцидним реагентом для знезараження води. Однак, потрібні подальші дослідження для повного розуміння механізмів інактивації патогенів та токсинів. У зв'язку з цим ще потрібно вирішити кілька ключових питань.

В даний час дослідження механізму дезінфекції діоксидом хлору, особливо стосовно інактивації вірусів, все ще є недостатніми і, як правило, зосереджуються на конкретному типі мікроорганізмів. Необхідні подальші дослідження та експерименти для підтвердження мішеней інактивації різних типів мікроорганізмів.

Діоксид хлору нестабільний і має тенденцію розкладатися при нагріванні або під дією світла, що вимагає підготовки на місці для негайного використання. Розробка дезінфікуючих засобів із повільним вивільненням діоксиду хлору привернула значну увагу дослідників, але

критичні проблеми, такі як досягнення стабільної швидкості вивільнення, залишаються та потребують подальшого вирішення.

Оскільки діоксид хлору є неспецифічним окисним дезінфікуючим засобом, численні дослідження вивчали бактерицидний механізм діоксиду хлору. Однак недостатньо досліджень його впливу на клітини тварин і рослин. Тому при використанні діоксиду хлору для цілей дезінфекції та стерилізації потенційний вплив на здоров'я людей і тварин залишається критичною сферою, яка потребує подальших досліджень.

Фінансування. Дослідження не має зовнішніх джерел фінансування
Конфлікт інтересів. Відсутній.

REFERENCES

1. Mokienko AV, Petrenko NF. [Chlorine dioxide: application in water treatment technologies]. Odesa: Optimum; 2005. 486 p. Russian.
2. Mokienko AV, Petrenko NF, Gozhenko AI. [Water Disinfection. Hygienic and Medical-Ecological Aspects. Vol. 2. Chlorine Dioxide]. Odesa: TES; 2012. 604 p. Russian.
3. Mokienko AV. [Chlorine dioxide: application in water treatment technologies]. 2nd ed. revised and supplemented. Odessa: Phoenix; 2021. 336 p. Russian.
4. Mokienko AV. [Chlorine dioxide. Vol. 1. Chemistry. Monograph]. Ostroh; 2025. 611 p. Ukrainian. Available from: https://eprints.oa.edu.ua/id/eprint/9664/1/Dioksyd_hloru_T.1.pdf
5. Simpson G. “Stabilized” ClO₂ and ClO₂: A Review. 2013. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/367478906>
6. Yang X. Understanding the Role of Chlorine Dioxide as Pre-oxidant and Disinfectant. J Civil Environ. 2015;5(3):1000172.
doi: <https://doi.org/10.4172/2165-784x.1000172>
7. Aieta EM, Berg JD. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. J. AWWA. 1986;78(6):62-72.
doi: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1986.tb05766.x>
8. Xu M-Y, Lin Y-L, Zhang T, Hu CY, Tang Y-L, Deng J, Xu B. Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification: A review. Journal of Hazardous Materials. 2022;436:129195.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129195>
9. Gates DJ, Ziglio G, Ozekin K. State of the science of chlorine dioxide in drinking water. The Water Research Foundation, Fondazione Amga. 2009. Available from: <https://www.waterrf.org/research/projects/state-science-chlorine-dioxide-drinking-water>
10. Gan W, Ge Y, Zhongt Y, Yangt X. The Reactions of Chlorine Dioxide with Inorganic and Organic Compounds in Water Treatment: Kinetics and Mechanisms. Environmental Science: Water Research & Technology. 2020;6:2287-312.
doi: <https://doi.org/10.1039/D0EW00231C>
11. Jütte M, Hupperich K, Mutke XAM, Schmidt TC, Lutze HV. Mechanisms and byproduct formation in the application of chlorine dioxide. Comprehensive Analytical Chemistry. 2021;92:51-83.
doi: <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.01.003>
- 12. Gan W, Huang S, Ge Y, Bond T, Westerhoff P, Zhai J, Yang X. Chlorite formation during ClO₂ oxidation of model compounds having various functional groups and humic substances. Water Research. 2019;159:348-57.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.020>
13. Rouge V, Leeb Y, von Gunten U, Allarda S. Kinetic and mechanistic understanding of chlorite oxidation during chlorination: Optimization of ClO₂ pre-oxidation for disinfection byproduct control. Water Research. 2022;220:118515.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118515>

14. Wang D, Chen X, Luo J, Shi P, Zhou Q, Li A, Pan Y. Comparison of chlorine and chlorine dioxide disinfection in drinking water: Evaluation of disinfection byproduct formation under equal disinfection efficiency. *Water Research*. 2024;260:121932.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121932>
15. Yang X, Guo W, Lee W. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter. *Chemosphere*. 2013;91(11):1477-85.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.014>
16. Zhao R, Chew YMJ, Hofman JAMH, Lutze HV, Wenk J. UV-induced reactive species dynamics and product formation by chlorite. *Water Research*. 2024;264:122218.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122218>
17. Jütte M. Fundamental reaction mechanisms of chlorine dioxide during water treatment - Reactions with phenols and biomolecules during inactivation mechanisms [Ph.D. Thesis]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt. 252 p. Available from: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24197>
18. Cho M, Kim J, Kim JY, Yoon J, Kim J-H. Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. *Water Research*. 2010;44(11):3410-8.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.017>
19. Korn C, Andrews RC, Escobar MD. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Research*. 2002;36(1):330-42.
doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00194-4)
20. Zanetti M, Godio A, Gilardi F, Binetti R, Laureri C. Chlorine dioxide by-products predictive models for drinking water oxidation treatment. *Water Supply*. 2008;8(3):331-8.
doi: <https://doi.org/10.2166/ws.2008.079>
21. Mokiienko AV, Spasonova LM, Bondarchuk OYu. [Analysis of methods for determination of chlorine dioxide, chlorite and chlorate anions in drinking water]. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences*. 2023;1(317):294-9. Ukrainian.
doi: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2023-317-1-294-299>
22. Peleg M. Modeling the dynamic kinetics of microbial disinfection with dissipating chemical agents – A theoretical investigation. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2021;105:539-49.
doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-020-11042-8>
23. Benarde MA, Snow WB, Olivieri VP, Davidson B. Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide. *Appl. Environ. Microbiol*. 1967;15(2):257-65.
doi: <https://doi.org/10.1128/am.15.2.257-265.1967>
24. Berg JD, Matin A, Roberts PV. Effect of Antecedent Growth Conditions on Sensitivity of Escherichia coli to Chlorine Dioxide. *Appl. Environ. Microbiol*. 1982;44(4):814-9.
doi: <https://doi.org/10.1128/aem.44.4.814-819.1982>
25. Berg JD, Hoff JC, Roberts PV, Matin A. Resistance of bacterial subpopulations to disinfection by chlorine dioxide. *J. AWWA*. 1988;80(9):115-9.
doi: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1988.tb03106.x>
26. Ofori I, Maddila S, Lin J, Jonnalagadda SB. Chlorine dioxide inactivation of Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus in water: the kinetics and mechanism. *J. Water Pro. Eng*. 2018;26:46-54.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.001>
27. Mokienko AV. [Ecological and hygienic principles of safety of water disinfected with chlorine dioxide] [dissertation]. Kyiv; 2009. 348 p. Russian.
28. Yang W, Yang D, Zhu S-Y, Chen B-Y, Huo M-X, Li J-W. The synergistic effect of Escherichia coli inactivation by sequential disinfection with low level chlorine dioxide followed by free chlorine. *Journal of Water and Health*. 2012;10(4):557-64.
doi: <https://doi.org/10.2166/wh.2012.067>

29. Loret JF, Robert S, Thomas V, Cooper AJ, McCoy WF, Levi Y. Comparison of disinfectants for biofilm, protozoa and Legionella control. *Journal of Water and Health*. 2005;3(4):423-33.
doi: <https://doi.org/10.2166/wh.2005.047>
30. Vicuna-Reyes JP, Luh J, Marinas BJ. Inactivation of *Mycobacterium avium* with chlorine dioxide. *Water research*. 2008;(42):1531-8.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.035>
31. Ge Y, Zhang X, Shu L, Yang X. Kinetics and Mechanisms of Virus Inactivation by Chlorine Dioxide in Water Treatment: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2021;106:560-7.
doi: <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03137-3>
32. Ruffell KM, Rennecker JL, Marinas BJ. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide. *Water Research*. 2000;34(3):868-76.
doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00187-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00187-6)
33. Rennecker JL, Marinas BJ, Owens JH, Rice EW. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with Ozone. *Water Research*. 1999;33(11):2481-8.
doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00116-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00116-5)
34. Chen YSR, Sproul OJ, Rubin AJ. Inactivation of *Naegleria gruberi* cysts by chlorine dioxide. *Water Research*. 1985;19(6):783-9.
doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90127-7)
35. Young SB, Setlow P. Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by hypochlorite and chlorine dioxide. *Journal of Applied Microbiology*. 2003;95(1):54-67.
doi: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2003.01960.x>
36. Sukenik A, Teltch B, Wachs AW, Shelef G, Nir I, Levanon D. Effect of oxidants on microalgal flocculation. *Water Research*. 1987;21(5):533-9.
doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90061-3)
37. Wen G, Xu X, Huang T, Zhu H, Ma J. Inactivation of three genera of dominant fungal spores in groundwater using chlorine dioxide: Effectiveness, influencing factors, and mechanisms. *Water Research*. 2017;125:132-40.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.038>
38. Cagnon GA, Rand JL, O'Leary KC, Rygel AC, Chauret C, Andrews RC. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms. *Water Research*. 2005;39(9):1809-17.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.004>
39. Jiang Y, Qiao Y, Jin R, Jia M, Liu J, He Z, Liu Z. Application of chlorine dioxide and its disinfection mechanism. *Archives of Microbiology*. 2024;206:400.
doi: <https://doi.org/10.1007/s00203-024-04137-7>

Надійшла до редакції / Received: 27.09.2025