

Резюме

ВИКОРИСТАННЯ ОЗОНО-ПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ ДЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ЄМКОСТЕЙ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ПРІСНОЇ ВОДИ НА СУДАХ МОРСЬКОГО ФЛОТУ

*Голубятников М.І., Герасимова Н.В.,
Редько Є.Д., Стецюра Л.А.,
Назарчук І.К., Красіловська О.М.,
Стаховець О.В.*

На підставі проведеннях експериментальних і натурних досліджень розроблений спосіб знезараження судових цистерн для зберігання питної води за допомогою використання озono-повітряної суміші. Підтверджена його ефективність і економічність.

Ключові слова: санепіднагляд, озono-повітряна суміш.

Summary

THE USAGE OF AIR-OZONE MIXTURE FOR DISINFECTION OF CONTAINERS WHICH ARE USED FOR KEEPING FRESH WATER ON THE SEA GOING MARINE SHIPS

*Golybyatnikov N.I., Gerasimova N.V.,
Redko E.D., Stecura L.A., Nazarchuk I.K.
Krasilovskya E.N., Stakhovets O.V.*

On the grounds of experimental and field observations was found the way to disinfect fresh water ship tanks with the help of air-ozone mixture. The effectiveness and economy of this way are confirmed.

Keywords: sanitary epidemiological inspection, air-ozone mixture.

*Впервые поступила в редакцию 31.05.2011 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*

УДК 574.64:595.324

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХЛОРАТА КАК ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИИ ДИОКСИДОМ ХЛОРА СТОЧНЫХ ВОД

*Петренко Н.Ф. *, Мокиенко А.В. *, Дятлов С.Е. ***

** Украинский НИИ медицины транспорта Минздрава Украины, г. Одесса;*

*** Одесский филиал Института биологии южных морей им А.О. Ковалевского Национальной академии наук Украины*

Ключевые слова: хлорат, вода, обеззараживание, диоксид хлора

Введение

Проблема загрязнения водной среды хлоратом (KClO_3) связана, прежде всего, с широким использованием этого вещества в различных отраслях промышленности, главным образом как гербицида, дефолианта, отбеливателя и исходного реагента в производстве диоксида хлора. За рубежом проводилась и продолжает осуществляться всесторонняя экотоксикологическая оценка этого ксенобиотика, о чем свидетельствует критический обзор по экотоксичности хлората для водных организмов [1]. Судя по данным отечественной литературы, подобные исследования в нашей стране отсут-

ствуют. Например, ПДК хлората натрия (20 мг/дм^3) для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования регламентируется документами 80-х годов [2 - 4].

Ранее нами показана эффективность диоксида хлора при обеззараживании вторично-очищенных сточных вод [5, 6] и обоснована экологическая безопасность самого реагента и хлорита, как производного, по отношению к длинно- [7] и коротко - [8] циклическим гидробонтам. Что касается хлората, как дополнительного побочного продукта, такие исследования, по нашим данным, в Украине не проводились.

Цель работы

Экологическая оценка влияния хлората на выживаемость, плодовитость и скорость прироста короткоциклических гидробионтов.

Материалы и методы исследований

В соответствии с современными подходами, степень и характер загрязнения водной среды оценивается с помощью триады методов – биотестирования, методов аналитической химии и биоиндикации (рис. 1).

Под биотестированием обычно понимают процедуру установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов.

Оценка отклика живого организма на действие среды, содержащей биодоступные загрязняющие вещества, дает информацию, которая в принципе не может быть получена при анализе содержания токсиканта в среде или в организме. Прямые и косвенные взаимодействия токсических веществ и их метаболитов в среде и организме, синергическое и антагонистическое действие токсикантов

находят отражение в реакциях тест-объектов [9].

Благодаря простоте, оперативности и доступности результаты биотестирования используются в качестве опорных параметров уровня токсичности природных сред для составления прогнозов состояния природных сообществ в системе биологического мониторинга континентальных и морских экосистем [10].

Центральное место занимают методы биотестирования при проведении токсикологической оценки промышленных, сточных бытовых, сельскохозяйственных,



Рис. 1. Триада методов оценки токсичности водной среды

дренажных, загрязненных природных вод с целью выявления потенциальных источников загрязнения, в контроле аварийных сбросов высокотоксичных сточных вод. Привлечение биотестов для оценки токсичности сточных вод, подаваемых на очистные сооружения биологического типа, позволяет предупредить проникновение веществ, опасных для биоценозов активного ила. Биотесты используются для определения уровня безопасного разбавления сточных вод с целью учета результатов биотестирования при корректировке и установлении предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ, поступающих в водоемы со сточными водами. Экологическая экспертиза новых материалов, средств защиты растений, удобрений, дезинфицирующих препаратов, технологий очистки, проектов очистных сооружений и многое другое также не обходится без биотестов.

В Украине существует система оценки токсичности природных и сточных вод, а также отдельных химических соединений методами биотестирования, которые утверждены как государственные стандарты [11, 12].

В соответствии с этими нормативными документами острая токсичность природных морских вод и различных категорий сточных вод, сбрасываемых в море, в настоящее время устанавливается по выживаемости лабораторных тест-объектов – *Daphnia magna* Straus (Crustacea: Cladocera) и *Nitocra spinipes* Voeck (Harpacticoida: Copepoda).

Из партеногенетической культуры ветвистоусых ракообразных *D. magna* отбирались половозрелые самки с эмбрионами и помещались в чашки Петри с приготовленными растворами токсикантов. Регистрировали выживаемость, линьки самок, следили за возможным абортацией яиц в максимальных значениях токсикантов. Экспозиция экспериментов составила 96 ч. В ходе эксперимента за 2 ч. до смены растворов в чашки Петри вносили 1–2 капли суспензии дрожжей и *Chlorella* sp., что, судя по

наполненности кишечника, удовлетворяло пищевым потребностям рачков.

Растворы токсикантов готовили каждый день. При обработке данных экспериментов использовали метод пробит-анализа, рекомендуемый для анализа результатов биотестирования [13], реализованный в MS Excell.

Хронический эксперимент выполнен на лабораторной культуре ветвистоусого ракообразного *D. magna*. В исследуемые растворы помещали по три партеногенетических самки, возрастом 1-2 суток, эксперименты выполнены в трех повторностях. Следили за плодовитостью в экспериментальных пробах и контроле, отрожденную молодежь подсчитывали и удаляли. Рачки экспонировались в пластиковых стаканчиках объемом воды 70 мл. В качестве корма вносили 0,3 мл суспензии пекарских дрожжей.

Условия проведения анализа: температура 20 ± 2 °С, фотопериод 16 ч - день, 8 ч – ночь. В ходе анализа тест-организмы не получали корма.

Для беспозвоночных определялись результирующие токсикометрические показатели растворов хлората для беспозвоночных: LC_0 – концентрация, не вызывающая токсического эффекта; LC_{50} – медианная летальная концентрация, приводившая к смертности 50 % тест-объектов; LC_{100} – абсолютно летальная концентрация.

Исследование проб воды и контроля выполнено в 30 мл сосудах при плотности посадки 1 организм на 0,5 мл. Анализ каждой пробы выполнен в 4-х повторностях. Через 48 и 96 ч. в каждом варианте подсчитывали количество выживших ракообразных. Критерием острой токсичности хлората являлась гибель более чем 50 % особей в течение экспозиции [10].

В качестве критерия токсичности использовали коэффициент нарушения репродукции [11], который рассчитывали по формуле:

$$K_{нр} = 1 - \frac{F_t}{F_k}, \text{ где}$$

F_t – средняя плодовитость на одну самку в исследуемом растворе;

F_k – средняя плодовитость на одну самку в контроле.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результирующие токсикометрические показатели растворов хлората для тест-объектов. Расчеты проводили для уровня значимости 0,05. Стандартная ошибка для LC_{50} составила 1,4.

На рис. 2 представлены диапазоны минимальных и максимальных значений LC_{50} , а также LC_0 и LC_{100} . Как видно из представленных данных, LC_{50} для *D. magna* и *N. spinipes* отличались незначительно.

Токсичность раствора хлората определяли по критерию величины максимального разведения, при котором регистрируется острый токсический эффект. Величиной, обратной данному разведению, является балл интегральной токсичности (БТи). Как следует из рис. 3, балл токсичности, рассчитанный методом пробит-анализа для *D. magna*, равен

0,53. Таким образом, полученное значение БТи соотносится с величиной LC_{50} , равной 0,56 мг/дм³.

На рис. 4. изображена диаграмма рассеивания выживаемости дафний в растворах хлората. Пунктирная линия соответствует доверительным интервалам для уровня значимости 0,05. Как следует, из представленного рисунка доверительные интервалы не перекрыты, что свидетельствует о статистически достоверных отличиях между остро летальными значениями и концентрациями, не приводящими к гибели.

В хронических экспериментах тестировали действие растворов хлората на *D. magna* в течение 21 сут. Фиксировали продолжительность полового созревания, количество пометов, плодовитость и продолжительность эмбрионального развития.

Суммарная плодовитость самок *D. magna* находилась в зависимости от концентрации хлората. Показатели плодовитости были близки к контрольной группе самок в концентрациях 50 и 25 мг/дм³.

Таблица 1

Токсикометрические показатели хлората

Тест-объект	Экспозиция, час	Токсикометрические показатели, мг/дм ³					
		LC_0	LC_{10}	LC_{16}	LC_{50}	LC_{84}	LC_{100}
<i>D. magna</i>	96	240	300	350	560	770	880
<i>N. spinipes</i>	48	250	300	370	590	820	930

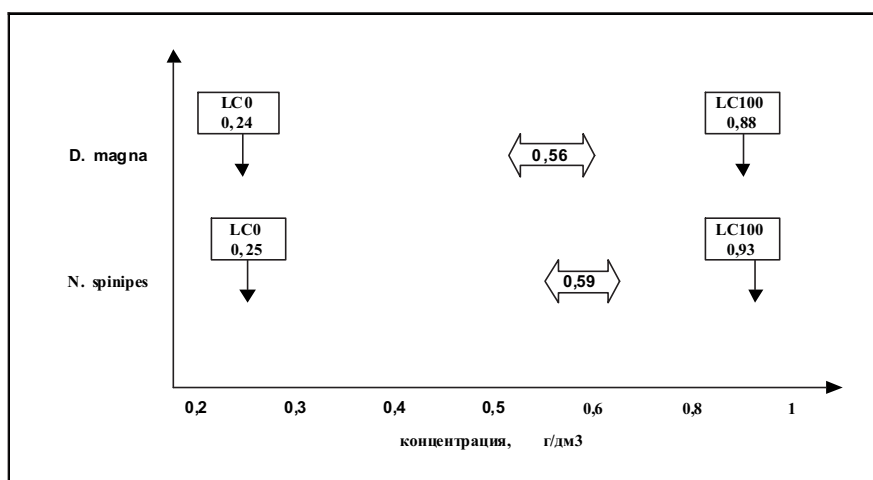


Рис. 2. Результирующие токсикометрические показатели хлората для тест-объектов.

Достоверное снижение плодовитости отмечено в диапазоне 25-100 мг/дм³. Индивидуальная плодовитость самок при концентрации 100 мг/дм³ была выше, чем при 250 и 150 мг/дм³, что может свидетельствовать о стимулирующем эффекте. В

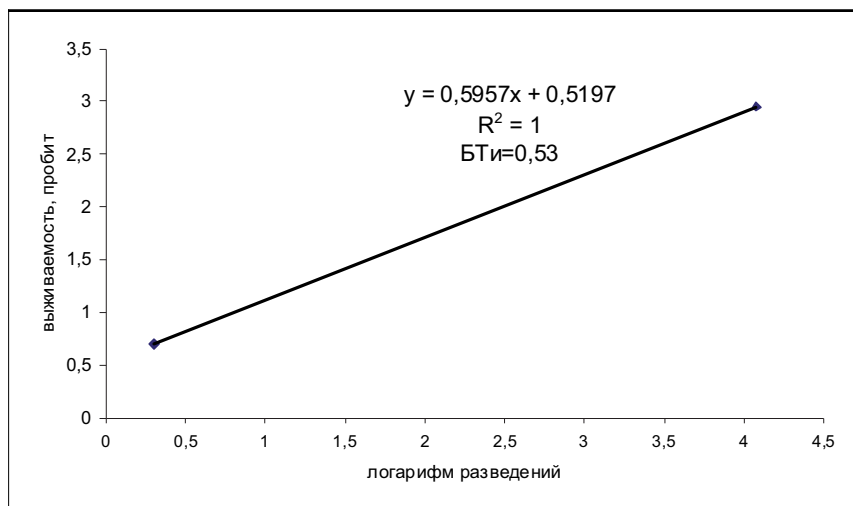


Рис. 3. Выживаемость *D. magna* в разведениях раствора хлората и балл интегральной токсичности (БТи)

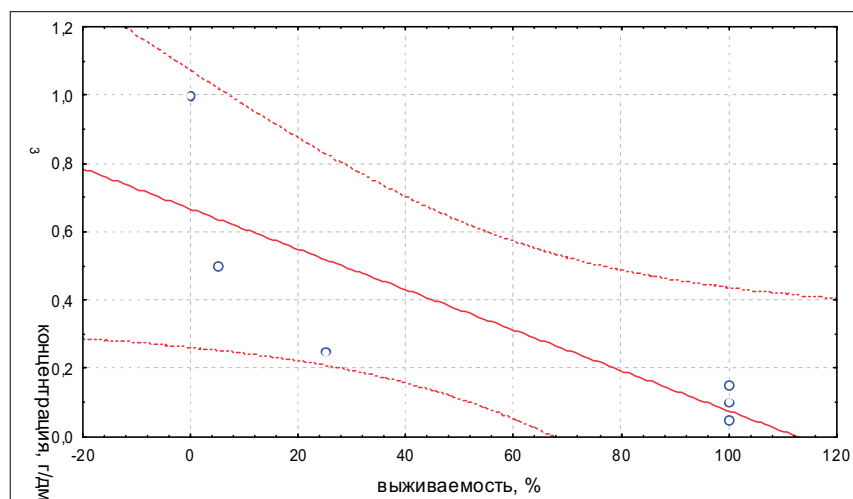


Рис. 4. Выживаемость *D. magna* в растворах $KClO_3$ экспозиция 96 ч

концентрации 100 мг/дм^3 отмечена наи-

Таблица 2

Влияние хлората на репродуктивные параметры *D. magna* в хроническом эксперименте

Концентрация хлората, мг/дм^3	Продолжительность полового созревания, сут	Продолжительность эмбрионального развития, сут	Количество пометов на одну самку, экз
	М +/- m	М +/- m	М +/- m
250	$7,2 \pm 1,2^*$	$3,5 \pm 0,3^*$	$4,7 \pm 1,0^*$
200	$6,9 \pm 1,1^*$	$3,3 \pm 0,5^*$	$4,9 \pm 1,3^*$
150	$6,2 \pm 1,0^*$	$2,9 \pm 0,4^*$	$4,7 \pm 1,1^*$
100	$6,0 \pm 1,4$	$2,6 \pm 0,2^*$	$5,0 \pm 1,3^*$
75	$5,7 \pm 0,7$	$2,55 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,5$
50	$5,8 \pm 0,3$	$2,49 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,2$
25	$5,8 \pm 0,5$	$2,44 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,4$
10	$5,8 \pm 0,4$	$2,44 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,3$
Контроль	$5,8 \pm 0,5$	$2,45 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,4$

* - достоверность отличий ($p < 0,05$)

большая вариабельность в плодовитости.

Результаты хронического эксперимента показали, что концентрация 500 мг/дм^3 раствора хлората обладает ярко выраженным токсическим эффектом для *D. magna*, а максимальная составляла 250 мг/дм^3 . В диапазоне концентраций $250-100 \text{ мг/дм}^3$ (табл. 2) отмечена хроническая токсичность, что выражалось в достоверном снижении плодовитости в пересчете на одну самку по сравнению с контролем, задержке продолжительности полового созревания и эмбрионального развития.

В работе [1] представлена оценка токсичности хлората по отношению к гидробионтам (микроорганизмы, водоросли, беспозвоночные и рыбы). Установлены следующие средние уровни LC_{50} для пресноводных и морских разновидностей: микроорганизмы - $38\ 583 \text{ мг/дм}^3$; микроводоросли - 563 мг/дм^3 ; беспозвоночные - 2442 мг/дм^3 ; рыбы - 3815 мг/дм^3 .

дм³. Следует отметить, что морские красные макроводоросли были нечувствительны к хлорату, тогда как определенные морские бурые макроводоросли (например, *Fucus* sp.) оказались исключительно чувствительными (острая токсичность < 0,1 мг/дм³). Основываясь на данных литературы, позволяющих предположить, что хлорат поступает в клетки растений посредством ассимиляции нитрата и последующего восстановления в хлорит, авторы приходят к выводу о конкурентном взаимодействии нитрата и хлората в системе N – редуктазы. В другой работе [14] показано, что анаэробный рост с хлоратом, как акцептором электронов, является высокоэнергетическим процессом, при котором происходит восстановление хлората до хлорида в результате фосфорилирования.

Следует отметить, что полученные нами результаты острой токсичности хлората по отношению к *D. magna* и *N. spinipes* как зоопланктону (560, 590 мг/дм³ соответственно) практически совпадают с данными вышеуказанной работы [1] по фитопланктону (563 мг/дм³). С другой стороны, объяснение парадоксально низкой LC₅₀ (< 0,1 мг/дм³) для бурых макроводорослей восстановлением хлората в хлорит соотносится с нашими данными об острой токсичности хлорита для коротко-циклических гидробионтов *D. magna* и *Artemia salina* L. — LC₅₀ составляла 1,2 и 0,8 мг/дм³ соответственно [8].

Выводы

1. Острая токсичность хлората (LC₅₀) для двух видов коротко-циклических гидробионтов *D. magna* и *N. spinipes* практически идентична и составляет 560 и 590 мг/л соответственно.
2. Хлорат в концентрации 100-250 мг/дм³ оказывает достоверное ($P < 0,05$) токсическое воздействие на репродуктивные параметры *D. magna* в хроническом эксперименте.
3. Данные литературы и результаты наших исследований свидетельствуют о необходимости продолжения ис-

следований экотоксичности хлората, в том числе как побочного продукта при обеззараживании диоксидом хлора вторично-очищенных сточных вод.

Литература

1. Van Wigk D. J. The Ecotoxicity of Chlorate to Aquatic Organisms: A Critical Review / D. J. Van Wigk, T. H. Hutchinson // *Ecotoxicology and Environmental safety*. – 1995. – V. 32. – P. 244 –253.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: № 2932 - 83. – М. : МЗ СССР, 1983. – 61 с.
3. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630 – 88. – М. : МЗ СССР, 1988. – 69 с.
4. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водах санитарно-бытового водопользования и рыбохозяйственных водоемах // Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский [и др.]. – К.: Наукова думка, 1980. – Ч. 2. – С 347 – 364.
5. Петренко Н. Ф. К обоснованию применения диоксида хлора для обеззараживания бытовых сточных вод / Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко // *Довкілля та здоров'я*. – 2004. – № 1. – С. 14 – 17.
6. Петренко Н. Ф. Диоксид хлора как средство обеззараживания сточных вод (обзор литературы и собственных исследований) / Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко, Е. К. Созинова, М. В. Шутько // *Гигиена населенных мест*. – 2007. – Вып. 50. – С.60 – 65.
7. Мокиенко А.В. Эколого-гигиеническая оценка влияния хлоритов как производных диоксида хлора при обез-

- зараживании сточных вод на бентосную водоросль *Ulva rigida* AG / А. В. Мокиенко, Н. Ф. Петренко, Г. Г. Миничева, С. Е. Дятлов // Загальна патологія та патологічна фізіологія. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 38 – 43.
8. Мокиенко А.В. Эколого-гигиеническая оценка влияния хлоритов как производных диоксида хлора при обеззараживании сточных вод на морские и пресноводные короткоциклические гидробионты / А. В. Мокиенко, Н. Ф. Петренко, Г. Г. Миничева, С. Е. Дятлов // Вісник морської медицини. – 2008. – № 2 (40). – С. 46 – 50.
 9. Брагинський Л.П. Теоретичні передумови (загальні концепції токсикологічної гідроекології) // Гідроекологічна токсикометрія та біоіндикація забруднень: Теорія, методи, практика використання. – Львів: Світ, 1995. – С. 7–39.
 10. Филенко О.Ф., Михеева И.В. Основы водной токсикологии. – М.: Колос, 2007. – 144 с.
 11. ДСТУ 4173-2003. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996, MOD). – Київ: Держспоживстандарт України, 2004. – 18 с.
 12. ДСТУ 4174-2003. Якість води. Визначення сублетальної та хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 1076:2000, MOD).
 13. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод (за ред. В.Д. Романенка), НАН України. Ін-т гідробіології. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
 14. Malmqvist A. Anaerobic Growth of Microorganisms with Chlorate as an Electron Acceptor / A. Malmqvist,

Welander T., Gunnarsson L. // Appl. Environ. Microbiol. – 1991. – V. 57, N. 8. – p. 2229 –2232.

Резюме

ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ХЛОРАТУ ЯК ПОБІЧНОГО ПРОДУКТУ ПРИ ЗНЕЗАРАЖЕННІ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ СТИЧНИХ ВОД

Петренко Н.Ф., Мокиєнко А.В., Дятлов С.Є.

Надано результати екологічної оцінки хлорату як побічного продукту при знезараженні води діоксидом хлору. Висловлено думку про необхідність продовження досліджень і розробки безпечного рівня хлорату для води водойм із включенням у відповідні нормативні документи.

Ключові слова: хлорат, вода, знезараження, діоксид хлору

Summary

ECOLOGICAL ASSESSMENT OF CHLORATE AS BY-PRODUCT AT DISINFECTION BY CHLORINE DIOXIDE OF WASTE WATER

Petrenko N.F. , Mokienko A.V., Diatlov S.E.

It is presented results ecological assessment of chlorate as by-product at disinfection of water by chlorine dioxide. The opinion on necessity of continuation of researches and working out of safe level of chlorate for water of reservoirs with incorporation in the conforming standard documents is expressed.

Keywords: chlorate, water, disinfection, chlorine dioxide

Впервые поступила в редакцию 20.09.2010 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования