

УДК 628.16

Н.А. АТАНОВ

кандидат технических наук, профессор кафедры водоснабжения и водоотведения Самарский государственный архитектурно-строительный университет

М.А. СИДОРЕНКО

магистрант факультета инженерных систем и природоохранного строительства Самарский государственный архитектурно-строительный университет

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ БИОЦИДА

THE MECHANISM OF ACTION OF BIOCIDES

Рассматривается вопрос о механизме действия биоцидов по регулированию интенсивности биологических процессов в оборотных системах водоснабжения: классификация биоцидов, устойчивость биоценоза к действию биоцида, режимы дозирования ингибирования.

Ключевые слова: оборотная система водоснабжения, биоциды, устойчивость биоценозов.

По характеру своего действия токсиканты подразделяются на биоциды, уничтожающие микробных возбудителей биоповреждений; биостатики, тормозящие рост микроорганизмов; репелленты, вызывающие отпугивающий эффект у агентов биоповреждений [2].

Классификация биоцидов. Химические средства защиты от биоповреждений классифицируют по биологическому действию, назначению и объектам применения, химическому составу.

По биологическому (биоцидному) действию к химическим средствам защиты от биоповреждений относят: фунгициды, бактерициды, альгициды и моллюскициды.

Классификация биоцидов по химическому составу следующая: неорганические соединения; углеводороды, галогенуглеводороды и нитросоединения; альдегиды, кетоны, органические кислоты и их производные; амины, соли аминов и четвертичные аммониевые соединения.

Неорганические соединения. Ряд катионов тяжелых металлов обладает токсическим действием на живые организмы. По интенсивности фунгицидного действия основные металлы можно разделить на три группы: наиболее токсичные - серебро, ртуть, медь; средней токсичности - кадмий, хром, свинец, кобальт, цинк; наименее токсичные - железо, кальций.

Dealt with the question of the mechanism of action of biocides to regulate the intensity of the biological processes in the circulating water systems: classification of biocides, resistance of biocenose to the action of a biocide, dosing modes of inhibition.

Keywords: circulating water system, biocides, resistance of biocenose.

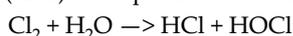
Элементарноорганические соединения. В этих соединениях металл или другой элемент связан с одним или более атомом углерода, входящим в органический радикал. Например, в органофосфатную кислоту вводят катион Zn или Cu или тот и другой катион вместе.

Так как биоциды вводят вместе с ингибитором, они подразделяются на окисляющие и неокисляющие. Высокая эффективность окисляющих биоцидов перевешивается их быстрым разложением, образованием нежелательных вторичных продуктов - органических соединений [3]. Обработка воды производится быстро, что вызывает необходимость быстрого сброса воды, эффект от обработки сохраняется сравнительно недолго, что дает возможность микроорганизмам создать новые штаммы, устойчивые к дозе. По этой причине раньше чаще использовали неокисляемые биоциды, так как они обеспечивают долговременную защиту от биологической атаки. Стабильность неокисляемых биоцидов в то же время является их существеннейшим недостатком, поскольку при сбросе воды необходимо убедиться, что окружающей среде не будет нанесен ущерб.

К неокисляющим биоцидам относятся: четвертичные аммониевые соли; смесь изомеров; смесь, содержащая глутаровый диальцигид; смесь неионногенных поверхностно-активных веществ и полимерные соединения.

Наиболее часто применяющиеся *окисляющие биоциды* - это хлор, диоксид хлора, озон и перекись водорода. Добавление хлора широко распространено в промышленном секторе, хотя оно связано с вероятным образованием органических соединений хлора в циркуляционной воде, содержащей много органики.

Газообразный хлор, будучи растворенным в воде, испытывает реакцию диспропорционирования, в результате которой образуются соляная кислота (HCl) и хлорноватистая кислота (HOCl):



Окисление веществ живой клетки в этом контексте представляет особую важность. Энзимы - это биологические катализаторы, которые помогают клеткам регулировать метаболические процессы. Они являются наиболее чувствительной частью клетки. Поскольку энзимы находятся внутри клетки, защищенные клеточной мембраной, биоцид должен проникнуть сквозь эту мембрану, прежде чем оказать действие.

Анализ литературных сведений [1] указывает на тенденцию роста дозы хлора, рекомендуемой для обработки оборотной воды (табл. 1).

Анализ результатов показал, что за 30 лет удельные нормируемые дозы хлора возросли более чем в три раза.

На предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности обработка оборотной воды хлором не эффективна. При вводе

хлора в воду часть его бесполезно расходуется на разрушение и окисление органических и некоторых неорганических веществ. Обеспечение остаточного хлора в количестве 0,5 мг/л в оборотной воде требует начальной дозы более 10 мг/л.

Установлено, что после хлорирования споры бактерий остаются в воде и служат пищей для новых микроорганизмов и грибов, попадающих в воду. Таким образом, в хлорированной воде через некоторое время содержание бактерий может увеличиться. Хлорирование уничтожает водоросли, но не действует на весь биоценоз в целом. Д.И. Кучеренко и соавторы отмечают, что биоценоз, развивающийся в системах теплообменных аппаратов, адаптируется к хлору.

Обработка оборотной воды 1276 отделения КЗСС проводилась цинк-хром-фосфатным ингибитором. Дозы компонентов, составляющих ингибиторную смесь, были следующими, мг/л: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 9,1; ZnSO_4 - 6,9 и $(\text{NaPO}_3)_n$ - 6,9. Бактерицидная активность этих соединений и их смеси была оценена изучением микробного числа и микроскопированием обработанной биоцидами воды. После ввода ингибиторной смеси в воду количество сапрофитных бактерий постепенно снижалось. За первые двое суток опыта количество их уменьшилось на 46 %. Через 4 суток в посевах на МПА появились сапрофиты. В последующие 18 суток наблюдалось резкое увеличение бактериальной массы до $121 \cdot 10^5$ кл/мл, что превысило количество бактерий в воде до обработки ингибитором в 19 раз.

Таблица 1

Удельный расход хлора для обработки оборотной воды

Доза хлора, мг/л		Продолжительность хлорирования, мин	Периодичность хлорирования, раз/сут	Расход хлора, г/сут на 1 м ³ /ч		Источники
min	max			min	max	
2,0	4,5	6-10	15-24	3,0	18,0	Г.Е. Крушель, 1939-1940
1,5	7,5	15-20	12	4,5	30,0	В.А. Клячко, И.Э. Апельцин, 1962
4,0	10,0	60	2-4	8,0	40,0	А.Ф. Шабалин, 1972
5,0	10,0	40-60	2-6	6,66	60,0	СНиП П-31-74. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения, 1975

Таблица 2

Интенсивность роста бактерий под влиянием различных компонентов ингибиторной смеси

Группа бактерий	Компоненты ингибитора			Контроль
	Zn^{2+}	CrO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
Сульфатредуцирующие	++	++	+++	+
Азотфиксирующие	+++	-	++++	++++

Рост бактериальных популяций может быть ограничен вследствие исчерпания доступных источников питания или накопления токсичных продуктов обмена веществ.

В лабораторных условиях были поставлены опыты с целью выяснения влияния каждого из компонентов ингибиторной смеси на жизнедеятельность некоторых групп бактерий (табл. 2).

Посевы делали из оборотной воды 1276 отделения КЗСС. На среде Бредемана выращивали азотфиксирующие бактерии и на среде Старки - сульфатредуцирующие бактерии. Контролем являлись чашки Петри с питательной средой без ингибитора. Интенсивность роста колоний бактерий оценивали в баллах количеством знака «+». Анализ результатов показывает угнетающее действие хроматов на рост азотфиксирующих бактерий и стимулирующее влияние фосфатов на сульфатредуцирующие бактерии.

Таким образом, подавление биоценоза в оборотной системе вызывает значительные трудности из-за устойчивости биоценоза к ядам.

Биоцидная обработка для подавления тионовых бактерий (ТБ) и сульфат-восстанавливающих бактерий (СВБ) описана в [1]. Исследования по биоцидной обработке бактерий СВБ и ТБ были проведены Б.М. Тесля, И.С. Чупаревой, В.В. Бурловым в НПО Лен-НЕФТЕХИМ.

Результаты биоцидной обработки от ТБ и СВБ приведены в табл. 3.

Хлор в концентрациях 5,9 мг/л при длительности обработки 1 ч подавляет развитие тионо-

вых бактерий в оборотной воде при концентрации ТБ $2,5 \cdot 10^3$ кл/мл. Однако при увеличении концентрации тионовых бактерий до $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл его эффективность снижается. На СВБ хлор не действует.

Обработка медным купоросом в концентрации 2 мг/л по Cu^{2+} кл/мл при длительности обработки 1 ч подавляет развитие СВБ при концентрации $3,5 \cdot 10^2$ кл/мл, но она не эффективна при концентрациях СВБ $5 \cdot 10^4$ кл/мл. На ТБ медный купорос не влияет.

Таким образом для двух видов бактерий ТБ и СВБ требуется обработка воды, как хлором, так и медным купоросом одновременно.

Устойчивость аэробного и анаэробного биоценозов в условиях комплексной обработки воды исследована А.И. Ореховым. В исследуемой оборотной системе Нижнекамского НХК проводилась постоянная обработка комбинированным цинк-хромат-фосфатным ингибитором коррозии с обеспечением следующих концентраций основных компонентов в оборотной воде, мг/л: $\text{Zn}^{2+} = 0,7$, $\text{CrO}_4^{2-} = 3$ и $\text{PO}_4^{3-} = 3$. Дополнительно оборотная вода хлорировалась три раза в сутки с продолжительностью 0,5 ч. Концентрация остаточного хлора была в пределах 0,5-1 мг/л. Таким образом, оборотная вода подвергалась периодической обработке хлором и постоянной - хроматом, цинком и фосфатом.

Интенсивность развития бактерий в оборотной воде определяли на поверхности пластин-образцов из ст. 3, которые помещались в распределительном лотке градирни. Количество бактерий вычисляли методом посева на селективной среде 1 см² био плен-

Таблица 3

Результаты биоцидной обработки от ТБ и СВБ

Оборотная вода	Число бактерий, кл/мл	
	тионовых	сульфат-восстанавливающих
Обработка хлором (5,9 мг/л, 1ч)		
Исходная (оборотная)	$2,5 \cdot 10^3$ / Отс.	6/6
Обогащенная СВБ	$1,3 \cdot 10^4$ / Отс.	$5 \cdot 10^4$ / $5 \cdot 10^4$
ТБ	$2,5 \cdot 10^7$ / $2,5 \cdot 10^2$	130 / Отс.
Обработка медным купоросом (2 мг Cu^{2+} /л, 1ч)		
Исходная (оборотная)	$2,5 \cdot 10^3$ / $2,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$ / Отс.
Обогащенная СВБ	$1,3 \cdot 10^4$ / $1,3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$ / $5 \cdot 10^4$
ТБ	$1,3 \cdot 10^7$ / $1,3 \cdot 10^7$	25/1

Примечания: 1. Доза хлора для обработки воды выбрана с учетом хлорпоглощаемости. 2. В числителе - число бактерий до обработки, в знаменателе - после обработки.

Интенсивность эффективности роста бактерий

Пребывание образцов в воде, сут	Общее количество бактерий	Количество СВБ
6	$40 \cdot 10^3$	Отсут.
10	$8 \cdot 10^5$	Отсут.
15	$15 \cdot 10^6$	31
20	$25 \cdot 10^6$	76
25	н/опр	816
30	$34 \cdot 10^6$	3974

ки с поверхности образца. В табл. 4 приведены данные по интенсивности эффективности роста бактерий от времени выдержки образца.

Как видно из данных таблицы, в первые 15 дней идет формирование аэробного биоценоза, под которым образуется анаэробная зона. С увеличением общего количества бактерий с $40 \cdot 10^3$ до $34 \cdot 10^6$ также увеличивается количество бактерий СВБ от 31 до 3974 кл.

Выводы. Многочисленные опыты в оборотных системах с обработкой биоцидами (хлором, медным купоросом, четвертичными аммониевыми солями, хроматами) отмечают рост устойчивости к первоначальной дозе. Поэтому при биоцидной обработке используется понятие «ударная доза», концентрация которой в 10 раз более полученной при подборе дозы биоцида.

В настоящее время применяют несколько режимов обработки: биоцид с постоянной дозой с периодическим повышением концентрации в 3-4 раза, два биоцида, которые вводятся периодически с шоковой концентрацией, три биоцида разных марок, обработка один раз в неделю на весь объем воды.

Все эти действия направлены для уменьшения образования новых штаммов бактерий. Однако это не позволяет исключить новые штаммы, поэтому замена биоцидов неизбежна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Атанов, Н.А. Обратное водоснабжение нефтеперерабатывающего завода: учебное пособие [Текст] / Н.А. Атанов; Самарск. гос. арх.-строит. акад. - Самара, 2002. - 364 с.
2. <http://lib4all.ru/base/B3161/B3161Part19-117/php> [Электронный ресурс]
3. http://www.unn.ru/pages/issues/vestnik/9999-0191_West_bio_1999_1/22/pdf [Электронный ресурс]
4. http://gendocs.ru/v2935/контрольная_работа_-_биоповреждения [Электронный ресурс]

© Атанов Н.А., Сидоренко М.А., 2013