

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ФЛОКУЛЯНТОВ

Эльвира Эрнстовна Василевич¹, Илья В. Мельников¹, Виктор Романович Чупин¹,
Александр Юрьевич Сколубович²

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ); г. Иркутск,
Российская Федерация;

² Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин); г. Новосибирск,
Российская Федерация

В наше время одним из важных аспектов государственной политики является решение проблемы захламления земель отходами производства и потребления, их переработки и утилизации. Природоохранное законодательство РФ строго регулирует сферу обращения с отходами. Федеральные законы регламентируют, что сброс производственных отходов и продуктов потребления жизнедеятельности человека не должен представлять опасности для окружающей среды. По результатам исследований установлено, что в процессе подготовки питьевой воды с использованием флокулянтов остаточные дозы этих реагентов могут попадать в воду, большое значение имеет присутствие непрореагировавших мономеров и реагентов, используемых при их синтезе. Токсичность этих веществ значительно превышает токсичность самих реагентов. В настоящее время действующая дифференцированная система оценки определения концентраций нормируемых компонентов и сопоставления их с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) имеет большие недостатки. Рассматривается оценка токсичности продуктов распада флокулянтов с помощью методов биотестирования.

Ключевые слова: биотестирование, токсичность, метод, *scenedesmus quadricauda*, водоросли, флокулянты, реагенты, мономеры

Для цитирования: Василевич Э.Э., Мельников И.В., Чупин В.Р., Сколубович А.Ю. Оценка токсичности продуктов распада флокулянтов // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2024. № 3. С. 59–64. DOI: 10.22227/2311-1518.2024.3.59-64

ASSESSMENT OF THE TOXICITY OF FLOCCULANTS DECOMPOSITION PRODUCTS

Elvira E. Vasilevich¹, Ilya V. Melnikov¹, Viktor R. Chupin¹, Aleksey Yu. Skolubovich²

¹ Irkutsk National Research Technical University (IRNTU); Irkutsk, Russian Federation;

² Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin); Novosibirsk, Russian Federation

Nowadays one of the important aspects of the state policy is to solve the problem of land littering with production and consumption wastes, their processing and utilization. The environmental legislation of the Russian Federation strictly regulates the sphere of waste management. Federal laws regulate that the discharge of industrial waste and human waste products should not pose a threat to the environment. According to the results of research it was established that in the process of drinking water treatment with the use of flocculants residual doses of these reagents can get into the water, the presence of unreacted monomers and reagents used in their synthesis is of great importance. The toxicity of these substances far exceeds the toxicity of the reagents themselves. At present, the current differentiated system of evaluation of determination of concentrations of standardized components and their comparison with maximum permissible concentrations (MPC) has great disadvantages. The evaluation of toxicity of flocculant decomposition products by means of biotesting methods is considered.

Keywords: biotesting, toxicity, method, *scenedesmus quadricauda*, algae, flocculants, reagents, monomers

For citation: Vasilevich E.E., Melnikov I.V., Chupin V.R., Skolubovich A.Yu. Assessment of the toxicity of flocculants decomposition products. *Biosphere Compatibility: Man, Region, Technology*. 2024; 3:59-64. DOI: 10.22227/2311-1518.2024.3.59-64 (rus.).

Введение

В последнее время в России весьма актуальной является проблема обеспечения населения качественной питьевой водой, что влечет за собой наблюдения за изменениями состояния окружающей среды¹. Это связано с антропогенным воздействием на водоемы, плохим их санитарным состоянием и низкой эффективностью мероприятий по водоохранной защите,

а также недостаточно функциональным состоянием сооружений очистки сточных вод и станций водоподготовки. Система этих наблюдений и прогнозов составляет суть экологического мониторинга. В этих целях все чаще применяется и используется достаточно эффективный и недорогой способ мониторинга среды — биоиндикация или биотестирование [1].

С помощью биотестирования определяется степень токсического воздействия биологических, химических и физических факторов исследуемой среды:

¹ Об охране окружающей среды : ФЗ № 7-ФЗ.

острой и хронической токсичности питьевых, природных, как грунтовых, так и поверхностных, сточных вод. Оно выполняется для определения показателей соответствия нормативным требованиям водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, строительных конструкций и отходов в лабораторных условиях. Результаты биоиндикации учитывают величину предельно допустимых сбросов (ПДС) загрязняющих веществ в водные объекты.

Метод биотестирования применяется при установлении нормативных требований к качеству вод, наряду с физико-химическими. Применение метода актуально в случаях проведения экологического контроля за соблюдением нормативов допустимых сбросов химических веществ в водные объекты, нормативов допустимых воздействий хозяйственной и иной деятельности на водные объекты, осуществления государственного экологического мониторинга за состоянием водных объектов в районах расположения источников антропогенного воздействия, проведения оценки изменения состояния водных экосистем, биоценозов.

Биоиндикация получила широкое применение в Европе с середины прошлого века на промышленных предприятиях, напрямую сбрасывающих стоки в водные объекты или отправляемых на канализационные очистные сооружения (КОС). В России применение данного метода было ограничено ввиду отсутствия нормативно-правовых документов, регламентов токсикологического контроля и простых удобных методических руководств, пригодных для использования в условиях промышленных предприятий.

В настоящее время происходит совершенствование системы водоснабжения и водоотведения за счет внедрения современных технологий очистки воды с использованием новых химических реагентов. Основные технологии механического обезвоживания осадка бытовых сточных вод предполагают использование флокулянтов^{2, 3}. Часть реагентов и продуктов их распада неизменно возвращаются с фугатом в цикл очистки, с осадком на площадки хранения и полигоны.

Обеспечение качественной питьевой водой, поставляемой населению предприятиями водоснабжения, зависит от организации и оперативности контроля качества воды во всех технологических звеньях системы:

- в контрольных створах водных объектов;
- местах водозаборов;

- в емкостях чистой воды после ее очистки и обеззараживания;
- в распределительной водопроводной сети у потребителей.

Предметом контроля техпроцессов при производстве питьевой воды являются водные среды, характеризующиеся: неограниченной переменной совокупностью свойств, неопределенностью состава с большим числом многокомпонентных ингредиентов, способных изменять свои свойства под влиянием внешних факторов и взаимодействовать друг с другом, создавая непредсказуемые химические соединения.

По результатам исследований установлено, что в процессе производства питьевой воды с использованием флокулянтов и коагулянтов остаточные дозы этих реагентов могут попадать в воду, большое значение имеет присутствие непрореагировавших мономеров и реагентов, используемых при их синтезе. Токсичность этих веществ значительно превышает токсичность самих реагентов [2–7].

В современных технологиях очистки воды часто используются полимерные флокулянты. Эти вещества вызывают образование крупных связанных агрегатов (так называемых хлопьев), которые оседают в растворе. Синтетические полимеры при низких дозировках являются высокоэффективными флокулянтами, однако проявляют слабую устойчивость к предельному динамическому напряжению сдвига (реологической характеристике, позволяющей аналитически прогнозировать режимы течения суспензий, обеспечивающих сохранение флокуляционной структуры). В случае водорастворимых полимеров их флокулирующий эффект зависит от размера случайных клубков (т.е. от радиуса вращения), которые имеют наиболее выгодную для макромолекул конформацию в растворе. Другими существенными недостатками флокулянтов на основе синтетических полимеров являются отсутствие биоразлагаемости и, следовательно, нагрузка на окружающую среду, а также сложность переработки шлама после сгущения [8].

В настоящее время действует дифференцированная система оценки определения концентраций нормируемых компонентов и сопоставления их с предельно допустимыми концентрациями (ПДК), имеет большие недостатки, поскольку:

1. Высокая токсичность и к тому же жесткие требования к уровню ПДК для ряда тяжелых металлов и большинства органических токсикантов существенно усложняют процедуры аналитического химического контроля, требуют больших временных и весьма значительных материальных затрат на проведение комплексного контроля качества воды.

² ГОСТ 59748–2021. Технические принципы обработки осадков сточных вод.

³ ИТС–10–2019. Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений и городских округов.

2. Проведение полного анализа воды по всем установленным в нормативных документах индивидуальным показателям не дает возможности определить их комплексное воздействие на организм человека и биоту.

Из чего можно сделать вывод о неполноте существующего подхода к оценке качества воды для окружающей среды и о необходимости поиска методов экологического контроля, дополняющих существующие методы.

Таким образом, исследование средств для комплексной эколого-токсикологической оценки воздействия флокулянтов и коагулянтов на водные объекты сводится к разработке комплекса методов контроля качества воды и требует дополнительных исследований.

Вопросами исследования реагентов, в частности флокулянтов, занимались такие ученые, как: И.Е. Постнов, А.Н. Крайнюкова, Л.В. Гандурина, Д.М. Минц, А.К. Запольский, А.А. Баран, И.М. Соломенцева, В.Р. Муравьев, Г.Н. Герасимов, Б.Н. Епифанцев и др. Многие работы этих авторов посвящены изучению флокулянтов и коагулянтов. Но в них недостаточно проработаны вопросы влияния продуктов распада этих реагентов. Таким образом, вопрос влияния этих веществ на природные и сточные воды требует дополнительного изучения.

Объект исследования — природные и сточные воды.

Предмет исследования — разработка методов оценки влияния реагентов на природные и сточные воды с помощью методов биотестирования.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка методов для оценки качества воды и водных сред, содержащих остаточные реагенты после очистки на предприятиях водоподготовки и очистки сточных вод, а также и оценка токсичности самих реагентов, в частности флокулянтов.

Для достижения поставленной цели на первом этапе была поставлена задача по определению оценки токсичности продуктов распада флокулянтов на различных пробах.

При решении поставленных задач исследования использовались микроскопические, визуальные, фотоэлектроколориметрические, физико-химические, микробиологические, органолептические методы оценки качества воды. Излагается апробация методов токсикологического контроля остаточных доз реагентов, применяемых в водоподготовке и водоочистке.

В эксперименте были выбраны реагенты: полиакриламид катионный флокулянт PRIME: СЕРИЯ

С 220, С 2200, катионоактивный полимер ПОЛИФЛОК К-1040, полимер акриламида ПОЛИФЛОК(С) А-1510, флокулянт полимер акриламида ПОЛИФЛОК(С) А-1510 как наиболее применяемые на сооружениях в Иркутской области.

По литературным данным, исследуемые флокулянты не обладают канцерогенными, эмбриотоксическими, гонадотоксическими, мутагенными и тератогенными свойствами и имеют 4-й класс опасности, что подтверждено как результатами исследований на теплокровных животных, так и опытом длительного применения указанных флокулянтов за рубежом для очистки питьевой воды [9].

Оценка токсичности реагентов проводилась с помощью биотестирования на зеленых протококковых водорослях *Scenedesmus Quadricauda Turpina Brebisson* как наиболее зарекомендовавшая себя методика в текущих исследованиях. Показателем являются различия в интенсивности роста микроводорослей в исследуемой и контрольной пробе^{4, 5}.

Для количественной оценки токсичности вещества (смеси веществ) устанавливается среднюю эффективную концентрацию вещества (смеси веществ) за 72 ч или 7 сут биотестирования ($ЭК_{50}$ за 72 ч или $ЭК_{50}$ за 7 сут)^{4, 5}.

Границы, в которых находится относительная погрешность определения токсичности по данной методике с заданной доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 34 \%$ ^{4, 5}.

Наибольшее возможное значение среднего квадратического отклонения случайной составляющей относительной погрешности определения токсичности по данной методике σ (δ) составляет 17 %.

Характеристики погрешности установлены по результатам внутрिलाбораторного эксперимента с использованием эталонного вещества — калия двуххромовокислого ($K_2Cr_2O_7$)^{4, 5}.

В результате проведенного экспериментального исследования были получены количественные характеристики оценки токсичности. Получена величина, показывающая, является ли токсичной водная вытяжка, буровой раствор или смесь веществ (при показателе менее 50 %).

Одновременно велись 2 опыта: один с добавлением реагентов в пробы, другой без, по 3 параллели для каждого.

Дозировка реагентов определялась по собственной выработанной и опробованной методике исходя из мутности пробы, так как существующий

⁴ КНД 211.1.4.058–97. Методика визначення гострої токсичності води на водоростях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb.

⁵ Методическое руководство по биотестированию воды (РД 118-02–90). Введ. 06.08.90. М. : Госкомприрода, 1991. 47 с.

метод определения доз показал себя неприемлемым из-за его неточности^{6, 7}.

Мутность определялась оптическим методом с помощью спектрофотометра.

Опыт для каждого реагента проводился на 3 пробах:

1. Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений.
2. Вода из крана ГВС (с присутствием мутности из-за простоя в 2 суток в трубопроводах).
3. Талая природная вода.

Логично, что чем выше концентрация загрязняющих веществ, тем больше реагентов потребуется. Существуют формулы расчета дозы флокулянтов для очистки воды. Используют ту или иную из них в зависимости от агрегатного состояния препарата [10, 11].

Определены мутности исходных проб, результаты представлены в табл. 1.

Исходя из значений мутности проб, подбиралась необходимая дозировка реагента, вычисленная экспериментально. Необходимая для данных клеток микроводорослей доза реагентов была вычислена до такого параметра, когда остаточные дозы перестают оказывать влияние на сами тест-объекты. Данные вычисления с большой точностью оказывали влияние только

⁶ СП 31.13330.2021. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.

⁷ СНиП 2.04.02–84*. Свод правил от 27.12.2021 № 31.13330.2021.

Табл. 1. Мутности исходных проб

Проба	Мутность	
	Мутность, ЕМФ	Мутность по коалину, мг/дм ³
Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений	530	307,4
Вода из крана ГВС (с присутствием мутности из-за простоя 2 суток в трубопроводах)	118	68,44
Талая природная вода	36	20,88

на коллоидные частицы, не давая остаткам доз реагентов воздействовать на тест-объекты. Таким образом, под тестирование главным образом попали только продукты распада флокулянтов.

Полученные данные токсичности всех протестированных проб и реагентов приведены в табл. 2.

Выводы

Определено, что продукты распада реагентов, образовавшиеся после завершения протекания реакций, оказывают токсическое влияние на популяцию

Табл. 2. Показатели токсичности проб и продуктов распада реагентов

Проба		По дозировке после корректировки		
Реагент	Проба жидкости	Показатель ЭК50	Показатель ЭР50	Класс опасности
Без добавления реагента	Вода из ГВС	0	0	–
	Талая природная вода	0	0	–
	Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений	0,0124	80,69	3 (по эвтрофирующему)
Полиакриламид катионный флокулянт PRIME: СЕРИЯ С 220, С 2200	Вода из ГВС	0,0120	83,54	3 (по токсическому)
	Талая природная вода	0,0100	100,00	2–3 (по токсическому)
	Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений	0,0513	19,48	3 (по эвтрофирующему)
Катионоактивный полимер ПОЛИФЛОК К-1040	Вода из ГВС	0,0108	92,63	3 (по токсическому)
	Талая природная вода	0,0114	88,01	3 (по токсическому)
	Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений	0,1992	5,02	4 (по эвтрофирующему)
Полимер акриламида ПОЛИФЛОК(С) А-1510	Вода из ГВС	0,8264	1,21	4 (по токсическому)
	Талая природная вода	0,7042	1,42	4 (по токсическому)
	Сточная вода после выпуска из канализационных очистных сооружений	0,6667	1,50	4 (по эвтрофирующему)

культуры водорослей. Показатели класса опасности после вычислений отличались от заявленных в паспорте. Хотя в паспорте указан класс опасности непосредственно самих реагентов, тогда как в опыте выявлена опасность уже продуктов их распада.

Также можно отметить разницу в результатах опыта между катионными и анионным флокулянтами. В данном опыте анионный флокулянт и продукты его распада показали меньшую степень опасности, нежели катионные.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ашихмина Т.Я., Алалыкина Н.М., Кантор Г.Я., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю. Биоиндикация и биотестирование — методы познания экологического состояния окружающей среды. Вып. 4. Ч. 3. Киров, 2005. 52 с.
2. Бейм А.М., Бресткина Л.М. Эколого-токсикологическая характеристика флокулянтов, применяемых в ЦБП. М. : ВНИПИЭИ, 1991. 27 с.
3. Бейм А.М., Калинин Н.М., Королев Л.А., Бейм А.А. Сравнительная токсикометрическая характеристика современных флокулянтов // 5 Всесоюзная конференция по водной токсикологии. Одесса 18–22 апреля 1988 : тез. докл. М., 1988. С. 9–10.
4. Лаппо В.Г. и др. Зависимость биологической активности полимеров от величины их макромолекул // Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и химического сырья, используемого для их синтеза : тез. докл. VI Всесоюзной конф. Л., 1989. С. 187–188.
5. Витвицкая Б.Р. Обоснование предельно допустимой концентрации полидиметилдиаллиламмонийхлорида в воде водоемов // Гигиена и Санитария. 1988. № 3. С. 66–68.
6. Biesinger K.L., Lemke A.E., Smith W.E., Tjo K.M. Comparative toxicity of polyelectrolytes to aquatic animals // Journal of the Water Pollution Control Federation. 1976. Vol. 48. Pp. 183–187.
7. Criddle J. A Review of the mammalian and aquatic toxicity of polyelectrolytes, report no. 2545, National Rivers Authority, England. 1990.
8. Ульрих Е.В., Баркова А.С. Использование флокулянтов для очистки сточных вод // Трансформация экосистем. 2023. № 6 (1). С. 168–187. DOI: 10.23859/estr-220525
9. Смирнов В.Г., Лоянич А.А., Лесников Л.А., Лойт А.А., Салова Л.С., Боровков Н.В., Дариенко И.Н. Сравнительная токсичность флокулянтов Акримидан Ж, Суперфлок-577, Суперфлок А-100, Магнафлок LT-31, Балтфлок 28F3 и Перколь // Экологические аспекты внедрения новых химических реагентов в технологии водоподготовки : тез. докл. (г. Санкт-Петербург. 17–18 марта 1997 г.). СПб., 1997. С. 21–29.
10. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев : Вища школа, 1981. 328 с.
11. Вейцгер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М. : Стройиздат, 1984. 202 с.

Об авторах: Эльвира Эрнстовна Василевич — кандидат технических наук, доцент; Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ); Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; SPIN-код: 9493-7584; e-mail: elvira.vasilevich@yandex.ru;

Илья В. Мельников — аспирант; Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ); Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; e-mail: ilyamelnikoff@mail.ru;

Виктор Романович Чупин — доктор технических наук, профессор; Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ); Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; SPIN-код: 9163-7717, Scopus: 57199418096; e-mail: chupinvr@istu.edu;

Александр Юрьевич Сколупович — кандидат технических наук, доцент; Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин); Российская Федерация, 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, д. 113; SPIN-код: 6032-8870; e-mail: a.skolubovich@sibstrin.ru.

REFERENCES

1. Ashikhmina T.Ya., Alalykina N.M., Kantor G.Ya., Kondakova L.V., Ogorodnikova S.Yu. *Bioindication and biotesting are methods of understanding the ecological state of the environment. Vol. 4. Ch. 3.* Kirov, 2005; 52. (rus.).
2. Beim A.M., Brestkina L.M. *Ecological and toxicological characteristics of flocculants used in CBP.* Moscow, VNIPIEI, 1991; 27. (rus.).
3. Beim A.M., Kalinkina N.M., Korolev L.A., Beim A.A. Comparative toxicometric characteristics of modern flocculants. *5 All-Union Conference on Aquatic Toxicology. Odessa, April 18–22, 1988.* Moscow, 1988; 9–10. (rus.).

4. Lappo V.G. et al. The dependence of the biological activity of polymers on the size of their macromolecules. *Hygiene and toxicology of high-molecular compounds and chemical raw materials used for their synthesis : VI All-Union Conference*. Leningrad, 1989; 187-188. (rus.).
5. Vitvitskaya B.R. Justification of the maximum permissible concentration lidimethyldiallylammonium chloride in the water of reservoirs. *Hygiene and Sanitation*. 1988; 3:66-68. (rus.).
6. Biesinger K.L., Lemke A.E., Smith W.E., Tjo K.M. Comparative toxicity of polyelectrolites to aquatic animals. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1976; 48:183-187.
7. Criddle J. *A review of the mammalian and aquatic toxicity of polyelectro-lytes. Report no. 2545*. National Rivers Authority, England, 1990.
8. Ulrich E.V., Barkova A.S. The use of flocculants for wastewater treatment. *Ecosystem Transformation*. 2023; 6(1):168-187. DOI: 10.23859/estr-220525 (rus.).
9. Smirnov V.G., Loyanich A.A., Lesnikov L.A., Loit A.A., Salova L.S., Borovkov N.V., Darienko I.N. Comparative toxicity of flocculants Akromidan Zh., Superflok-577, Superflok A-100, Magnaflok LT-31, Baltflok 28F3 and Percol. *Environmental aspects of the introduction of new chemical reagents in water treatment technology : Work. Sov. thesis. dokl. (St. Petersburg, March 17–18, 1997)*. St. Petersburg, 1997; 21-29. (rus.).
10. Kulsky L.A., Strokach P.P. *Technology of natural water purification*. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1981; 328. (rus.).
11. Weitzer Yu.I., Mints D.M. *High-molecular flocculants in the processes of natural and wastewater treatment*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984; 202. (rus.).

About the authors: **Elvira E. Vasilevich** — PhD, Associate Professor; **Irkutsk National Research Technical University (IRNTU)**; 83 Lermontov st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; SPIN-code: 9493-7584; e-mail: elvira.vasilevich@yandex.ru;

Ilya V. Melnikov — Postgraduate Student; **Irkutsk National Research Technical University (IRNTU)**; 83 Lermontov st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; e-mail: ilyamelnikoff@mail.ru;

Viktor R. Chupin — DSc, Professor; **Irkutsk National Research Technical University (IRNTU)**; 83 Lermontov st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; SPIN-code: 9163-7717, Scopus: 57199418096; e-mail: chupinr@istu.edu;

Alexander Yu. Skolubovich — PhD, Associate Professor; **Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)**; 113 Leningradskaya st., Novosibirsk, 630008, Russian Federation; SPIN-code: 6032-8870; e-mail: a.skolubovich@sibstrin.ru.