

УДК 541.18

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ РАСТВОРОВ ЭКОТОКСИКАНТОВ

© Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, А.А. Урядников

Ключевые слова: раствор; экотоксикант; токсичность; ХПК; БПК; концентрация.

Обобщены зависимости, показывающие целесообразность использования ХПК и БПК для оценки интегральной токсичности растворов экотоксикантов. Показано, что оценка химического потребления кислорода может качественно характеризовать глубину сорбционной очистки растворов от органических загрязнителей. Однако связь между ХПК и концентрацией экотоксикантов не является прямо пропорциональной. Величина коэффициента наклона функции $XPK = f(C_i)$ существенно меньше единицы и зависит от интервала концентраций загрязнителя (фенол, анилин).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нашей стране индивидуальные соединения по интенсивности негативного влияния на человека разделены на 4 класса опасности. Они классифицируются от чрезвычайно опасных (1-й класс), через высоко (2-й класс) и умеренно опасные (3-й класс) к малоопасным (4-й класс). В основе используемой классификации лежит несколько критериальных величин: предельно-допустимая концентрация рабочей зоны ($ПДК_{р.з.}$), средняя смертельная доза при введении в желудок или попадании на кожу (LD_{50}) (летальный исход 50 % экспериментальных животных) и средняя смертельная концентрация LK_{50} . Помимо этого используются предельно допустимые концентрации: среднесуточные ($ПДК_{с.с.}$), атмосферного воздуха ($ПДК_{а.в.}$), максимально разовая ($ПДК_{м.р.}$). Для воды и почвы применяют $ПДК_{в.}$ или вод рыбохозяйственного назначения $ПДК_{р.х.}$ и $ПДК_{п.}$ (почвы).

Однако все эти показатели относятся к индивидуальным соединениям, кроме того, наиболее многочисленные $ПДК_{р.з.}$ и $ПДК_{р.х.}$ известны, соответственно, лишь для 2400 [1] и 1109 [2] веществ.

Этот перечень, конечно, ничтожно мал на фоне числа используемых на практике химических соединений, а тем более известных природных и синтетических продуктов. Обусловлено это объективными существенными трудностями при определении $ПДК_i$, т. к. для оценки $ПДК_i$ нужно использовать в различного типа опытах большое количество экспериментальных подопытных животных, иметь специальные виварии и медицинское образование.

Между тем у величин $ПДК_i$ есть по крайней мере два существенных недостатка, т. к. они не являются биологическими константами:

1. Принятые в разных странах величины $ПДК_i$ могут различаться во многие десятки раз, что объясняется использованием различных «коэффициентов запаса», абсолютные величины которых невозможно объективно оценить. Приведем целый ряд примеров ряда загрязнителей (табл. 1 [3]).

Легко видеть, что $ПДК_{р.з.}$ (H_2S) в РФ принята равной, $мг/м^3$: 0,008, в Испании – 0,0010, в Финляндии –

0,15, а в Венгрии – 0,300. Следовательно, отношение $ПДК_{р.з.} (H_2S)_{Венгрия}/ПДК (H_2S)_{РФ}$ равно 37,5.

2. Величины $ПДК_i$ чистых веществ ничего не говорят о токсичности их растворов, концентрации которых могут меняться в широких пределах, характерных для конкретных условий и производств.

Кроме указанных недостатков критериальные величины не учитывают взаимного влияния загрязнителей, которое может проявляться различными путями:

– за счет химического взаимодействия в водной и газовой фазах, ведущего к образованию новых загрязнителей биосферы – веществ, природа и токсичность которых не всегда известна;

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны ряда загрязнителей, принятые в качестве критериальных величин в разных странах

$ПДК_{р.з.}$, $мг/м^3$	Коэффициент кратности к наименьшему значению $ПДК_{р.з.}$	Страна
NO		
0,085	1,0	РФ, Болгария
0,300	3,5	Германия, Румыния, Чехия
0,410	4,8	Канада
0,560	6,6	Финляндия
NO _x (смесь оксидов)		
0,450	4,5	Испания
0,600	6,0	Италия
2,000	20,0	Германия
H ₂ S		
0,008	1,0	РФ, Болгария, Венгрия, Чехия
0,010	1,2	Испания
0,030	3,8	Румыния
0,100	12,9	Италия
0,150	19,0	Финляндия
0,300	37,5	Венгрия

– за счет химического взаимодействия непосредственно в живом организме, где специфические условия на клеточном уровне могут привести и, конечно, приводят к неожиданным маршрутам и кинетике реакции;

– за счет изменения индивидуального воздействия загрязнителей при их совместном присутствии после попадания в организм единым или различными путями.

Теоретические аспекты проблемы были рассмотрены в [4], там же приведены и наблюдаемые аналитические зависимости.

Ранее нами был предложен простой и эффективный метод оценки интегральной токсичности растворов вредных веществ – измерения их химического потребления кислорода (ХПК) и биохимической потребности микроорганизмов в кислороде, необходимом для биоразложения веществ (БПК₅). Проведение этих анализов возможно в любой химической лаборатории и не требует медицинского образования сотрудников. Причем в случае наиболее длительного из них (БПК₅) требуется всего 5 суток, тогда как для экспериментальной оценки ПДК_х необходимо не менее 6 месяцев. Причем, как уже отмечалось, последние величины нельзя использовать для оценки токсичности и способности к биоразлагаемости вредных растворимых веществ. Между тем хорошо известно, что посредством величины отношения

$$A = \text{БПК}_5 (\text{вещества}) / \text{ХПК} (\text{вещества})$$

может быть охарактеризована возможность или невозможность биоразлагаемости веществ в растворе. По подобным данным, хотя и достаточно грубо, принимается, что при $A > 5$ соединения поддаются биохимическому окислению [5].

Конечно, этот показатель достаточно условен и может быть использован лишь как первичная очень грубая оценка уровня биоразлагаемости [6].

В ранних работах одного из авторов была показана продуктивность предложенного метода интегральной оценки токсичности растворов ингибиторов, результаты их обобщены в [7], где представлены и методические аспекты проведения экспериментов. В качестве примера приведем данные при комнатной температуре, полученные в растворах (эмульсии типа масло в воде) ингибиторов серии «АМДОР» (разработка ЗАО «АМДОР», г. Санкт-Петербург).

Как и следовало ожидать, величина ХПК этих смесевых продуктов, ПДК_х которых неизвестна, возрастает с увеличением концентрации в растворе (рис. 1).

Качественно подобная картина характерна и для зависимости БПК₅ этих продуктов от концентрации (рис. 2). Руководство ЗАО «АМДОР» в свое время попросило провести с их ингибирующими композициями подобные тестовые испытания.

Оценка величины A показала, что даже в концентрации 10 мг/л эти продукты практически не поддаются биоразложению (рис. 3), поэтому их использование должно быть весьма ограничено.

Рассмотрим другой пример успешного применения использования ХПК, но теперь уже как критерия сорбционного извлечения экотоксикантов. На рис. 4 приведены данные по оценке посредством измерения ХПК растворов глубины извлечения анилина глауконитом, используемым в качестве сорбента. Методика эксперимента изложена в [7]. Легко видеть, что величина

ΔХПК за счет снижения концентрации $C_6H_5NH_2$ весьма существенна. Одновременно на рис. 4 приводится связь содержания анилина в жидкой фазе с величиной ее ХПК.

Важно отметить, что величина ХПК исходных растворов $C_6H_5NH_2$ не пропорциональна концентрации анилина (C_a , здесь и далее мг/л) и выражается зависимостью (1).

$$\text{ХПК} = A_1 + 0,2C_a \quad (1)$$

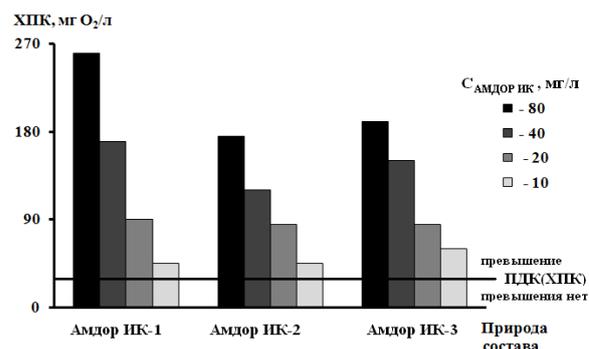


Рис. 1. Зависимость ХПК растворов ингибиторов серии АМДОР ИК от концентрации и природы состава [6]. Сплошная горизонтальная линия характеризует ПДК (ХПК)

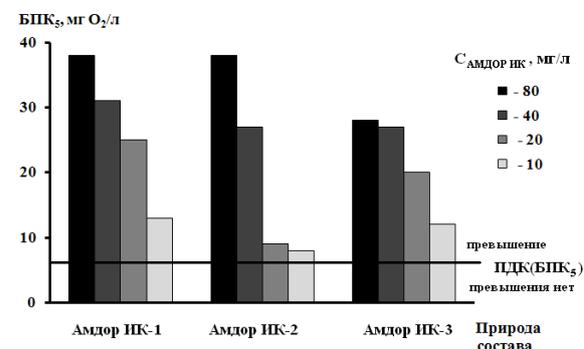


Рис. 2. Зависимость БПК₅ от концентрации и природы ингибитора [6]

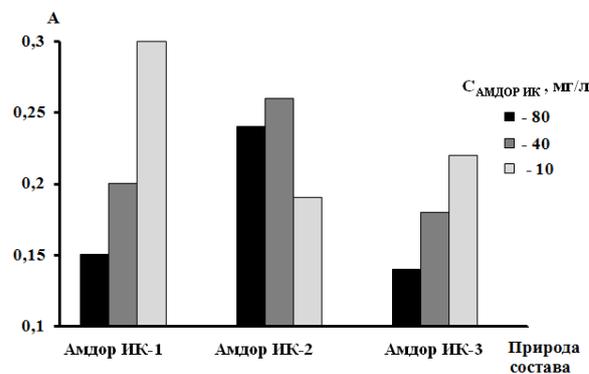


Рис. 3. Величина A растворов ингибиторов I–III [6]

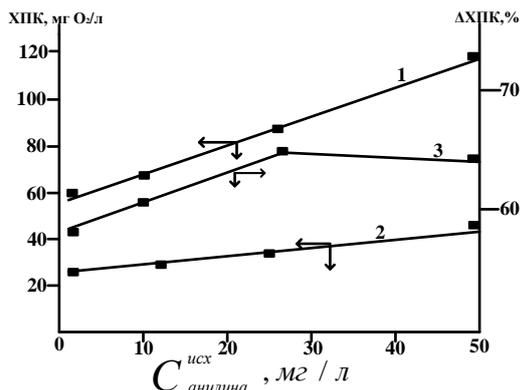


Рис. 4. ХПК растворов анилина до (1) и после (2) сорбции $C_6H_5NH_2$ глауконитом и уровень снижения химического потребления кислорода (3) [8]

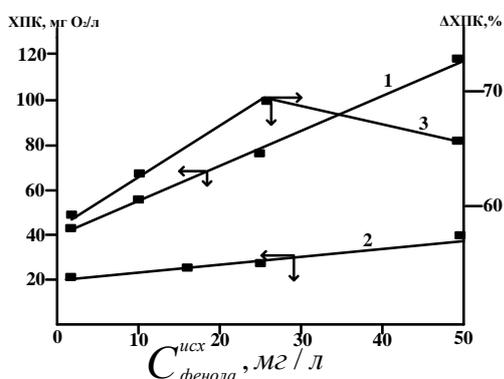


Рис. 5. ХПК растворов анилина до (1) и после (2) сорбции C_6H_5OH глауконитом и уровень снижения химического потребления кислорода (3) [8]

После сорбции тангенс угла наклона функции $ХПК = f(C_a)$ еще более снижается в соответствии с зависимостью (2)

$$ХПК = A_2 + 0,13C_a \quad (2)$$

Качественно подобная картина характерна и для оксибензола (рис. 5).

Соответствующие аналитические зависимости $ХПК = f(C_\phi)$ для фенола до и после адсорбции глауконитом имеют вид (3) и (4).

$$ХПК = A_3 + 0,2C_\phi \quad (3)$$

$$ХПК = A_4 + 0,14C_\phi \quad (4)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что тангенс угла наклона соответствующих прямых существенно зависит от концентрационного интервала поллютанта. Так, в растворах, подвергнутых сорбционной очистке, когда равновесная концентрация экотоксиканта снижается примерно на 67 %, это несколько усложняет использование метода аналитических зависимостей для оценки глубины сорбционной очистки.

Следует отметить, что подобная картина наблюдается достаточно широко даже, казалось бы, для фор-

мально мало похожих зависимостей. Так, например, связь ПДК разрушения листа люцерны под действием SO_2 с продолжительностью воздействия имеет вид [3].

$$ПДК_{50} = 3,76 + 5,5/\tau, \quad (5)$$

где τ – время от начала процесса, ч.

Для разрушения этого же листа тем же экотоксикантом на 100 % зависимость $ПДК_i = f(\tau)$ существенно изменяется.

$$ПДК_{100} = 6,8 + 8,4/\tau. \quad (6)$$

Легко видеть, что ПДК_i в начальный момент и величины $dПДК_i/dt$ зависимостей (5) и (6) существенно различны, однако, в том и в другом случаях они представляют несомненный интерес.

Подводя итоги изложенного, отметим, что метод интегральной оценки токсичности растворов органических соединений посредством изменения ХПК и БПК₅ является весьма информативным и позволяющим дополнительно оценить и возможность биоразложения экотоксикантов в едином эксперименте.

Представляет несомненный интерес и использование аналитических зависимостей $ХПК_i = f(C_i)$ и возможно $БПК_{5,i} = f(C_i)$ для оценки глубины извлечения органических соединений. Однако нужно иметь в виду, что необходимо делать поправку на различие величин $dХПК_i/dC_i$ и, видимо, $dБПК_{5,i}/dC_i$. Причина этого явления требует дальнейшего изучения и осмысления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Введены в действие 15.06.2003.
2. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно-безопасных уровней воздействия вредных веществ для вод рыбохозяйственных водоемов. М.: Медикор, 1995. 220 с.
3. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Некоторые вопросы состояния и развития экологической обстановки в Тамбовской области // История и экология г. Тамбова. Тамбов: Пролетарский светоч, 1996. С. 5-20.
4. Андреев Н.Н., Вигдорovich В.И. Использование метода линейности свободных энергий для расчета давления насыщенного пара и температуры кипения органической загрязняющих веществ // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 33-46.
5. Вигдорovich В.И., Вerveкина Н.В., Шубина А.Г. Практикум по химической экологии. Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2007. 263 с.
6. Вигдорovich В.И., Шель Н.В., Зарапина И.В. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов. М.: КАРТЭК, 2008. 216 с.
7. Вигдорovich В.И., Шубина А.Г., Аленкин А.В., Попова И.Е., Плужникова И.М. Интегральная токсичность (ХПК, БПК₅) ряда ингибиторов коррозии // Инженерная экология. 2006. № 2. С. 40-53.
8. Вигдорovich В.И., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121-126.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование проведено на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

Поступила в редакцию 17 марта 2014 г.

Tsygankova L.E., Vигdorovich V.I., Uryadnikov A.A. ESTIMATION OF ECOTOXICANTS SOLUTIONS TOXICITY Dependencies showing the suitability of CCO and BCR application for estimation of integral toxicity of ecotoxics solution are generalized. It is shown that the estimation of chemical

consumption of oxygen (CCO) can qualitatively describe depth of sorption purification of solutions from organic pollutants. However, the connection between CCO_i and ecotoxicants concentration is not directly proportional. The value of slope coeffi-

cient of CCO = $f(C_i)$ function is essentially less than unit and depends on concentration range of pollutants (phenol, aniline).

Key words: solution; ecotoxicant; toxicity; CCO; BCR; concentration.

Цыганкова Людмила Евгеньевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и неорганической химии, научный руководитель института естествознания, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila Evgenyevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor of Analytical and Inorganic Chemistry Department, Scientific Head of Natural Science Institute. E-mail: vits21@mail.ru

Вигдорович Владимир Ильич, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов РАСХН, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, главный научный сотрудник, e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich Vladimir Ilyich, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Technics and Oil Products of the Russian Academy of Sciences, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Honored Worker of Science and Technology of RF, Main Scientific Worker, e-mail: vits21@mail.ru

Урядников Александр Алексеевич, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии, e-mail: chemisttambov@rambler.ru@mail.ru

Uryadnikov Aleksander Alekseevich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Senior Lecturer of Analytical and Inorganic Chemistry Department, e-mail: chemisttambov@rambler.ru@mail.ru