

ВЗАЄМОДІЯ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН З МІКРООРГАНІЗМАМИ В ПРИРОДНІЙ ВОДІ

У статті розглядається взаємодія водних мікроорганізмів з фосфорорганічними отруйними речовинами і можливості їх застосування у знешкодженні останніх у природній воді.

У наш час у деяких країнах світового співтовариства нагромаджено значні запаси отруйних речовин (ОР), і загроза їх використання для вирішення локальних військових конфліктів та в терористичних актах стає дедалі реальнішою. Найнебезпечнішими серед сучасних ОР є фосфорорганічні, яким властива стійкість при зберіганні, висока токсичність, швидкий розвиток симптомів нервово-паралітичного ураження людини і тварин [1, 2]. Застосування ОР призведе до забруднення навколишнього середовища, в тому числі й природної води. У процесах трансформації органічних речовин і ремедіації об'єктів навколишнього середовища значна роль належить

мікроорганізмам, які є рушійною силою і каталізатором природних біогеохімічних циклів основних хімічних елементів [3, 4]. Метою даної роботи було вивчення взаємодії водних мікроорганізмів з фосфорорганічними отруйними речовинами і можливості їх застосування у знешкодженні останніх у природній воді.

Як модельні фосфорорганічні отруйні речовини (ФОР) було використано діізопропилфторфосфат (ДФФ), диметиламідоксифосфорилцианід (табун), ізопропилметилфторфосфонат (зарин), характеристику яких, складену на основі даних [1, 5], представлено в табл. 1. Продукти їхнього гідролізу, що проходить повільно в ней-

Таблиця 1. Загальна характеристика фосфорорганічних отруйних речовин: діізопропилфторфосфат (ДФФ), табун і зарин [1, 5]

Параметр	Речовина		
	Діізопропилфторфосфат, ДФФ	Диметиламідоксифосфорилцианід, табун	Ізопропилфторфосфонат, зарин
Військовий шифр	PF-3 (США) DFP (Великобританія)	GA (США) Gelan (Німеччина)	GB (США) T-46 (Німеччина)
Структурна формула	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{C} \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{F} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{H}_3\text{C})_2 \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{CN} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{C} \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{F} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
Молекулярна маса	170	152	142
Продукти гідролізу в нейтральному середовищі	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P} \\ \\ \text{OH} \\ +\text{HF} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{CN} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ +(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}(\text{H}_3\text{C})_2 \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ +\text{HF} \end{array}$
Продукти гідролізу в лужному середовищі	$\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{ізо.С}_3\text{H}_7\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCN}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{COH} \end{array}$
Температура кипіння, °С	+183	+237–240	+151
Температура замерзання, °С	-82	-48	-57
Розчинність у воді, %	1,5	12	100
Летальна доза при експозиції 5 хв, мг/дм ³	0,05	0,01	0,005

тральному середовищі і підсилюється в лужному середовищі, не токсичні [1, 5]. Природна (річкова) вода, що використовувалася в експериментах, мала рН 6,8 і жорсткість 7 мг/дм³, сухий залишок 1000 мг/дм³ і вміст у (мг/дм³): сульфати – 500; хлориди – 350; залізо – 0,3; марганець – 10,1; мідь – 1,0; алюміній – 0,5.

Як джерело мікроорганізмів було обрано надлишковий активний мул станції біологічного очищення міських стічних вод, що являє собою синтрофну асоціацію практично всіх мікроорганізмів, котрі існують у природній воді і об'єднані в агрегати (біофлоки) за рахунок екзополісахаридів, які утворюються бактерією *Loogloea ramigera*. Біофлоки мулу володіють широким спектром ферментативної активності, розвиненою поверхнею, здатністю до швидкої седиментації і широко застосовуються у практиці очищення стічних вод від різноманітних забруднень [6]. Перед використанням мул тричі відмивали дистильованою водою, відділяли від промивної води відстоюванням і дозували у вигляді суспензії. Концентрацію біомаси у робочій суспензії визначали висушуванням при $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Чутливість мулу до досліджуваних ОР проводили при перемішуванні на вібраторі (250 коливань \cdot хв⁻¹) і температурі 20–22 °С на синтетичному середовищі такого складу (мг/дм³): глюкоза – 800; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 100; K_2HPO_4 – 70; KH_2PO_4 – 30; MgSO_4 – 10.

Про життєздатність мікроорганізмів можемо судити із зміни рН середовища культивування, хімічного споживання кисню (ХСК), біологічної потреби в кисні (БСК₅). Кислотність середовища визначали потенціометрично, ХСК – арбітражним методом [7]. БСК₅ аналізували у відстоюванні рідини зі зміни концентрації розчиненого у пробі кисню (після інкубації без доступу повітря протягом 5 діб), яку визначали методом Вінкеля – Альбертсона [7].

Поглинання фосфорорганічних ОР біофлоками мулу вивчали методом адсорбції з розчинів [8] шляхом збовтування на вібраторі мулової суспензії з природною водою протягом часу, необхідного для досягнення сорбційної рівноваги. Концентрацію ОР змінювали в діапазоні 10–100 мг/дм³, робоча концентрація мулу була сталою – 1 г/дм³ (по сухій масі). Відокремлення біофлоків після взаємодії з ОР від рідкої фази проводили шляхом 30-хвилинного відстоювання, достатнього для повного розділення суспензії. При вивченні десорбції ФОР біосорбент (мул) заливали свіжою порцією чистої природної води, відділяли біофлоки відстоюванням і у водній фазі визначали кон-

центрацію ОР, яку зіставляли з раніше сорбованою з робочого об'єму води, що була в контакті з ОР.

Визначення вихідних і рівноважних концентрацій фосфорорганічних ОР у розчинах здійснювали колориметрично на основі реакції Шенеманна з о-дианізином [5].

Результати і обговорення

Оскільки біологічною мішенню для фосфорорганічних ОР є людина (і тварини), їх вплив на мікроорганізми до цього часу не вивчався. Ми вивчили вплив модельних ФОР на життєздатність мікроорганізмів активного мулу, яку оцінювали за зміною інтенсивності метаболізму глюкози харчового розчину порівняно з контролем – харчового середовища без ФОР. У процесі розвитку мікроорганізмів відбувалося споживання глюкози й відповідно зниження показників ХСК, БСК₅, а також величини рН. Отримані результати представлено в табл. 2. Оцінку впливу ФОР на життєздатність мікроорганізмів проводили з урахуванням співвідношення ХСК/БСК₅, величина якого в нешкідливій для мікроорганізмів воді не повинна суттєво перевищувати 2,5 [9]. Аналізуючи отримані дані, можна сказати, що концентрація табуно і зарину в інтервалі (10–30) мг/дм³ є нешкідливою для водних мікроорганізмів, подальше підвищення вмісту цих ОР у середовищі росту інгібує мікробний метаболізм. У дослідях з ДФФ токсичний ефект починає проявлятися при значно вищих концентраціях ОР – (80–100) мг/дм³. У воді, що містить суміш усіх трьох ФОР у рівних концентраціях, токсичність визначається концентрацією більш отруйних зарину і табуно. За токсичністю стосовно мікроорганізмів вивчені ФОР можуть бути розміщені в такій послідовності: зарин \geq табун $>$ ДФФ. Зіставляючи токсичність ФОР з їх розчинністю у воді (див. табл. 1), можна відзначити прямий зв'язок між цими характеристиками. В основі нервово-паралітичного ураження людини (і тварин) фосфорорганічними ОР лежить блокування ферменту ацетилхоліну, що каталізує гідроліз ацетилхоліну – медіатора нервового збудження. Цей фермент присутній у центральній нервовій системі, еритроцитах тварин, електричних органах риби, отруті змії. Оскільки мікроорганізми не мають цього ферменту, вони набагато менш чутливі (у 2000–6000 разів) до ФОР, ніж високоорганізовані форми живого.

Поряд із толерантністю до високих концентрацій ФОР активний мул має здатність ефектив-

Таблиця 2. Зміна параметрів харчового середовища при розвитку активного мулу з наявністю фосфорорганічних отруйних речовин (ФОР). Тривалість культивування – 16 год.

Концентрація ФОР, мг/дм ³	Параметр ¹			
	pH	ХСК	БСК ₅	ХСК/БСК ₅
	Контроль			
0	4,8	82	35	2,34
	Табун/зарин			
10	4,6–4,8	78–80	36–38	2,16–2,10
30	4,7–4,85	92–94	38–40	2,42–2,35
50	5,0–5,2	95–98	30–32	3,17–3,09
80	5,2–5,4	100–120	10–20	10–6
100	5,5–5,6	200–220	0–5	–
	ДФФ			
10	4,7	85	38	2,24
30	4,6	80	40	2,00
50	5,0	88	32	2,75
80	5,0	90	30	3,0
100	5,2	100	20	5,0
	Суміш ДФФ : табун : зарин = 1 : 1 : 1			
10	4,6	80	36	2,22
30	4,65	95	43	2,21
50	5,0	95	32	3,09
80	5,2	120	25	4,8
100	5,6	235	0	–

¹ Вихідний харчовий розчин мав pH – 6,8; ХСК мг/дм³, БСК₅ – 280 мг/дм³, ХСК/ БСК₅ = 2,14.

но їх адсорбувати. Сорбційна рівновага в системі активний мул – ФОР встановлювалася швидко – після 15–20 хв перемішування. Представлені в табл. 3 дані свідчать, що адсорбція досліджених ФОР зростає в ряді: ДФФ > суміш > табун > зарин (докладніше охарактеризувати сорбцію окремих компонентів з суміші ФОР неможливо через неспецифічність реакції Шенеманна).

Слід підкреслити, що сорбційна ефективність активного мулу у відношенні до ДФФ близька до активного вугілля [10].

Таблиця 3. Ефективність абсорбції (Е) фосфорорганічних отруйних речовин (ФОР) з природної води
 $E = (1 - C_i/C_0) \cdot 100 \%$

Речовина	Концентрація фор, мг/дм ³		
	Вихідна C ₀	Залишкова C _i	Е (%)
ДФФ	30	0	100,0
Табун	29	4,0	86,2
Зарин	31	7,0	76,7
Суміш: ДФФ + табун + зарин	30	2,5	91,7

У дослідах з десорбції ДФФ в інтервалі робочих вихідних концентрацій 10–50 мг/дм³ він не спостерігався в десорбуючому розчині, що свідчить про утворення міцного зв'язку між ФОР і біосорбентом, можливим включенням ОР у кліткову масу і його ферментативним розчином.

Висновки

1. Встановлено, що мікроорганізми у 2000–6000 разів менш чутливі до фосфорорганічних отруйних речовин порівняно з людиною і тваринами.

2. Мікроорганізми мулу здатні швидко і необоротно адсорбувати фосфорорганічні отруйні речовини. Адсорбція, як і чутливість мікроорганізмів до ФОР, зростає у послідовності ДФФ > суміш > табун > зарин, що відповідає їх розчинності у воді.

3. Толерантність мікроорганізмів до ФОР і висока сорбційна активність дає змогу розглядати активний мул як перспективний абсорбент для створення технології знешкодження водних середовищ, що заражені фосфорорганічними отруйними речовинами.

1. Александров В. Н., Емельянов В. И. Отравляющие вещества. – М.: Военное изд-во, 1990. – С. 271.
 2. Химическая энциклопедия. – М.: Научное изд-во «Большая российская энциклопедия», 1992. – Т. 3. – С. 425–427.

3. Заварзин Г. А. Введение в природоведческую микробиологию. – М.: Книжный дом «Университет», 2001. – С. 256.
 4. Берток П., Радд Д. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнения. – М.: Мир, 1990. – С. 606.

5. Франке С. Химия отравляющих веществ.– М.: Химия, 1973.– С. 225.
6. Голубовская Э. К. Биологические основы очистки воды.– М.: Высшая школа, 1978.– С. 268.
7. Вода и сточные воды в пищевой промышленности. Пер. с польск. под ред. А. Кауа.– М.: Пищевая промышленность, 1972.– С. 384.
8. Лабораторные работы по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского.– М.: Химия, 1986.– С. 216.
9. Правила приема производственных сточных вод в систему канализации населенных пунктов.– М.: Изд-во ОНТИ Академии коммунального хозяйства, 1988.– С. 105.
10. Стельмашук В., Клименко Н. А. Адсорбция диизопропилфторфосфата из водных растворов на активных углях // Химия и технологии воды.– 2003.– Т. 25, № 1.– С. 49–58.

W. Stelmashuk, N. Antoniuk, M. Salek

INTERACTION BETWEEN PHOSPHORORGANIC ASPHYXIANT COMPOUNDS AND MICROORGANISMS IN NATURAL WATER

It is established that microorganisms (activated sludge) are resistant to phosphororganic asphyxiant compounds (PAC's) concentrations thousand times more than little ones for animals. Besides, activated sludge is able effectively and irreversibly sorb the toxicants. All that allows to consider activated sludge as a perspective agent for microbiological detoxification of natural water from PAC's.