

УДК 574.55:574.64

В.С. Гаврикова, О.А. Ігнатюк, В.Л. Чумак

**ВПЛИВ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ
НА БІОПРОДУКЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ МО-
ЛОДІ РИБ****Вступ**

Проблема забезпечення населення якісною питною водою стоїть сьогодні дуже гостро як в Україні, так і за її межами. Відомо, що якість води істотно залежить від багатьох чинників, зокрема від технології проведення водопідготовки. Поширені технології "хлорування" і "озонування" не завжди дають можливість отримати при водопідготовці воду належної якості. "Хлорування" добре знешкоджує хвороботворні мікроорганізми, але, взаємодіючи з розчиненими у воді органічними речовинами, може призводити до утворення хлорвмісних вуглеводнів. Тому така технологія не лише змінює органолептичні показники води, але й може насичувати воду досить токсичними хлорорганічними сполуками. "Озонування" не призводить до утворення сторонніх присмаків і запахів, однак для якісної дезінфекції воно потребує значно більше часу, ніж "хлорування", та коштує дорожче. Крім того, після завершення знезаражування озон з води зникає, а тому при транспортуванні підготовленої води до споживача завжди існує ймовірність повторного зараження її хвороботворними агентами. Саме тому пошук альтернативних технологій водопідготовки триває і є актуальним як в Україні, так і в зарубіжних країнах.

Останнім часом при розробці технологій водопідготовки значно зріс інтерес до застосування високомолекулярних реагентів. Зокрема, запропоновано використання солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) у концентраціях 1–5 мг/дм³ [1], які є не лише добрими флокулянтами [2], але й мають високу бактерицидну, альгіцидну та фунгіцидну активність [3].

Застосування того чи іншого реагенту в процесі водопідготовки потребує не лише санітарно-гідробіологічних чи медико-гігієнічних, але й екоотоксикологічних досліджень, які мають здійснюватися на засадах комплексного системного підходу і розглядати не лише технологію водопідготовки, а й її наслідки – тобто, процес в цілому. Споживання води слід розуміти як складову (відносно нову додаткову

складову) наявного в біосфері глобального гідрологічного циклу. А отже, водопідготовка, з позицій системного підходу, є лише однією ланкою в наступному ланцюзі взаємопов'язаних процесів та складових: природна водойма → водозабір → водопідготовка → транспортування води → водоспоживання → водовідведення → водоочистка → природна водойма. Аналізуючи цю послідовність, можна дійти такого висновку: біоцидна активність речовини, яка використовується у водопідготовці, не повинна заважати подальшим процесам, зокрема, мікробіологічній деструкції органіки на водоочисних спорудах та нормальній життєдіяльності гідробіонтів природних водойм. Важливою інтегральною характеристикою функціонування водойм є біопродуктивність, яку можна кількісно оцінювати, використовуючи певні продукційно-енергетичні параметри. Зміни названих показників свідчать про порушення метаболічних процесів і тому можуть бути успішно використані як індикатори токсичності водного середовища [4].

Постановка задач

Метою даного дослідження є виявлення специфіки токсичних впливів ПГМГ на біопродукційні параметри молоді риб і прогнозування можливих екологічних наслідків застосування полігексаметиленгуанідину при водопідготовці.

Матеріал і методика досліджень

Полігексаметиленгуанідин (метацид) – це лінійний або розгалужений полімер, який являє собою прозору склоподібну масу з температурою розм'якшування 100–150 °С. Він добре розчиняється у воді, хоч при концентрації розчину 10 % і більше, внаслідок інтенсивного утворення водневих зв'язків, спостерігається його загустіння. Низькомолекулярний полігексаметиленгуанідин синтезується методом термічної поліконденсації в розплаві гексаметилендіаміну з гуанін-гідрохлоридом. Високомолекулярний полігексаметиленгуанідин отримується завдяки конденсації низькомолекулярного з епіхлоргідрином у водному розчині при наявності луку. ПГМГ добрий антисептик – золотистий стафілокок гине при концентраціях ПГМГ 0,0015 %, а синьогнійна паличка – при 0,007 % [5].

Екологічна безпека полігексаметиленгуанідину, на жаль, викликає деякі сумніви. Враховуючи, що він є стійкою сполукою (з часом

не розкладається у воді) з яскраво вираженими біоцидними властивостями, то слід очікувати, що певні концентрації флокулянта будуть потрапляти в природні водойми. У Росії для цієї сполуки законодавчо встановлено відповідні нормативи: $\text{ГДК}_c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ і $\text{ГДК}_p = 0,01 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК – гранично допустима концентрація) [6]. Вітчизняні дослідники, які наполягають на доцільності використання ПГМГ у процесі водопідготовки, схилиються до думки, що концентрації в межах $1\text{--}3 \text{ мг/дм}^3$ не загрожують здоров'ю людини [7]. Однак дослідження цито- і генотоксичності ПГМГ [8] показали, що безпечними можна вважати лише концентрації до $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Тому концентрації в межах $1\text{--}3 \text{ мг/дм}^3$, які рекомендовано використовувати при водопідготовці [2], ми вважаємо екологічно небезпечними.

У модельних дослідах з вивчення дії певної токсичної сполуки на біопродукційні показники гідробіонтів можна використовувати як автотрофні (гідромакрофіти, водорості), так і гетеротрофні (молодь риб, личинки амфібій, членистоногі, кільчасті черви, м'якуни тощо) організми. Зручною із позицій проведення досліджень і перспективною у плані отримання екотоксикологічної інформації є молодь риб.

Як модельний тест-об'єкт використовувалась молодь риб *Poecilia reticulata* Peters (гупі) віком близько 1 місяця. Ці піддослідні риби протягом 14 діб вирощувались групами по 10 особин у стандартних лабораторних акваріумах об'ємом 10 дм^3 . В експерименті було досліджено дію таких концентрацій ПГМГ: 10; 1; 0,1; 0,01; $0,001 \text{ мг/дм}^3$. Розчини токсиканта згаданих концентрацій готувались на дехлорованій (відстояній протягом 3 діб) водопровідній воді відповідними розведеннями 10 %-ного водного розчину полігексаметиленгуанідину фосфату. Температура води в акваріумах протягом експерименту підтримувалась у межах $20 \pm 2^\circ\text{C}$, вміст кисню дорівнював $6\text{--}7 \text{ мг/дм}^3$. Рибок щоденно (крім шостої і тринадцятої доби) годували живим кормом *T. tubifex*, кількість якого фіксувалась і за розрахунками становила близько 15 % біомаси. Паралельно за таких самих умов вирощувалась контрольна група риб. Заміна води, розчинів токсиканта і зняття продукційно-енергетичних параметрів проводилися перед початком досліду та на сьому і чотирнадцяту добу експерименту.

За результатами досліду визначались продукційно-енергетичні показники: питома швид-

кість приросту біомаси – параметр, що відображає інтенсивність продукційного процесу; валова ефективність конвертування корму – параметр, що відображає ефективність продукційного процесу; показник оптимальності – параметр, який є інтегральним та визначався як добуток двох попередніх показників [9]. Отримані результати було оброблено статистично. Для кожного показника визначалось середнє значення ($n = 10$) та підраховано межі довірчого інтервалу при рівні значущості $p = 0,05$. Числові розрахунки і побудови графічних залежностей здійснювалися за допомогою програмного пакета Microsoft Excel.

Результати і їх обговорення

Результати експерименту в цілому продемонстрували ознаки токсичного впливу всіх досліджуваних концентрацій. Концентрація 10 мг/дм^3 мала гостру токсичність, викликавши 100 %-ну загибель всієї молоді риб протягом трьох-чотирьох годин. Слід зазначити, що специфічні поведінкові реакції риб у розчині ПГМГ згаданої концентрації почали спостерігатися вже у перші кілька хвилин після потрапляння тест-об'єктів у токсичне середовище, що також діагностує прояв гострої токсичності [10]. Більш низькі концентрації ПГМГ продемонстрували наявність хронічної токсичності та олігодинамічний характер дії токсиканта.

Результати впливу концентрацій ПГМГ $0,001$, $0,01$, $0,1$ і 1 мг/дм^3 на досліджувані продукційно-енергетичні параметри молоді риб наведено в таблиці. Числові значення середніх величин згаданих показників та їх довірчі інтервали з метою репрезентативності і зручності порівняння даних було нормовано відносно значень контролю та виражено у відсотках. Слід зазначити, що абсолютні середні значення всіх показників для контрольної групи риб, які було отримано на сьому і чотирнадцяту добу експерименту, різнилися лише у четвертому знаку після коми.

Аналізуючи результати, наведені в таблиці, бачимо, що на сьому добу експерименту вплив токсиканта всіх досліджуваних концентрацій на питому швидкість росту і показник оптимальності демонструє достовірну стимулюючу дію. Достовірне підвищення ефективності конвертування корму викликають лише коцентрації $0,001$ і $0,01 \text{ мг/дм}^3$. На чотирнадцяту добу експерименту стимулююча дія токсиканта на всі

Таблиця. Значення продукційно-енергетичних параметрів молоді риб *Poecilia reticulata* за умови дії різних концентрацій полігексаметиленгуанідину ($n = 10$ і $p = 0,05$)

Концентрація ПГМГ, мг/дм ³	Питома швидкість росту, 7 діб	Ефективність конвертування корму, 7 діб	Показник оптимальності, 7 діб	Питома швидкість росту, 14 діб	Ефективність конвертування корму, 14 діб	Показник оптимальності, 14 діб
0,001	167,7 ± 10,4	121,7 ± 7,1	201,9 ± 24,8	106,6 ± 6,3	95,2 ± 5,1	102,3 ± 11,7
0,01	164,2 ± 20,3	138,0 ± 15,7	230,1 ± 55,6	115,2 ± 12,4	114,8 ± 11,8	133,6 ± 29,6
0,1	147,8 ± 15,0	101,1 ± 9,4	148,3 ± 30,2	117,6 ± 13,8	97,8 ± 11,4	115,4 ± 24,6
1,0	128,6 ± 11,3	100,0 ± 8,9	129,4 ± 22,1	21,8 ± 9,1	38,3 ± 17,3	11,9 ± 7,1
Контроль	100,0 ± 7,6	100,0 ± 7,4	100,0 ± 15,0	100,0 ± 8,2	100,0 ± 8,0	100,0 ± 15,4

продукційно-енергетичні показники при концентраціях 0,001, 0,01 і 0,1 мг/дм³ зникає, а при концентрації ПГМГ 1,0 мг/дм³ спостерігається достовірне і дуже різке зменшення значень всіх параметрів. Таким чином, отримані емпіричні дані демонструють яскраво виражений олігодинамічний ефект дії полігексаметиленгуанідину на біопродуктивність молоді риб.

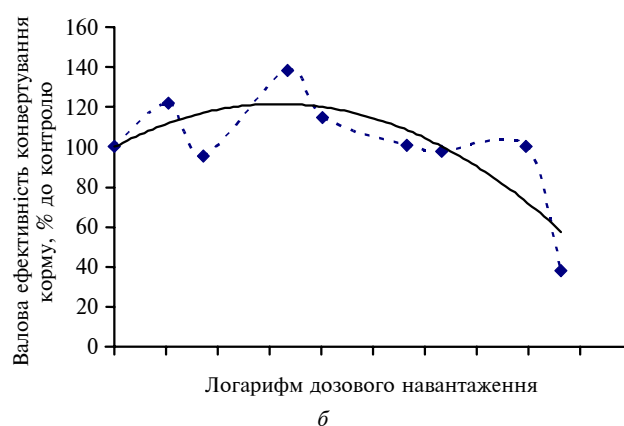
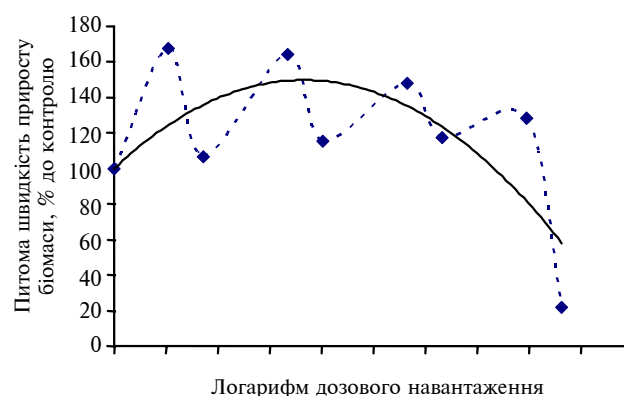
Яскраво виражена стимулююча дія концентрацій ПГМГ 0,001 і 0,01 мг/дм³ — збільшення показника питомої швидкості росту більш ніж на 60 % порівняно з контролем, на нашу думку, беззаперечно свідчить про початок токсикозу. Подібні ефекти (інколи їх називають парадоксальними) спостерігали ми при дослідженнях в аналогічних експериментах токсичного впливу важких металів [4, 9]. Така стимуляція на рівні організму може бути інтерпретована як початкові фази адаптаційного синдрому (стресу). Зниження всіх продукційно-енергетичних показників на другому тижні експерименту до рівня, який достовірно не відрізняється від значень контролю, відповідають завершальній стадії адаптаційного синдрому — фазі виснаження, і свідчать про наявність прогресуючого токсикозу. Очевидно, що проведення більш довготривалих експериментів могло б виявити пригнічувальний вплив концентрацій ПГМГ, які не виявили інгібуючої дії протягом двох тижнів.

Для прогнозування подальших можливих наслідків впливу ПГМГ на продукційно-енергетичні параметри молоді риб та з метою з'ясування особливостей дії досліджуваного токсиканта ми зробили спробу провести імітаційне моделювання. При хронічних токсикологічних дослідженнях інколи застосовується формула Хабера [11], записана як

$$E \approx C \times t,$$

де E — ефект дії токсиканта; C — концентрація токсиканта; t — час дії токсиканта. Спира-

ючись на наведену вище формулу, ми використовували поняття дозового навантаження [12], яке чисельно дорівнює добутку концентрації токсиканта на час його дії. Застосування подібного підходу дає змогу отримати більшу кількість емпіричних точок у межах того самого експерименту і одночасно порівнювати продукційно-енергетичні параметри, отримані в різ-



Динаміка показників питомої швидкості приросту біомаси (а) і валової ефективності конвертування корму (б) молоді риб від дозового навантаження ПГМГ; а — $y = -3,7186x^2 + 27,246x + 100$, $R^2 = 0,4892$; б — $y = -2,1458x^2 + 13,619x + 100$, $R^2 = 0,6563$

ний час при дії різних концентрацій. Графічну залежність показників питомої швидкості приросту біомаси і валової ефективності конвертування корму молоді риб від дозового навантаження ПГМГ показано на рисунку.

Дозові залежності обох досліджуваних показників задовільно екстраполюються поліномом другого порядку. Коефіцієнти полінома – додатний біля лінійного члена і від’ємний біля квадратичного – кількісно характеризують ефекти стимуляції та інгібування, відповідно. Із розглянутої моделі видно, що стимулюючий ефект виражений краще, однак він пропорційний лише логарифму дозового навантаження, а інгібуючий ефект – пропорційний квадрату логарифма дозового навантаження. При зростанні дозового навантаження стимулюючий ефект досить швидко компенсується інгібуючим. Розв’язання відповідних рівнянь (рівняння наведено на графіках) і знаходження числових значень аргументів їх критичних точок демонструє, що пригнічення питомої швидкості приросту біомаси (точка перегину кривої 3,67) має відбуватися дещо пізніше, ніж показника валової ефективності конвертування корму (точка перегину кривої 3,17). Ця ситуація повністю відповідає результатам, наведеним у таблиці:

показник валової ефективності конвертування корму на відміну від показника питомої швидкості приросту біомаси не демонструє достовірної стимуляції при концентраціях 0,01 і 0,1 мг/дм³ на сьому добу експерименту. Тому розглянуту вище імітаційну модель можна вважати цілком прийнятною.

Висновки

Результати проведених досліджень продемонстрували значну токсичність полігексаметиленгуанідину. Стимулюючі ефекти, які спостерігались на сьому добу експерименту, зникають на чотирнадцяту, отже, токсичне ураження прогресує. Токсичні ефекти, виявлені нами при концентраціях, менші за російські нормативи ГДК_с і ГДК_р та значно менші за концентрації, які рекомендовані вітчизняними технологіями водопідготовки. Саме тому застосування ПГМГ у водогінній підготовці слід вважати потенційно екологічно небезпечним.

Вокористання подібних методик є перспективним при діагностуванні рівнів токсичності речовин та при прогнозуванні екологічних наслідків.

В.С. Гаврикова, А.А. Игнатюк, В.Л. Чумак

ВЛИЯНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА НА БИОПРОДУКЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛОДИ РЫБ

Проведена серия опытов по изучению действия разнообразных концентраций полигексаметиленгуанидина на биопродукционные параметры молоди рыб. Результаты опытов показали значительную токсичность полигексаметиленгуанидина.

V.S. Gavrikova, A.A. Ignatyk, V.L. Chumak

THE INFLUENCE OF POLYHEXAMETHYLENE-GUANIDINE ON BIOPRODUCTION PARAMETERS OF YOUNG FISH

We present a series of research into the influence of various concentrations of polyhexamethylene-guanidine on bioproduction parameters of young fish. Our research results show high toxicity of polyhexamethyleneguanidine.

1. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Швадчина Ю.О. и др. Влияние полигексаметиленгуанидина гидрохлорида на процесс коагуляционной очистки речных вод // Химия и технология воды. – 2001. – 23, № 5. – С. 552–566.
2. Ярошук Л.М. Застосування солей полігексаметиленгуанідину як флокулянтів у технології підготовки питної води з поверхневих водойм // Гігієна населених місць. – 2007. – Вип. 50. – С. 54–59.
3. Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г. Полигуанидины – класс малотоксичных дезсредств пролонгированного действия // Дезинфекционное дело. – 2000. – № 4. – С. 25–31.
4. Гандзюра В.П., Брагинский Л.П., Игнатюк А.А. Продуктивность биосистем в токсической среде // Состояние и проблемы продукционной гидробиологии: Сб. науч. работ по материалам докладов на Междунар. конф. “Водная экология на заре XXI века”, по-

- священной столетию со дня рождения профессора Г.Г. Винберга. — М.: КМК, 2006. — С. 266–278.
5. Гембицкий П.А., Бокиа Л.Ф., Болденков Г.Ф. и др. Полигексаметиленгуанидин // Хим. промышленность. — 1984. — № 2. — С. 82–83.
 6. Жолдакова З.И., Сеницына О.О., Одинцов Е.Е. Принципы и критерии гигиенического нормирования химических средств обеззараживания воды в плавательных бассейнах // Гигиена и санитария. — 2007. — № 5. — С. 76–80.
 7. Эпоян С.М., Пащенко А.В. Оценка токсического воздействия на бактерии активного ила полигексаметиленгуанидин-хлорида // Наук. вісн. будівництва. — Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2005. — Вип. 30, т. 1. — С. 218–221.
 8. Архипчук В.В., Гончарук В.В. Комплексная оценка токсичности, цито- и генотоксичности полигексаметиленгуанидина с использованием растительных и животных тест-организмов и их клеток // Химия и технология воды. — 2007. — 29, № 4. — С. 357–369.
 9. Gandzyura V.P., Ignatyuk A.A. Effect of Ions of Lead and Ammonium on Bioproduction Parameters of Young Fishes // Hydrob. J. — 1999. — 35, Is. 5. — P. 128–134.
 10. Брагинский Л.П., Игнатюк А.А. Визуально фиксируемые реакции пресноводных гидробионтов как экспресс-индикаторы токсичности водной среды // Гидробиол. журн. — 2005. — 41, № 4. — С. 89–103.
 11. Rand G.V., Wells P.G., McCarty L.S. Introduction to Aquatic Toxicology // Fundamentals of aquatic toxicology. sec. ed. — 2003. — P. 3–67.
 12. Игнатюк О.А. Прояв парадоксальных эффектов в продукційно-токсикологічних дослідженнях // 36. наук. праць "Екологія. Біологічні науки". — Полтава, 1999. — Вип. 1. — С. 83–91.

Рекомендована Радою
факультету біотехнології і біотехніки
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
20 січня 2010 року