

УДК 582.261.1:556.028 + 569.5

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ В БАССЕЙНЕ С ЧЕРНОМОРСКИМИ АФАЛИНАМИ: ОПТИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА И КОНТРОЛЬ УРОВНЯ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОБОЛИТОВ

Телига А.В., Смирнова Л.Л., Ситников А.В.

*НИЦ Вооруженных Сил Украины “Государственный океанариум”, Севастополь, Украина
E-mail: inik48@inbox.ru*

Установлено, что в бассейне с тремя афалинами при хлорировании воды (концентрация общего активного хлора 0,6 – 1,0 мг/л) доминируют процессы окисления органических и неорганических метаболитов животных. Коррекцию работы электролизера и мониторинг качества среды обитания дельфинов целесообразно проводить по репрезентативным показателям – содержанию нитритов, фосфатов и взвешенного вещества.

Ключевые слова: естественная морская вода, метаболиты дельфинов, деструкционно-окислительные процессы.

ВВЕДЕНИЕ

При бассейновом содержании морских млекопитающих физико-химический состав и санитарное состояние среды обитания оказывают влияние на здоровье животных. Бассейн циркуляционного типа является изолированной искусственной экосистемой, куда непрерывно поступают метаболиты дельфинов. Нами была отмечена неудовлетворительная самоочищающая способность экосистемы бассейна, заполненного естественной морской водой. Слабым звеном являются деструкционно-окислительные процессы. Они замедляются в результате недостаточного насыщения воды растворенным кислородом и низкой активности сапрофитной микробиоты, трансформирующей органическое вещество и соединения азота [2]. В бассейне накапливаются мочевины, соли аммония, нитриты, фосфаты, усиливается образование взвеси, среда обитания животных приобретает восстановительный характер, благоприятный для развития патогенной микробиоты [10]. Для обеззараживания пресной и морской воды предлагаются различные методы: хлорирование [9], обработка двуокисью хлора [1], озонирование [7], обработка УФ-излучением [8]. В бассейнах, при постоянном содержании морских млекопитающих, целесообразно применять методы, которые не только дезинфицируют воду, но и уменьшают концентрацию органических и неорганических метаболитов в результате их трансформации и деструкции.

В Государственном океанариуме (б. Казачья, г. Севастополь), при содержании морских млекопитающих в бассейне, для обеззараживания, очистки воды от метаболитов и защиты чаши бассейна от обрастания микроводорослями используется метод электролизного хлорирования.

Цель исследования – выбор репрезентативных химических показателей, позволяющих контролировать колебания концентрации активного хлора (далее Ахл) и качество морской воды в закрытом бассейне с афинами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в бассейне (емкость 1800 м³) циркуляционного типа, в котором с октября по июнь содержатся три взрослые афины (рис. 1.).

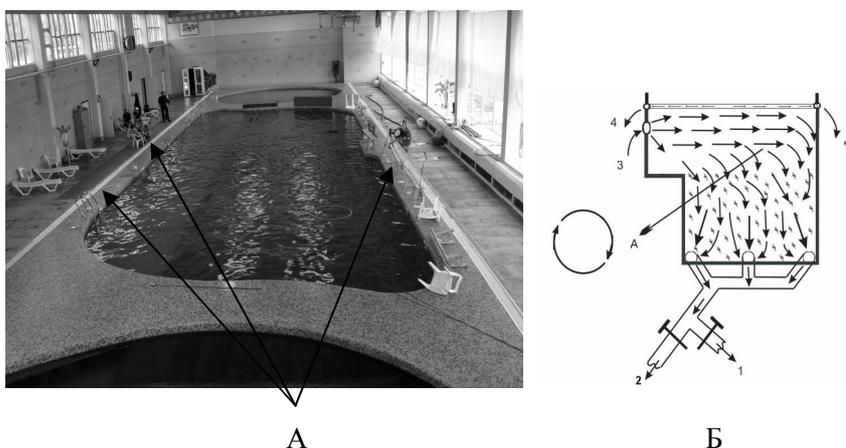


Рис.1. Закрытый бассейн для содержания морских млекопитающих: система скимеров (А); поперечный срез и схема циркуляции воды в бассейне (Б)

Температура воды в бассейне поддерживалась в пределах 22 – 24°С, полный цикл водообмена, с прохождением воды через систему песчаных фильтров, – 4 раза в сут. Для удаления поверхностного загрязнения использовались скимера, для удаления осевшего взвешенного вещества – придонные сливы от 200 до 250 м³. воды.

Электролиз – образование атомарного хлора и смеси его соединений с кислородом (Ахл) – происходил на электродах определенного химического состава при прохождении морской воды через электролизер. Концентрация Ахл, образующегося в морской воде, зависела от силы постоянного тока, поступающего на электроды электролизера, скорости протока воды через электролизер и рассчитывалась по формуле [6]:

$$A_{\text{Хл}} = \frac{1,32 \times 0,6 \times I}{W}$$

где, $A_{\text{Хл}}$ – концентрация активного хлора, мг/л;

I – сила тока, ампер;

W – скорость протока воды, м³/ч;

1,32 и 0,6 – коэффициенты пересчета количества $A_{\text{Хл}}$ в зависимости от материала электродов.

Определение концентрации общего $A_{\text{Хл}}$ (йодометрический метод), нитритов, нитратов, фосфатов, взвешенного вещества, аммония, величины рН проводили по общепринятым методикам, растворенного органического вещества (далее РОВ) – спектрофотометрически (при длинах волн 260 и 280 см⁻¹) [5]. Для работы использовали приборы: иономер универсальный ЭВ-74, спектрофотометр Сф-4, прошедшие Госповерку и государственные стандартные образцы (ГСО) растворов солей. Отбор проб проводили в поверхностном и придонном слоях воды бассейна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе метаболизма морские млекопитающие выделяют органические вещества, органические и неорганические соединения азота, фосфора, которые накапливаются в воде как в растворенном, так и взвешенном состоянии. $A_{\text{Хл}}$ угнетает сапрофитную микробиоту, поэтому микробиологическая деструкция метаболитов замедляется. В бассейне доминируют химические процессы их окисления под действием комплекса кислородсодержащих соединений, входящих в состав $A_{\text{Хл}}$. Экспериментальными работами [3, 4], с учетом количества животных, скорости водообмена воды в бассейне и ее хлорпоглощаемости [6] определен диапазон минимальных концентраций общего $A_{\text{Хл}}$ от 0,6 до 1,0 мг/л, при которых эффективно разрушение метаболитов дельфинов. Концентрация $A_{\text{Хл}}$, в необходимом диапазоне, поддерживается при работе электролизера в периодическом режиме. Электролизер включается при снижении концентрации общего $A_{\text{Хл}}$ 3 – 4 раза в сут, ночной перерыв составляет 6 – 8 ч. Предлагаемая технология работы электролизера позволяет поддерживать необходимую концентрацию общего $A_{\text{Хл}}$ и обеспечивать удовлетворительное экологическое состояние среды обитания дельфинов. Динамика накопления взвеси, растворенного органического вещества и компонентов солевого состава в поверхностном слое воды в течение всего периода эксплуатации бассейна, приведена в таблице 1.

При соблюдении технологии хлорирования и отсутствии значительных колебаний концентрации общего $A_{\text{Хл}}$, в бассейне происходит не только обеззараживание среды обитания животных, но и постоянное окисление азот- и фосфорсодержащих метаболитов до неорганических солей. Следует отметить постепенное повышение концентрации растворенных неорганических солей, в основном за счет накопления нитратов и фосфатов. Поэтому, после первого месяца эксплуатации бассейна, необходимо проводить замену придонного слоя воды, в результате чего суммарная концентрация растворенных солей (соленость) не

превышала 17,8 – 18,0 г/л. Повышение содержания взвешенного вещества в воде бассейна служило индикатором недостаточного уровня механической очистки. Однако замена придонного слоя воды на чистую морскую воду позволяла уменьшить содержание взвеси на 25 – 40% [4], периодичность придонного слива зависела от концентрации образующейся взвеси. Биогенное органическое вещество хорошо трансформируется и окисляется Ахл, поэтому его накопления в воде не наблюдалось. Концентрация РОВ сохранялась на одном и том же уровне в течение всего периода эксплуатации бассейна.

**Таблица 1.
Изменение физико-химического состава хлорированной черноморской воды в закрытом бассейне с тремя дельфинами**

Период отбора проб	Диапазон изменения концентрации исследуемых параметров, мг/л						Периодичность слива придонной воды
	Ахл	Нитриты (NO ₂) ⁻	Нитраты (NO ₃) ⁻	Фосфаты (PO ₄) ⁻³	РОВ	Взвесь, г/л	
Октябрь 2011 г.	0,00 – 0,40	0,00 – 0,04	0,35 – 0,75	0,05 – 0,30	0,01 – 0,80	5,0 – 10,0	Не проводится
Ноябрь 2011 г.	0,45 – 0,50	0,04 – 0,15	0,75 – 1,50	0,30 – 1,70	0,80 – 1,40	10,0 – 20,0	2 раза в мес
Декабрь 2011 г.	0,60 – 0,75	0,15 – 0,05	1,50 – 4,10	1,70 – 2,20	1,40 – 3,20	20,0 – 25,5	Еженедельно
Январь 2012 г.	0,75 – 0,65	0,05 – 0,02	4,10 – 6,50	2,20 – 2,55	3,20 – 2,50	25,5 – 20,6	Еженедельно
Февраль 2012 г.	0,75 – 1,00	0,02 – 0,02	6,50 – 9,25	2,55 – 3,40	2,50 – 2,40	20,6 – 30,0	2 раза в мес
Март, 2012 г.	0,70 – 0,60	0,02 – 0,25	9,25 – 7,10	3,40 – 4,15	2,40 – 2,80	30,0 – 38,5	2 раза в мес
Апрель 2012 г.	0,50 – 0,75	0,25 – 0,06	7,10 – 8,50	4,15 – 2,75	2,80 – 2,65	38,5 – 30,0	Еженедельно
Май 2012 г.	0,85 – 1,00	0,06 – 0,02	8,50 – 9,30	2,75 – 3,00	2,65 – 2,40	30,0 – 30,9	Еженедельно

Появление аммония, возрастание содержания нитритов (что наблюдалось в декабре 2011 г., марте и апреле 2012 г.) связаны с нарушением режима хлорирования и уменьшением концентрации общего Ахл в воде. Содержание нитритов являлось репрезентативным показателем, который быстро реагировал на резкое изменение концентрации общего и свободного Ахл в бассейне. Для снижения содержания нитритов увеличивали продолжительность или добавляли дополнительное хлорирование морской воды в бассейне. После стабилизации концентрации этого параметра (не более 0,08 мг/л, величина ПДК), возвращались к режиму периодического хлорирования воды в бассейне.

Процессы хлорирования и окисления метаболитов в воде бассейна сопровождалась изменением величины рН в сторону подкисления естественной морской воды. Она изменялась в диапазоне 8,2 – 7,8, значительных колебаний ее

величины не отмечалось. Постоянный контроль величины рН и содержания нитритов позволяет корректировать процесс хлорирования воды, не допускать резких колебаний концентрации Ахл, что положительно влияет не только на качество воды, но и здоровье дельфинов.

На основании четырехлетнего мониторинга морской воды в бассейне, эксплуатируемом по предлагаемой технологии хлорирования и водообмена, можно отметить, что:

- содержание растворенных неорганических солей изменяется от 16,7 до 18,8 г/л;
- концентрация растворенного органического вещества в поверхностном слое и придонном слоях не превышает 2,0 – 2,5 г/л;
- содержание аммония и нитритов не превышает требований ПДК, содержание нитратов не превышает 10 – 15 мг/л;
- величина рН воды изменяется в пределах 7,8 – 8,2;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Мониторинг уровня деструкции метаболитов дельфинов целесообразно проводить по изменению содержания нитритов, фосфатов и взвешенного вещества которые являются репрезентативными показателями качества воды и режима хлорирования.
2. Содержание нитритов быстро реагирует на резкое изменение концентрации Ахл в бассейне, при уменьшении его содержания количество нитритов, как промежуточного продукта окисления аммония до нитратов, возрастает.
3. Коррекция используемой технологии (изменение скорости водообмена, дополнительная замена придонного слоя воды) проводится при появлении нитритов, возрастании концентрации взвеси (более 40 мг/л) и содержания фосфатов (более 3,5 мг/л).

Список литературы

1. Петренко Н.Ф. Диоксид хлора как средство обеззараживания сточных вод (Обзор литературы и собственных данных) / Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Соколова О.К. и др. // Гігієна населених місць 2007. – вип.50. – С. 60 – 64(4)
2. Смирнова Л.Л. Изучение зооигиенических параметров морской воды при бассейновом содержании морских млекопитающих / Смирнова Л.Л., Башинский Е.П., Николаенко Т.В. // Экология, физиология и ветеринария морских млекопитающих: Сб. статей. – Севастополь, 1997. – С. 198 – 203(1)
3. Смирнова Л.Л. Некоторые компоненты состава хлорированной морской воды в бассейне с тремя афалинами (*Tursiops truncatus ponticus* Barabash 1940) /Л.Л. Смирнова // Морские животные Голарктики: Сб. научн. трудов. По мат.6 междунар. конф. (Калининград 11 – 15 октября 2010 г.) – Калининград, 2010. – С 530 – 534.(10)
4. Телига А.В. Некоторые аспекты технологии хлорирования и очистки воды при бассейновом содержании дельфинов афалин / Телига А.В., Смирнова Л.Л. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия – 2012. – т.25 (64).№1. – С.196 – 202(9)
5. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.(8)

6. Якубенко А.Р. Критерии и технологические параметры защиты от обрастания электролизным хлорированием морской воды / А.Р. Якубенко, И.Б. Щербакова, Л.А. Якубенко // Технология судостроения, 1981. – №10. – С. 120 – 123. (7)
7. Dudok van Heel W.H. A biological approach to dolphinarium water purification: II A practical application: The Delfinaario in tampere, Finland // Aqwtic Mammals. –1988. –14, №3.– P. 92 – 106(5)
8. Malley J.P. UV disinfection – Theory to Practice /G. Biltton, A. Willy //Encyclopedia of Environmental Microbiology V.1 – 6. – University of Florida Gainesville, Florida. Copyright by John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002. P. 3230 – 3234(6)
9. Rice E. W. Disinfection: chlorine, monochloramine and chlorine dioxide /G. Biltton, A. Willy //Encyclopedia of Environmental Microbiology V.1 – 6. – University of Florida Gainesville, Florida. Copyright by John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002. – P. 1063 – 1072(3)
10. Somasundaram Ja. Effect of D2O on kinetics of nitrification / Somasundaram Ja., Shinichiro Oh., and Keisuke H. // Water supply – 1988. – 3. – P. 141 – 150 (2)

Теліга О.В. Електролізне хлорування морської води при басейновому утриманні чорноморських афалін: оптимальна концентрація активного хлору і контроль рівня трансформації метаболітів / **О.В. Теліга, Л.Л. Смірнова, О.В. Сітніков** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 196-202.

Встановлено, що в басейні з трьома афалінами при концентрації активного хлору у воді 0,8 - 1,0мг/л домінують процеси окислення органічних і неорганічних метаболітів тварин. Моніторинг рівня деструкції метаболітів дельфінів доцільно проводити за змістом нітриту, фосфатів і завислих речовин.

Ключові слова: природна морська вода, метаболіти дельфінів, окислительно-деструкционные процессы.

ELECTROLYTIC CHLORINATION OF SEA WATER IN THE POOL WITH THE BLACK SEA BOTTLENOSE DOLPHINS: THE OPTIMUM ACTIVE CHLORINE CONCENTRATION AND THE CONTROL OF THE METABOLITES TRANSFORMATION LEVEL

Teliga A.V., Smyrnova L.L., Sitnikov A.V.

*Ukraine Research Center “State Oceanarium”, Sevastopol, Crimea, Ukraine
E-mail: inik48@inbox.ru*

In the circulation type pool with the Black Sea bottlenose dolphins physico-chemical composition and the sanitary condition of the environment influence on the health of marine mammals. Urea, ammonium, nitrite, phosphate, suspended matter are accumulated in water and dolphin's habitat becomes favorable for the development of pathogenic microbiota. The electrolytic chlorination of natural sea water in pool with bottlenose dolphins is useful method for disinfection and purification of the water contaminating by dolphins metabolites. Basic components of free available chlorine are atomic chlorine and its inorganic oxygen-containing compounds where chlorine has different valence. They aren't stable and rapidly break down releasing active oxidizer – atomic oxygen. Complex of chlorine compound can both oxidize and chlorinate various chemical compounds in the habitat of dolphins. It was shown that the optimum total available chlorine concentration in pool with three dolphins changes in a range 0,60 – 1.00

mg / l (iodometrically method). It is maintained when the electrolysis unit is operated in periodic mode. The oxidation and destruction of organic and inorganic metabolites of animals is dominated in these conditions. The content of nitrites, phosphates and suspended matter in the pool water is important index of chlorinating level and quality of dolphin's habitat.

The appearance and accumulation in pool water nitrites is connected with the concentration of total available chlorine. If the total available chlorine concentration will reduce amount of nitrites is increased from 0.00 - 0.08 mg / l to 2.0 - 3.0 mg / l. Continuous monitoring nitrite content in water pool helps to estimate the process of chlorination and fluctuations in the total available chlorine concentration.

Increase the content of suspended matter in the water pool is an indicator of an insufficient level of mechanical water cleaning in process of periodic pumping through sand filters. Suspended matter is accumulated in water column and bottom layers of water and can be deleted from pool during regular change of 200 - 250 m³ bottom water at clean natural sea water.

Thus, there are some representative hydrochemical indicators - nitrite and suspended matter content which help to estimate the quality of water in the pool with bottlenose dolphins and corrected chlorination mode.

Keywords: natural sea water, dolphin metabolites, process of destruction and oxidation.

References

1. Smyrnova L.L., Bashinskiy E.P., Nikolaenko T.V., Study of zoohygienic parameters of sea water at pool maintenance of marine mammals, *Ecologiy, fiziologiy i veterinariya morskix mlecopitauchix*, (Ecosi-Hydrophysica, Sevastopol, 1997), p.198.
2. Somasundaram Ja. Shinichiro Oh., and Keisuke H., Effect of D₂O on kinetics of nitrification, *Water supply.*, **3**,141 (1988).
3. Rice E. W., Disinfection: chlorine, monochloramine and chlorine dioxide, *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, **1-6**, edited by Editor G. Biltton (University of Florida Gainesville, Florida-New York, 2002), p. 1063.
4. Petrenko N.F., Mokienko A.V., Sozinova O.K., and Shutko M.V., Chlorine dioxide as means of disinfestation of sewage (The review of literature and own researches), *Gigijena naselenix mest.*, **50**, 60 (2007).
5. Dudok van Heel W.H., A biological approach to dolphinarium water purification: II A practical application: The Delfinaario in tampere, Finland, *Aquatic Mammal*, **14**, **3**, 106 (1988).
6. Malley J.P., UV disinfection - Theory to Practice, *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, **1-6**, edited by Editor G. Biltton (University of Florida Gainesville, Florida-New York, 2002), p. 3230.
7. Jakubenko A.R., Cherbacova I.B. and Jakubenko L.A., Estimation and the technological parameters of the protection from fouling by the electrolysis chlorinating of sea water, *Tehnologija sudostroenija.*, **10**, 120 (1981).
8. Compatible methods of waters analysis, edited by Editor Ju. Ju. Lurje, 376 p. (Chemistry, Moskow, 1973).
9. Teliga A.V., and Smyrnova L.L., Some aspects of chlorination and purification of the sea water in the pool with the Black sea bottlenose dolphins, *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University*, **25** (**64**), **1**, 196 (2012).
10. Smyrnova L.L. Some components of chlorinated sea water in a pool with three the Black sea bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus ponticus* Barabash 1940), *Proceedings of International Conference "Marine mammals of the Holarctic"*. (Kaliningrad, 2010), p. 530.

Поступила в редакцию 19.08.2013 г.