

614.777:614.484

POUŽITELNOST CHLORDERIVÁTŮ KYSELINY IZOKYANUROVÉ K DEZINFEKCI PITNÉ VODY

RNDr. Jaromír VEGER, CSc.

Výzkumný ústav vodohospodářský, Praha

Úvod

Za nejzajímavější baktericidní látky ze skupiny chloraminů je v současné době možno považovat chlorderiváty kyseliny izokyanurové, jmenovitě kyselinu trichlorizokyanurovou, kyselinu dichlorizokyanurovou a alkalické soli kyseliny dichlorizokyanurové. V tab. 1 jsou uvedeny některé základní údaje o čtveřici používaných preparátů. Vzhledem k zjištěným biologickým a fyzikálně chemickým vlastnostem začaly tyto látky v posledních desetiletích zatlačovat ostatní dezinfekční prostředky na bázi aktivního chloru, až nakonec ovládly světový trh. Tato hegemonie se týká bělicích účinků a dezinfekčních aplikací v nejrůznějších oblastech, ale nevztahuje se dosud na použití při dezinfikování vody. I v této oblasti je však předpoklad jejich možného velmi dobrého využití (bazény, speciální úpravní pitné vody, individuální dezinfekce v polních lahvech apod.).

V současné době vyrábí n. p. Spolana Neratovice 3 druhy těchto látek a v případě dostatečného zájmu má v plánu výstavbu výrobní jednotky v příštím 5LP. S těmito dezinfekčními látkami jsme provedli orientační prověření jejich mikrobicidní účinnosti s cílem zjistit, jsou-li využitelné k dezinfekci pitné vody.

Materiál a základní metodika

Testované preparáty (výrobce Spolana n. p. Neratovice): Kyselina trichlorizokyanurová (dále TIKA) s obsahem 86,7 % akt. Cl_2 ; Kyselina dichlorizokyanurová (dále DIKA) s obsahem 66,6 % akt. Cl_2 ; Dichlorizokyanurát sodný (dále NaDIKA) s obsahem 52,7 % akt. Cl_2 . Pro porovnávací pokusy byly použity: chlornan vápenatý s obsahem 58 % akt. Cl_2 (dovoz NSR) a chlornan sodný, vyrobený laboratorně elektrolytickou cestou z chloridu sodného. Všechny koncentrační údaje v experimentálních výsledcích jsou uvedeny v hodnotách ak-

Tabulka 1

Základní údaje o používaných chlorderivátech kyseliny izokyanurové — podle Kaliny (4)

Preparát	Kyselina trichlorizokyanurová	Kyselina dichlorizokyanurová	Dichlorizokyanurát sodný	Dichlorizokyanurát draselný
Synonyma	TIKA, Symclosene TCC, ACL-85, CDB-8, CDB-90	DIKA, Troclocene	NaDIKA, CT-41, CDB-60, CDB-63 Sokolan DIN	KDIKA
Sumární vzorec	$C_3Cl_3N_3O_3$	$C_3HCl_2N_3O_3$	$C_3Cl_2N_3NaO_3$	$C_3Cl_2N_3KO_3$
Obsah akt. Cl_2 – až:	91,6%	71,6%	64,5%	60%
pH 1% roztoku	2,8–3,2	2,8–3,2	5,5–6,5	5,5–6,5
Rozpustnost ve 100 g vody při 25 °C	1,2 g	0,8 g	25 g	9 g

tivního chloru. Stanovení akt. Cl_2 v preparátech a roztocích bylo provedeno titrační jodometrií. Roztoky s nízkým obsahem chloru byly získány přesným ředěním z koncentrovaných roztoků.

Testované mikroby:

E. coli (Ecx 82/59, sbírkový kmen z ÚEM Praha). K pokusům byla používána 24 hod./37 °C kultura z Endoagaru. Kultivace subkultur: 0,5 ml dezinfikované vody na Endoagar, po zaschnutí 24 hod./37 °C.

Bacillus cereus (Bc 4/43, sbírkový kmen z ÚEM Praha). Pokusné spory byly nakultivovány podle Sokolové na agarových plotnách s extraktem z pšenice (inkubace 24 hod./37 °C + 5 dní 30 °C). Po smytí kultury do pufru, filtraci a po 10 min. 80 °C zahřívání byla suspenze spor skladována při 5 °C. Kultivace subkultur: 0,5 ml dezinfikované vody na 2 % MPA, po zaschnutí 24 hod./37 °C.

Jako testovací prostředí byla použita voda z pražského vodovodu (pH=7, m. č.=3). Pokusy byly prováděny při laboratorní teplotě 18 až 22 °C ve zkumavkách s 10 ml dezinfikované vody + 2 kapkami mikrobiální suspenze, reprezentujícími masivní kontaminaci 10⁸/l u *E. coli* a 5.10⁶/l u spor *B. cereus*.

Pro testování *E. coli* byly zvoleny koncentrace 0,2–0,4–0,6–0,8 mg akt. Cl_2 /l; pro testování spor 25–50–75–100 mg akt. Cl_2 /l (přibližně stonásobně). Dynamika úbytku počtu mikrobů byla sledována v 7 expozičních úsecích (max. doba sledování 3 hodiny). Každý jednotlivý test byl 4–7krát opakován.

Experimentální výsledky

Výsledky testování jsou sumarizovány v procentním vyjádření v tab. 2.

Z výsledků testů se nám jeví dezinfekční účinnost na *E. coli* u všech tří testovaných dezinfekčních látek v podstatě stejná. Pro všech-

ny platí 99,9% úbytek mikrobů při 0,4 mg Cl_2 /l během 5 min., resp. 100% likvidace při 0,8 mg Cl_2 /l během 15 min. Vezmeme-li v úvahu 30min. expozici jako únosnou pro praxi, pak by u všech preparátů za daných podmínek vyhovovaly koncentrace akt. $Cl_2 \geq 0,6$ mg/l. Tím je dáno, že účinnostní řada je určena obsahem aktivního chloru v preparátech. Např. pro účinnou dávku 0,4 mg akt. Cl_2 /l/5 min. platí pořadí: TIKA (0,45 mg/l), DIKA (0,6 mg/l), NaDIKA (0,75 mg/l).

Poměrně značná účinnost u všech testovaných preparátů byla zjištěna na spory *B. cereus*. U DIKA a NaDIKA jsou zjištěné výsledky téměř shodné: např. během 15min. expozice nastal 99,9% úbytek spor při 50 mg akt. Cl_2 /l a 100% likvidace byla zjištěna při 75 mg akt. Cl_2 /l. U TIKA byla při stejných koncentracích zapotřebí expozice pouze 5minutová. Pro uvažovanou limitní 30min. expozici postačují u všech preparátů dávky od 50 mg akt. Cl_2 /l. Účinnostní řada vychází opět ve prospěch TIKA. Např. pro 100% účinnost vztaženou k 15min. expozici je zapotřebí dávka/l: TIKA 54 mg, DIKA 69 mg, NaDIKA 116 mg.

Jak vyplývá z výsledků porovnávacích testů (graf 1, 2), dezinfekční látky s anorganicky vázaným chlorem vykazují rychlejší účinnost oproti chlorderivátům kyseliny izokyanurové. Z těchto látek se v porovnávacích testech chlornanům svým účinkem nejvíce přibližovala NaDIKA. Ovšem rozdíly v dezinfekčním účinku jsou podstatně menší, než jak je známe ve srovnání s běžně používanými chloraminy. Z praktického hlediska vzato možno považovat účinnost chlornanů a prověřovaných látek za totožnou. Zpětným vyhodnocením z grafů získáváme u všech dezinfekčních látek pro 99% likvidaci mikrobů pro *E. coli* časovou hodnotu 6 minut, pro spory 21 minut, což koresponduje s výsledky základních testů. Účinnostní řada preparátů je pak opět dána % obsahem aktivního chloru.

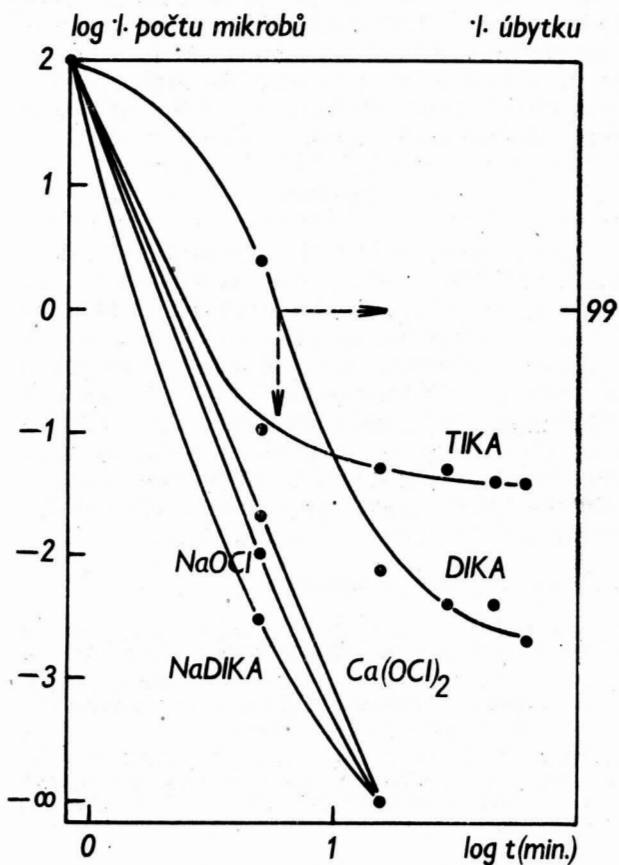
Tabulka 2

Sumární průměrné procentní výsledky testování TIKA, DIKA a NaDIKA na *E. coli* a spory *Bacillus cereus* (počáteční kontaminace: *E. coli*— 10^6 /l; spory — $5 \cdot 10^6$ /l)

Testmikrob	Preparát	mg Cl_2 /l	Expozice v min.							
			0	5	15	30	45	60	120	180
<i>E. coli</i>	TIKA	0,2		4,18	1,15	0,44	0,18	0,10	0,06	0,03
		0,4		0,02	0,0018	0,0001	0	0	0	0
		0,6	100	0,0048	0,0007	0	0	0	0	0
		0,8		0,0027	0	0	0	0	0	0
	DIKA	0,2		3,61	2,01	1,02	0,53	0,22	0,047	0,026
		0,4		0,10	0,010	0,005	0,0042	0,0031	0,0011	0
		0,6	100	0,015	0	0	0	0	0	0
		0,8		0,003	0	0	0	0	0	0
	NaDIKA	0,2		1,80	0,77	0,40	0,17	0,027	0,002	0
		0,4		0,098	0,014	0,0024	0,0014	0	0	0
		0,6	100	0,01	0,0002	0	0	0	0	0
		0,8		0,009	0	0	0	0	0	0
Spory <i>Bac. cereus</i>	TIKA	25		6,6	0,02	0	0	0	0	0
		50		0,04	0	0	0	0	0	0
		75	100	0	0	0	0	0	0	0
		100		0	0	0	0	0	0	0
	DIKA	25		38	1,1	0,06	0,01	0	0	0
		50		1,4	0	0	0	0	0	0
		75	100	0,8	0	0	0	0	0	0
		100		0,2	0	0	0	0	0	0
	NaDIKA	25		55	5,4	0,1	0,02	0	0	0
		50		18	0,1	0	0	0	0	0
		75	100	16	0	0	0	0	0	0
		100		11	0	0	0	0	0	0

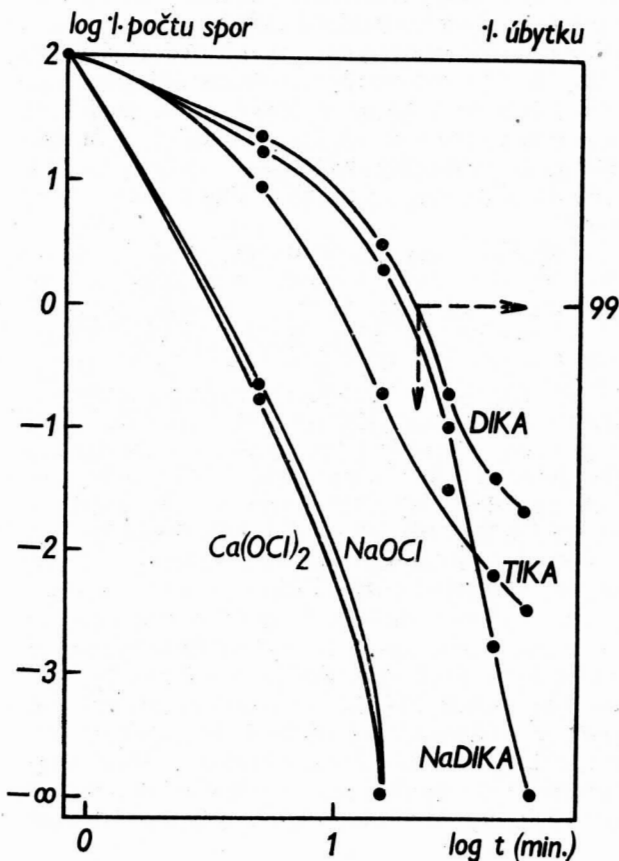
Graf 1

Dynamika úbytku mikrobů *E. coli* při porovnávacích testech TIKA, DIKA a NaDIKA s chlornanem vápenatým a sodným. Koncentrace 0,25 mg akt. Cl_2 /l



Graf 2

Dynamika úbytku počtu spor *B. cereus* při porovnávacích testech TIKA, DIKA a NaDIKA s chlornanem vápenatým a sodným. Koncentrace 25 mg akt. Cl_2 /l



Diskuse

Ve snaze porovnat výsledky našich testů s publikovanými údaji různých autorů jsme dospěli k názoru, že srovnání není reálné. Hlavní důvod spočívá ve skutečnosti, že údajů je poměrně málo, autoři používali často značně rozdílné testovací metodiky a testmikroby, práce jsou různým způsobem zaměřené a tudíž nejsou ve výsledcích shodné.

V porovnání s dezinfekčními látkami s anorganicky vázaným chlorem rovněž není jednota. Ale v tomto směru již můžeme posuzovat výsledky našich testů s údaji autorů, kteří této otázce rovněž věnovali pozornost. Petric, Roman [6], Ditzel, Arvan, Symes [3] kladou na roveň účinnost TIKa, NaOCl, Ca(OCl)₂ na E. coli. Naproti tomu Kotova, Rusinova, Goluběva [5] při testování salmonel zjistily vyšší účinnost KDIKA oproti NaOCl. Právě tak Čenčíkova, Šavřina [2] určují obecně TIKa za účinnější látku oproti Ca(OCl)₂. V opaku k těmto údajům Cousins, Allan [1], Sokolova [7] určují NaOCl a chlorovou vodu za lepší než TIKa. Naše výsledky rovněž ukazují na lepší účinnost NaOCl a Ca(OCl)₂ než TIKa, DIKA a NaDIKA.

Z uvedeného je zřejmé, že mikrobicidní účinnost chlorderivátů kyseliny izokyanurové není dosud dostatečně prověřena a její přesné stanovení pro různá prostředí či aplikace a za různých podmínek bude vyžadovat ještě další pokusné práce. Při porovnávacím hodnocení účinné koncentrace s dezinfekčními látkami s anorganicky vázaným chlorem je podstatné, jsou-li tyto látky hodnoceny koncentračně jako preparáty, či jako aktivní chlor.

Obecně lze však tvrdit, že chlorderiváty kyseliny izokyanurové jsou vysoce účinné chlorové preparáty, které se svým mikrobicidním účinkem rovnají nebo blíží dezinfekčním látkám s anorganicky vázaným chlorem a jsou o mnoho účinnější, než běžně používané chloraminy.

Z hlediska ev. konzumace dezinfikované vody je podstatná toxicita použitého dezinfekčního prostředku. Petric a Roman [6] zjistili u pokusných krys letální orální dávku 1,55 g u DIKA a 0,75 g u TIKa na kg váhy. Sokolova a spol. [8] dělali zdravotně toxikologický výzkum NaDIKA jako základní substance nových dezinfekčních tablet, uvažovaných jako náhrada místo Pantocidu. Na teplokrevných zvířatech zjistili malou toxicitu: LD₅₀ = 1230 mg/kg. Rovněž se neprojevil kumulativní účinek. 15týdenní podávání přípravku pokusným zvířatům v denní dávce 0,38 mg/kg nebylo shledáno škodlivé. Tato dávka je ekvivalentní množství, které by přijal do organismu člověk během 24 hod. při požití 3 l vody. Kalina [4] uvádí obecně toxicitu chlorderivátů kyseliny izokyanurové vůči teplokrevným zvířatům: LD₅₀ orálně pro myši = 2000–2200 mg/kg, pro krys 1660 mg/kg. Autor současně cituje výsledky toxikologických vyšetření VÚOS

Rosice n/L, provedené na krysách: akutní perorální toxicita TIKa: LD₅₀ = 784–964 mg/kg, DIKA: LD₅₀ = 1071–1286 mg/kg. Kyselina izokyanurová, která vzniká jako reziduum po aplikaci jejích chlorderivátů, je látka prakticky neškodná: akutní perorální toxicita LD₅₀ = 15 g/kg.

Toxikologických vyšetření není mnoho a výsledky nejsou zcela jednoznačné, avšak stačí ke konstatování, že perorální toxicita zkoušených preparátů v dávce použitelné pro dezinfekci pitné vody je malá a neeliminuje tyto preparáty předem z používání.

Na základě dosavadních zkušeností se jeví jako nejvhodnější pro použití k dezinfekci pitné vody NaDIKA.

Závěry

1. Dezinfekční účinnost TIKa, DIKA a NaDIKA ve vodním prostředí lze charakterizovat dávkou $\geq 0,6$ mg akt. Cl₂/l pro E. coli a dávkou ≥ 50 mg akt. Cl₂/l pro spory B. cereus při 30min. expozici.

2. V přepočtu na obsah aktivního chloru je účinnost testovaných látek přibližně totožná. Tím je dáno, že pořadí v účinnosti jednotlivých preparátů je určeno obsahem jejich aktivní složky.

3. Mikrobicidní účinnost chlorderivátů kyseliny izokyanurové je blízká dezinfekčním látkám s anorganicky vázaným chlorem a tím vyšší, než jak je známa u běžně používaných chloraminů.

4. Z výhod považujeme pro případné vojenské využití za rozhodující jednak možný vysokoprocenní obsah aktivního chloru v preparátech, hlavně však skutečnost, že jsou vyrobitelné z domácích a snadno dostupných surovin. Mohou tedy nahradit např. chlornan vápenatý, dovážený z kapitalistických států.

Souhrn

Bylo provedeno prověření mikrobicidní účinnosti chlorderivátů kyseliny izokyanurové, vyrobených v n. p. Spolana Neratovice: Kyseliny trichlor- a dichlorizokyanurové a dichlorizokyanurátu sodného. Testování E. coli a spor B. cereus ve vodním prostředí ukázalo, že tyto látky mají přibližně stejnou mikrobicidní účinnost jako látky s anorganicky vázaným chlorem. Vzhledem k dezinfekční účinnosti a k uváděné nízké toxicitě je reálné použití těchto chemikálií k dezinfekci pitné vody.

Literatura

1. Cousins, Ch., Allan, Ch.: Sporocidal properties of some halogens. J. appl. Bact., 30, 1967, č. 1, s. 168–174.
2. Čenčíkova, E., Šavřina, V.: Někotoryé dannye o sporocidnosti i baktéricidnosti trichlorisocyanurovoj kisloty. ŽMEI, 30, 1959, č. 6, s. 82–86.
3. Ditzel, R., Arvan, P., Symes, W.: ACL-85, new active ingredient for bleaching and sanitizing agents. Soap and Chem. Specialties, 32, 1956, č. 2, s. 125–129, 137–139.

4. Kalina, O.: Dezinfekční a bělicí prostředky na bázi chlorderivátů izokyanurové kyseliny. *Acta hygienica, epid. et microbiol.*, příloha č. 8, IHE Praha, září 1972 (Referáty 16. konf. DDD, Mar. Lázně, 1972).
5. Kotova, A., Rusinova, L., Goluběva, S.: Dějství kalievoj soli dichlorisocyanurovoj kyseliny i gipochlorita natrija na salmonelly. *Mat. mežd. simp. po dezinf. i steriliz.*, Moskva, Medicína 1972, str. 25.
6. Petric, E., Roman, D.: Chlorine sanitizing compounds. *Soap and Chem. Specialties*, 34, 1958, č. 8, s. 67—68.
7. Sokolova, N.: Sravnitel'naja effektivnost chlorirovanija s preammonizaciej i bez nee pri obezzaraživanii vody, inficirovannoj sporami. *Trudy centr. nauč. issl. dezinf. inst.*, Moskva, 1961, vypusk č. 14, s. 33—43.
8. Sokolova, N., Okuněv, R., Kammenov, N., Petrov, V.: Zdravotně hygienické zhodnocení vody po aplikaci nových dezinfekčních tablet. Ref. na mezinár. sympoziu o dezinf. a sterilizaci, Moskva, listopad 1972.