



## DAŽĀDU FIZIKĀLI ĶĪMISKO APSTRĀDES METOŽU IETEKME UZ MIKROORGANISMU VAIROŠANOS ŪDENĪ INFLUENCE OF VARIOUS PHYSICAL-CHEMICAL TREATMENT METHODS ON MICROBIAL GROWTH IN WATER

**Madars Reimanis<sup>1</sup>, Jurijs Ozoliņš<sup>1</sup>, Juris Mālers<sup>1</sup>, Vizma Nikolajeva<sup>2</sup>**

1- Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas katedra

Āzenes 14/24, LV 1048, Rīga, Latvija; tālr.: 371 67089211

E-pasts: madars.r@inbox.lv; jurijs\_oz@inbox.lv; juris\_malers@ktf.rtu.lv

2- Latvijas Universitātes Bioloģijas fakultāte, Mikroorganismu kultūru kolekcija  
Kronvalda bulvāris 4, Rīga, LV 1586; tālrunis: 371 67034868

E-pasts: vizma.nikolajeva@lu.lv

---

**Abstract.** Use of the  $TiO_{2n-1}$  electrode for water electrolysis process promotes the destruction of organic matter as shown by the changes in permanganate index different values of electrolysed and non electrolysed solution.

Using the  $TiO_{2n-1}$  electrode in the electrolysis process with the presence of chlorine and bromine ions can create a lasting disinfectant effect that was demonstrated by the sharp decrease in the number of bacterial colony forming units in electrolysed solutions.

Using the  $TiO_{2n-1}$  electrode in the electrolysis process with the presence of iodine ions can create a bacteriostatic effect which was maintained for at least 10 days in electrolysed solutions

---

**Keywords:** electrolysis, disinfection, titanium oxide, microorganisms.

---

### Ievads

Jebkurā ūdens sistēmā attīstās mikroorganismi, kuri palielina organisko vielu daudzumu ūdenī un uz ūdensvadu sistēmas materiālu virsmas veido bioplēves [1]. Bioplēvju attīstība ūdens padeves sistēmās var izraisīt ūdens krāsas, smaržas un garšas izmaiņas, cauruļu materiāla koroziju, siltumvadītspējas samazināšanos, ūdens padeves sistēmas aizaugšanu.

Eksistē dažādas ūdens apstrādes metodes mikroorganismu apkarošanai. Plaši pētīta ir ūdens ozonēšana vai apstrāde ar UV starojumu, taču maz ir zināms par mikroorganismu attīstību pēc ūdens elektroķīmiskās apstrādes, kura tiek uzskatīta par efektīvu un videi draudzīgu metodi [2; 3].

Elektrolīzes procesā radušies oksidanti ( $O\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HClO$ ,  $ClO\cdot$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $S_2O_8$ ), kas noārda ūdenī esošās organiskās vielas un iznīcina mikroorganismus, darbojas antimikrobiāli un kavē mikroorganismu tālāku vairošanos.

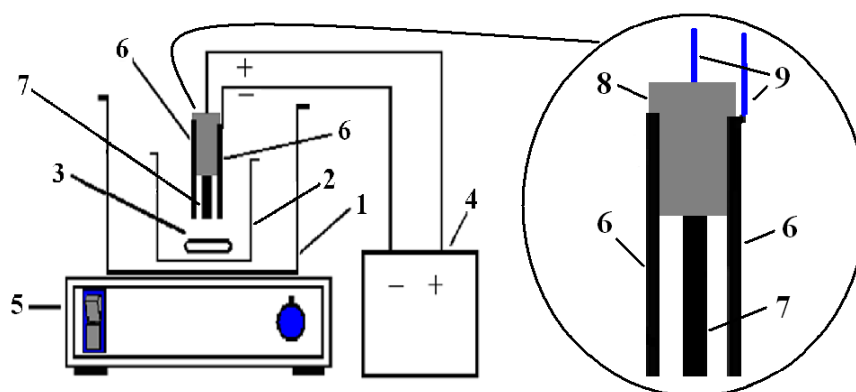
Elektrolīzes procesa efektivitāti ietekmē pielietoto elektrodu veids. Viens no elektroda efektivitātes rādītājiem ir spēja izdalīt ievērojamos daudzumos dezinficējošus savienojumus (piem.,  $O\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HClO$ ,  $ClO\cdot$ ) no atšķaidītiem šķīdumiem. Plaši tiek izmantoti elektrodi, kas satur Pt,  $PbO_2$ ,  $Ti/SnO_2$  ar  $Sb_2O_5$  piejaukumu,  $IrO_2$ , Pt-Ir,  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ , Ti/dimants ar bora piejaukumu, kā arī grafīta elektrodi [4].

Par ļoti perspektīviem uzskata elektrodus, kas satur nestehiometrisku titāna oksīdu ar kopējo formulu  $Ti_nO_{2n-1}$ , kur n ir skaitlis no 4 līdz 10. Mainoties titāna un skābekļa attiecībai, kā arī izgatavošanas apstākļiem, būtiski mainās arī materiāla īpašības un tā pielietojums.  $Ti_nO_{2n-1}$  ir liela izturība pret koroziju, kura ir lielāka nekā tīram titānam un titāna dioksīdam (rutils, anatāzs), mazs absorbcijas koeficients un laba mehāniskā izturība.  $Ti_nO_{2n-1}$  atšķirībā no anatāza un rutila, kuri darbojas kā izolējošie materiāli, uzrāda pusvadītāja un pat pusmetāliskas īpašības.

Tai pašā laikā titāna oksīdu saturošu keramikas elektrodu darbības mehānisms un atsevišķu tehnoloģisko parametru ietekme uz elektrolīzes procesa efektivitāti nav pilnībā noskaidrota. Darba mērķis bija noskaidrot, kā mainās kopējais izdalītā halogēna daudzums elektrolīzes procesa laikā un mikroorganismu vairošanās intensitāte pēc ūdens šķīduma elektrolīzes atkarībā no tajā izšķīdušajām vielām (anjoniem) un to koncentrācijas. Elektrolīzei tika izmantots  $Ti_nO_{2n-1}$  saturošs keramikas anods, kurš sintezēts Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrā [5].

### Materiāli un metodes

Pētījumu veikšanai tika izveidota elektrolīzes šūna, kas sastāv no  $Ti_nO_{2n-1}$  saturoša keramikas anoda ar laukumu  $12,1 \text{ cm}^2$  un katoda, kas izgatavots no nerūsējošā tērauda, ar kopējo virsmas laukumu  $18 \text{ cm}^2$  (skat. 1.att.). Katods izveidots no divām vienādām plāksnītēm, kuras novietotas paralēli abās pusēs anodam 5 mm attālumā no tā. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma.



1.att. Elektrolīzes iekārta un elektrolīzes šūna

1– termostats, 2– elektrolīzes šūna, 3– magnēts, 4– līdzstrāvas avots ar kontrolējamu spriegumu un strāvas stiprumu, 5– magnētiskais maisītājs, 6– katods, 7– anods, 8– epoksīda sveķi, 9– elektrības vadi

Organisko vielu daudzums ūdenī un to izmaiņas elektrolīzes procesā tika vērtētas ar permanganāta indeksu ( $I_{Mn}$ ),  $\text{mg O}_2/\text{L}$ .  $I_{Mn}$  noteikšana tika veikta pēc standarta metodes [6].

Izdalītā halogēna daudzumu analizējamā ūdenī noteica, izmantojot spektrometru *Jenway 6300* ar kolorimetrisko metodi [7] un ar titrēšanas metodi atbilstoši standartam [8].

Mikroorganismu attīstības intensitātes izmaiņas noteica pēc baktēriju kolonijas veidojošo vienību skaita (KVV). KVV vienību daudzumu ūdenī noteica, izmantojot R2A barotni (LAB M, Lielbritānija) un inkubējot  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  temperatūrā 10 dienas [9].

Lai novērtētu elektrolīzes procesā izdalītā halogēna daudzumu, tika pagatavoti dažādas koncentrācijas jonu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) šķīdumi, nepārsniedzot maksimālo koncentrāciju  $250 \text{ mg/L}$ . Šāda maksimālā koncentrācija tika izvēlēta, lai nepārsniegtu dzeramajā ūdenī maksimāli pieļaujamo hlora jonu koncentrāciju [10].

Lai novērtētu elektrolīzes procesa dezinficējošo efektu un tā ietekmi uz mikroorganismu vairošanās intensitāti ūdenī, tika izveidota modeļsistēma (barotne), kurā radīti apstākļi mikroorganismu attīstībai. Vispirms tika pagatavots koncentrēts barības vielu šķīdums destilētā ūdenī ar sastāvu:  $4,55 \text{ g/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $0,2 \text{ g/L } \text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $0,1 \text{ g/L } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $0,1 \text{ g/L } \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $0,1 \text{ g/L } \text{NaCl}$ ;  $2,27 \text{ g/L } \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [11]. Modeļsistēmu ieguva, koncentrātu atšķaidot attiecībā 1:40 ar destilētu ūdeni un pievienojot  $1 \text{ mmol/L}$  dažādus kālija sāļus ar atšķirīgiem anjoniem ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

### Rezultāti un to izvērtējums

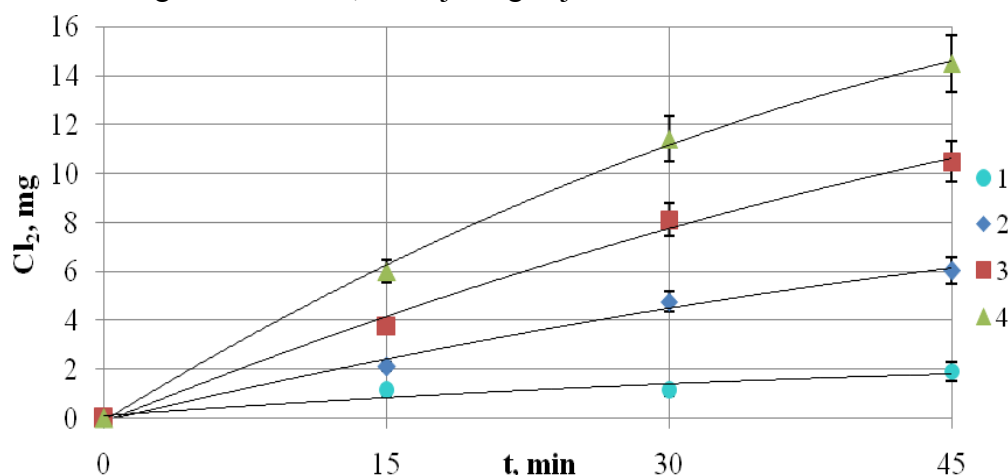
Ir zināms, ka halogēni (hlors, broms, jods) un to savienojumi ir ūdenī dezinficējošas vielas, kas var sadalīt organiskās vielas un kavēt mikroorganismu attīstību [12; 13]. Halogēni un to savienojumi var veidoties elektrolīzes procesā no šķīdumiem, kuri satur halogēnu jonus (skat. 1.vienādojumu).



kur Hal – halogēns.

Elektrolīzes procesā no ūdenī esošajiem hlora joniem (10-250 mg/L hlora joni praktiski vienmēr atrodas centralizētas ūdens apgādes sistēmas ūdenī) veidojas hlors un hlora savienojumi, kuri ir spēcīgi oksidētāji ar dezinficējošām īpašībām. No broma elektrolīzes procesā var veidoties bromāti, kas nav pieļaujami dzeramajā ūdenī vairāk par 10 µg/L [10]. Taču tehnoloģiskos ūdeņos elektroķīmiski ģenerēts broms varētu darboties aktīvāk par hloru – dezinficējot ūdeni un kavējot tālāku mikroorganismu attīstību.

Pievienojot ūdenim dažādas koncentrācijas halogēna jonus (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>) un elektrolizējot iegūto šķīdumu pie procesa parametriem (j = 8,3 mA/cm<sup>2</sup>, pH 7± 0,2, t° = 25°C), intensīvi maisot, tika noteikts izdalītā halogēna daudzums, hlora jonu gadījumā skat. 2.att.

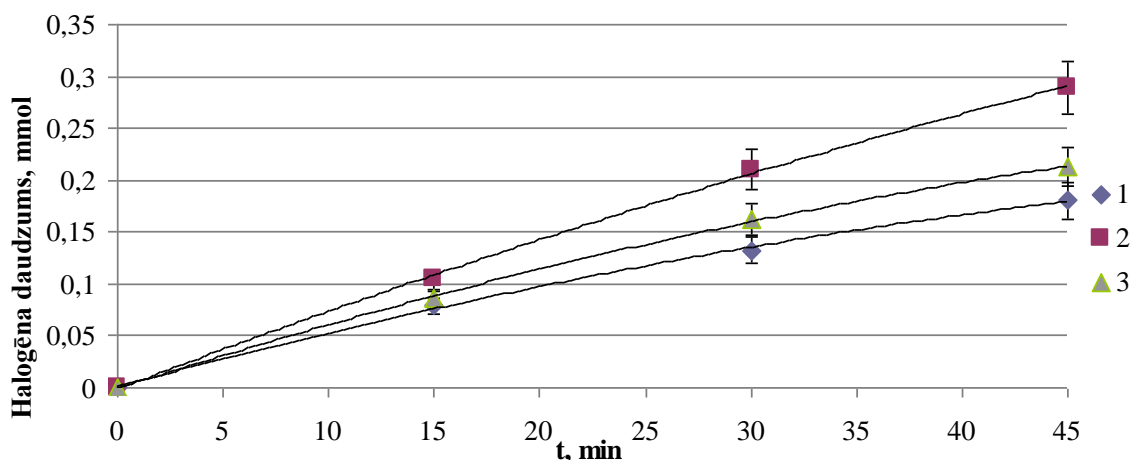


2.att. Izdalītā kopējā hlora daudzuma izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika pie dažādām sākotnējā hlora jonu koncentrācijām

1 – 17,72 mg/L; 2 – 35,45 mg/L; 3 – 100 mg/L; 4 – 250 mg/L. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma

Elektrolizējot ūdens šķīdumus ar dažādu sākotnējo hlora jonu koncentrāciju, tika konstatēts, ka izdalītā hlora daudzums palielinās, palielinoties elektrolīzes laikam un hlora jonu koncentrācijai šķīdumā.

Lai noskaidrotu dažādu halogēnu jonu ietekmi uz elektrolīzes procesu, tika elektrolizēti dažādu halogēnu jonus saturoši šķīdumi ar sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L pie tādiem pašiem procesa parametriem (skat. 3.att.).



3.att. Izdalītā kopējā halogēna daudzuma izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem

1 – Cl<sup>-</sup>; 2 – Br<sup>-</sup>; 3 – I<sup>-</sup>. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma ar halogēnu jonu sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L

Kā redzams 3.attēlā, izdalītā halogēna daudzums pieaug, palielinoties elektrolīzes laikam. Izmantojot vienādojumus (2) un (3) [14], tika noteikts izdalītā halogēna daudzums no teorētiski iespējamā pēc strāvas atkarībā no elektrolīzes procesa laika, dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem ar sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L (skat. 4.att.).

$$W\% = \frac{m}{m_t} * 100\% , \quad (2)$$

kur W% – noteikta izdalīta halogēna daudzums no teorētiski iespējamā pēc izmantotās strāvas elektrolīzes procesa laikā;

m – elektrolīzes procesā izdalītā halogēna daudzums;

$m_t$  – teorētiski iespējamais halogēna daudzums pēc strāvas.

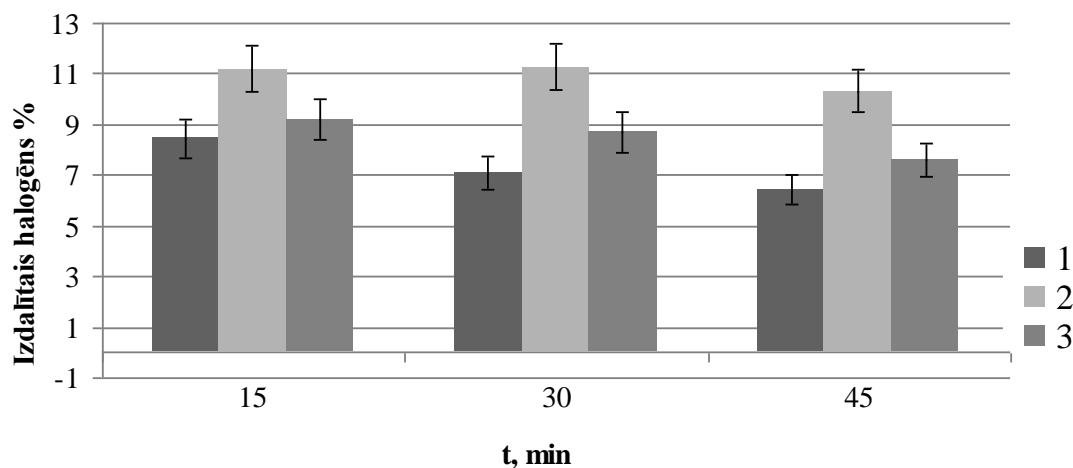
$$m_t = I * t / n * F, \quad (3)$$

kur I – strāvas stiprums, A;

t – laiks, s;

n – jona lādiņš;

F – Faradeja konstante, 96485 C/mol.

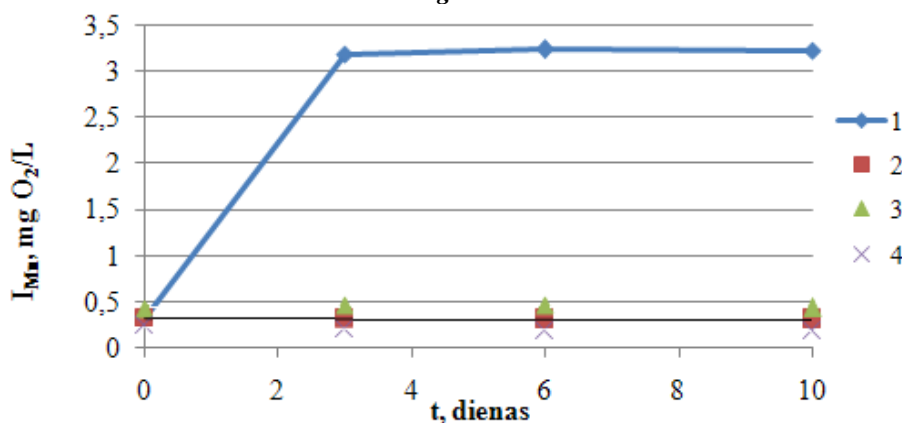


4.att. Izdalītā kopējā halogēna daudzums % no teorētiskā (pēc strāvas) atkarībā no elektrolīzes laika dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem

1 – Cl<sup>-</sup>; 2 – Br<sup>-</sup>; 3 – I<sup>-</sup>. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma ar halogēnu jonu sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L

Kā redzam 4.attēlā, izdalītā halogēna daudzums no teorētiski iespējamā pēc strāvas atkarībā no elektrolīzes procesa laika ir no 8 līdz 12% un nedaudz samazinās, pieaugot laikam. Visvairāk no šķīdumā esošajiem halogēna joniem izdalās broms salīdzinājumā ar citiem halogēniem.

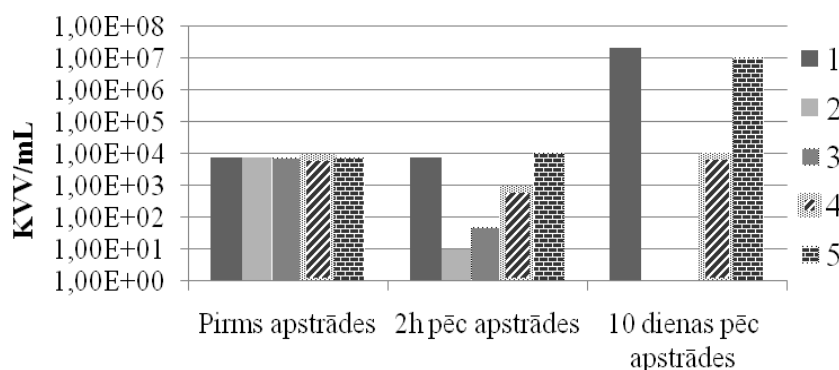
Darbā [15] tika konstatēta sakarība starp  $I_{Mn}$  izmaiņām un mikroorganismu attīstību modeļsistēmas šķīdumos.  $I_{Mn}$  palielināšanās varētu netieši norādīt uz mikroorganismu biomasas un/vai mikroorganismu sintezēto organisko vielu koncentrācijas pieaugumu. Lai noteiktu elektrolīzes iespējamo dezinficējošo iedarbību, modeļsistēmas šķīdumus, kas satur Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, elektrolizēja pie pastāvīgiem procesa parametriem ( $j = 8,3 \text{ mA/cm}^2$ , pH  $7 \pm 0,2$ ,  $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ). Iespējamo strāvas ietekmi uz mikroorganismu vairošanos novērtēja, pievienojot modeļsistēmai sulfāta jonus ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), kas palielina šķīduma elektrovadītspēju un ir stabili elektrolīzes procesā. Pēc tam tika uzņemtas  $I_{Mn}$  izmaiņas laikā visiem šķīdumiem (skat. 5.att.).



**5.att. Permanganāta indeksa izmaiņas atkarībā no izturēšanas laika elektrolizētiem un neelektrolizētam šķīdumiem**

1 – neelektrolizēts; 2 – elektrolizēts hlora jonus saturošs; 3 – elektrolizēts bromā jonus saturošs; 4 – elektrolizēts sulfāta jonu saturošs šķīdums. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma ar jonu sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L

Kā redzams 5.attēlā, izurot elektrolizētos šķīdumus līdz 10 dienām, permanganāta indekss praktiski nepieaug, salīdzinot ar neelektrolizētajiem modeļsistēmas šķīdumiem. Tai pašā laikā jāatzīmē, ka  $I_{Mn}$  vērtības tikai daļēji raksturo iespējamo mikroorganismu daudzumu sistēmā. Mikroorganismu atīstības izmaiņas tika novērtētas pēc baktēriju KVV skaita mL (skat. 6.att.).



**6.att. Mikroorganismu KVV/mL atkarībā no izturēšanas laika elektrolizētajiem šķīdumiem un neelektrolizētam šķīdumam**

1 – neelektrolizēts; 2 – elektrolizēts hlora jonus saturošs; 3 – elektrolizēts bromā jonus saturošs; 4 – elektrolizēts joda jonu saturošs; 5 – elektrolizēts sulfāta jonu saturošs šķīdums. Elektrolīzi veic 0,5 L šķīduma ar jonu sākotnējo koncentrāciju 1mmol/L

Šķīdumos, kas saturēja Cl<sup>-</sup> un Br<sup>-</sup> jonus, 10 diennaktis pēc elektrolīzes baktēriju KVV nav konstatētas, kas liecina par dezinficējošu efektu. Sulfātu jonu ietekme uz baktēriju KVV skaitu pēc šķīduma elektrolīzes praktiski nav novērojama. Šķīdumam, kurš saturēja joda jonus, pēc elektrolīzes ir bakteriostatiska iedarbība, kura saglabājās vismaz 10 dienas.

**Secinājumi**

1. Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> saturošo keramikas elektrodu izmantošana ūdens elektrolīzes procesā izsauc organisko vielu noārdīšanos, uz ko norāda permanganāta indeksa  $I_{Mn}$  atšķirīgās vērtības elektrolizētam un neelektrolizētam šķīdumam.
2. Hlora un bromā jonu klātbūtnē Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> saturošās keramikas elektrodi elektrolīzes laikā var veicināt paliekoša dezinficējošā efekta rašanos, par ko liecina krasa baktēriju kolonijas veidojošo vienību skaita samazināšanās elektrolizētos šķīdumos.

3. Joda jonu klātbūtnē  $Ti_nO_{2n-1}$  saturošās keramikas elektrodi elektrolīzes laikā var veicināt bakteriostatisko iedarbību, kura elektrolizētos šķīdumos saglabājas vismaz 10 dienas.

### Summary

The lifetime and effectiveness of a water system might deteriorate if the quantity of microorganisms and organic matter increases. Electrochemical treatment methods are considered an effective way to decrease such pollutants. Oxidants created by the electrolysis process destroy the organic matter in the water, decrease the microbiological pollution and can act as disinfectants to prevent further propagation of microorganisms.

Specially synthesized  $Ti_nO_{2n-1}$  containing ceramic electrode was used as an anode. The quantity of organic matter in the water was given as permanganate index ( $I_{Mn}$ ), mg  $O_2/L$ .  $I_{Mn}$  was performed by standard methods [6].

Distributed halogen volume in the water was determined according to the standard colorimetric method [7] and titrated according to standard [8].

Development of microorganisms was determined by counting bacterial colony forming units according to method [9].

To assess the extracted amount of halogen on the electrolysis process different concentrations of ions ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) solutions up to a maximum concentration of 250 mg / L were prepared. This maximum concentration was chosen in order not to exceed the maximum admissible concentration of chlorine and sulphate ions in drinking water [10].

To assess the effect of electrolysis process disinfectant effect on microbial growth intensity in the water a model system (medium) was made, which create the conditions for microbial growth.

In the electrolysis process with the parameters ( $j = 8.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $pH 7 \pm 0.2$ ,  $t^0 = 25^\circ C$ ) of water solutions with different initial chlorine ion concentration was found that the extracted amount of chlorine increases with electrolysis time and with chlorine ion concentration in solution.

To determine the effects of electrolysis process on the different halogen ions-containing solutions with an initial concentration of 1 mmol/L electrolysis at the same process parameters was carried out.

The extracted amount of halogen is growing increasing with electrolysis time.

Using equations 2 and 3 [14] theoretically possible amount of halogen by current used in electrolysis process was estimated.

Theoretically possible extracted the amount of halogen in the electrolysis process from current is approximately 8 to 12% and slightly decreasing with time. Compared with other halogens the most released from used halogen ions solutions is bromine.

In [15] the relationship between the  $I_{Mn}$  and the changes of microbial multiplication in model solutions was found.  $I_{Mn}$  increases could indirectly indicate the microbial biomass increases. To determine the electrolysis influence of disinfection, model system solutions containing  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  was electrolysed at permanent process parameter ( $j - 8.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $pH 7 \pm 0.2$ ,  $t^0 = 25^\circ C$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ). The possible impact of the current on the microorganism reproduction was determined by addition of sulphate ions ( $SO_4^{2-}$ ) to model system solutions.

Permanganate index values of electrolysed solution up to 10 days, practically does not increase compared to non-electrolysed solution. In solutions containing  $Cl^-$  and  $Br^-$  ions after electrolysis and aged up to 10 days bacterial colony forming units have not been identified. Sulphate ion effect on the number of bacterial colony forming units in electrolysis process was practically not observed.

Use of the  $Ti_nO_{2n-1}$  electrode for water electrolysis process promotes the destruction of organic matter as shown by the changes in permanganate index different values of electrolysed and non-electrolysed solution.

Using the  $Ti_nO_{2n-1}$  electrode in the electrolysis process with the presence of chlorine and bromine ions can create a lasting disinfectant effect that was demonstrated by the sharp decrease in the number of bacterial colony forming units in electrolysed solutions.

Using the  $Ti_nO_{2n-1}$  electrode in the electrolysis process with the presence of iodine ions can create a bacteriostatic effect which was maintained for at least 10 days in electrolysed solutions.

#### Literatūras saraksts

1. Kapellos G.E., Alexiou T.S., Payatakes A.C. Hierarchical simulator of biofilm growth and dynamics in granular porous materials. *Advances in Water Resources*, 2007. 30, 1648-1667.p.
2. Feng C., Suzuki K., Zhao S., Sugiura N., Shimada S., Maekawa T. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology*, 2004. 94, 21-25.p.
3. Watts R.J., Wyeth M.S., Finn D.D., Teel A.L. Optimization of  $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$  anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater. *J.Appl. Electrochem.*, 2008. 38, 31-37.p.
4. Chen X., Gao F., Chen G. Comparison of  $Ti/BDD$  and  $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$  electrodes for pollutant oxidation. *J.Appl. Electrochem.*, 2005. 35, 185-191.p.
5. Pavlova A., Berzina-Cimdina L., Locs J., Loca D., Bossert J. Preparation and characterisation of dense  $TiO_2$  ceramics. *Advances in Science and Technology*, 2008. 54, 261-264.p.
6. LVS EN ISO 8467:2000 L/A, „Ūdens kvalitāte - permanganāta indeksa noteikšana”.
7. ISO 7393/2-1985(E). Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine. Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes.
8. Kopējais hlors: standarts LVS EN ISO 7393-3:2000 „Ūdens kvalitāte. Brīvā un kopējā hlora noteikšana. 3.daļa: Jodometriskās titrēšanas metode kopējā hlora noteikšanai.”
9. Reasoner D.J., Geldrich E.E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985. 49, 1-7.p.
10. 2003.gada 29.aprīļa MK noteikumi Nr.235 „Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība”.
11. Lehtola M.I., Miettinen I.T., Vartiainen T., Martikainen P.J. A new sensitive bioassay for determination of microbially available phosphorus in water. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999. 65, 2032-2034.p.
12. Ascenzi J.M. Handbook of disinfectants and antiseptics. CRC Press, 1996. 300 pp.
13. Koski T.A., Stuart L.S., Ortenzio L.F. Comparison of chlorine, bromine, and iodine as disinfectants for swimming pool water. *Appl. Environ. Microbiol.* 1966. 14(2), 276-279.p.
14. Scott K. Electrochemical processes for clean technology. The Royal Society of Chemistry, 1995. 307 pp.
15. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J. Ūdens bioloģiskā piesārņojuma samazināšana, pielietojot elektrolīzes procesā  $TiO_x$  saturošus keramikas elektrodus. RTU zinātniskie raksti. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2008. 18, 90.-96.lpp.