

Л.І. Шевчук, І.З. Коваль  
Національний університет "Львівська політехніка",  
\*кафедра технології органічних продуктів  
\*кафедра загальної хімії

## КАВІТАЦІЙНЕ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ ВІД БАКТЕРІЙ РОДУ *SARCINA* В АТМОСФЕРІ РІЗНИХ ГАЗІВ

© Шевчук Л.І., Коваль І.З., 2007

Встановлено ряд згубного впливу природи газу на процес знезараження води від бактерій роду *Sarcina* в умовах кавітації. Визначено ефективні константи швидкості відмирання клітин мікроорганізмів у досліджуваному середовищі та встановлено порядок реакції.

The line of harmful gas nature effect the process of water disinfection from bacteria of *Sarcina* genus in cavitation conditions was determined. It was defined the effective constants of rates of microorganismes cells disappearance in investigating medium and it was determined the reaction order as well.

**Постановка проблеми.** Пошук нових альтернативних технологій пов'язаний з тим, що існуючі водоочисні технології не забезпечують високого ступеня очищення стічних вод. Тому у роботі як фізичний метод знезараження стічних вод застосовується обробка ультразвуком, яка займає проміжне місце в складній схемі очищення. Ультразвукові хвилі знаходять все більше застосування в бактеріології. Застосування цього явища ґрунтується в основному на здатності ультразвуку (УЗ) спричинити миттєві розриви мікробних структур. Проте на різні види мікроорганізмів дія ультразвукової кавітації неоднакова залежно від форми, початкової концентрації, віку (для дріжджів), а також від інтенсивності, тривалості озвучування та природи досліджуваних газів (кисень, аргон, гелій, вуглекислий газ), в атмосфері яких відбувалося знезараження води. Використання цих газів зумовлює зацікавлення для вивчення дії УЗ на бактеріальні клітини. Оскільки інтенсивність і тривалість озвучування під час досліджень використовувались однакові, то природа газів дозволить визначити ефективність дії ультразвуку на процес знищення конкретно взятих бактерій (рід *Sarcina* з родини *Coccaceae*). Саме тому під час застосування УЗ кавітації необхідно вивчити вплив кожного з цих газів окремо.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботі [3] під час застосування УЗ кавітації у тонких шарах рідини для знезараження води протягом 1–2 хв знищується до 95% бактерій групи кишкової палички. У насиченій повітрям суспензії при 30-секундному озвучуванні спостерігалася вже значна загибель клітин дріжджів (виживання 45%), при двохвилинному виживало близько 23% і при 10-хвилинному – близько 10% [2].

**Метою роботи** було дослідити вплив ультразвуку в атмосфері різних газів на процес знешкодження мікроорганізмів роду *Sarcina* у досліджуваній воді.

**Експериментальна частина.** Оскільки в аналізованій воді були наявні аеробні, анаеробні і факультативні бактерії, тому з метою дослідження ультразвукової дії та впливу різних газів на знезараження води, було штучно створене модельне середовище з підвищеним вмістом аеробних бактерій роду *Sarcina* з родини *Coccaceae*. Досліди проводили при  $P = 1 \cdot 10^5$  Па, частоті УЗ коливань – 22 кГц та  $T=298$  К. Підбирали однакові умови знешкодження мікроорганізмів як в УЗ полі, так і без нього, а також однакова початкова концентрація штучно внесених бактерій роду *Sarcina* в атмосфері кисню, аргону, гелію і вуглекислого газу. Насичення води, що піддається озвучуванню тим чи іншим газом при атмосферному тиску, повинно призвести до підвищення бактерицидного ефекту, сприяти легшому утворенню кавітації.

Для дослідження впливу ультразвуку на санітарно-епідеміологічні показники якості води, ультразвукові коливання частотою 22 кГц від генератора УЗДН-2Т передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної води. Реактор, який безперервно охолоджувався проточною водою, закривали кришкою з приєднаним до неї магнітостріктором. Одночасно подавали газ та вмикали ультразвуковий генератор. Проби відбирали через кожні 30 хв. Санітарно-епідеміологічний контроль води в умовах кавітації проводили за показниками мікробного числа (МЧ). Загальна кількість бактерій виражається їх кількістю в 1 см<sup>3</sup> води. З метою більшої наочності одержаних даних розраховували відносну концентрацію досліджуваних бактерій у модельному середовищі, щоб простежити вплив УЗ та конкретно взятого газу на знезараження води.

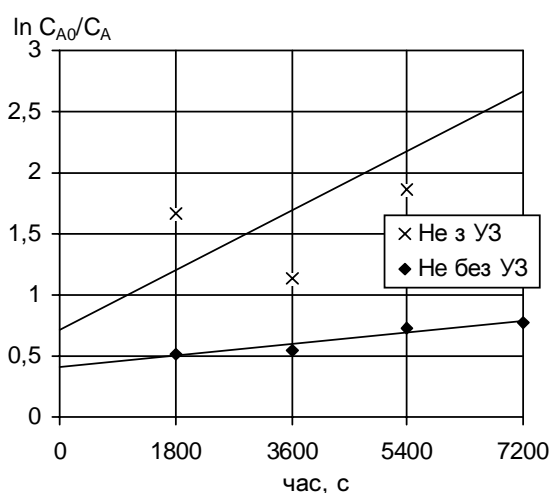


Рис. 1. Напівлогарифмічна анаморфоза залежності МЧ модельного середовища від часу озвучування при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ , УЗ – 22 кГц в атмосфері аргону

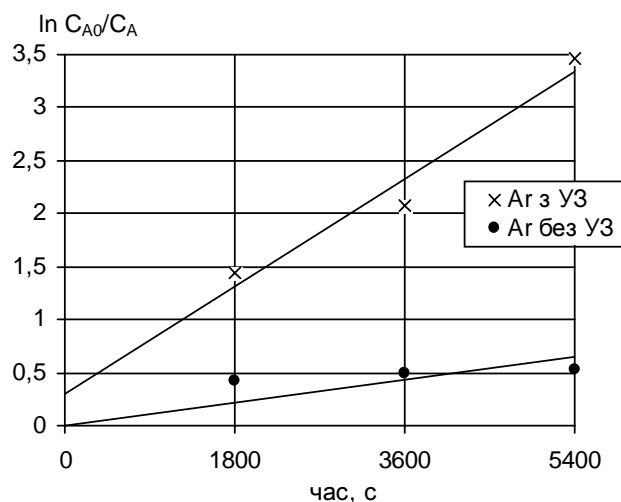


Рис. 2. Напівлогарифмічна анаморфоза залежності МЧ модельного середовища від часу озвучування при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ , УЗ – 22 кГц в атмосфері гелію

Згідно з експериментальними даними, як видно з рис. 1, 2 у напівлогарифмічних анаморфозах залежності МЧ модельного середовища від часу озвучування в атмосфері аргону і гелію криві спрямляються в координатах  $(\ln C_{A0}/C_A; t)$ . Отже, знезараження води від бактерій роду *Sarcina* підпорядковується реакції першого порядку

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

Кінетичне рівняння при оптимальних режимах роботи дає можливість визначити константу швидкості реакції першого порядку ( $k$ ):

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt, \quad (2)$$

$$\text{тому } k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, \quad [\text{с}^{-1}] \quad (3)$$

У разі пропускання кисню і вуглекислого газу в УЗ полі криві мали спадний характер, а щодо проведення досліджень без УЗ у вищевказаних газах, то спостерігалось значне нагромадження бактеріальних клітин. Це пояснюється тим, що клітини досліджуваних бактерій є аеробними і під час подачі вуглекислого газу, до складу якого входить атом Оксигену, спостерігається їх збільшення, подібно до дії кисню. Але подальша дія газу в остаточному результаті призводить до зменшення мікробного числа. Тому розрахунок константи швидкості відмирання популяції в цих умовах був недоцільним.

Як видно з рис. 3, при одночасній дії УЗ і кисню вже через 30 хв спостерігається стрімке зменшення мікробного числа (рис. 3). Тривале озвучування водної суспензії призводить до по-

дальшого відмирання досліджуваних бактерій. Протягом двох годин дія УЗ хвиль спричиняє загибель мікроорганізмів.

Через годину дії УЗ і вуглекислого газу МЧ спадає з 600 до 140 кл/мл (рис.3), а це в 4,3 раза менше порівняно з вихідним значенням. Якщо піддавати модельне середовище дії ультразвукових хвиль під час барботування вуглекислим газом протягом двох годин, то  $[МЧ]_{кін}$  становить 100 кл/мл, а це означає, що воду можна зарахувати до чистої, оскільки кількість колоній мікроорганізмів в 1 мл не перевищує 100, що є допустимим за нормами ДЕСТу [1].

Внаслідок озвучування модельного середовища в атмосфері аргону (рис.3), спостерігається зменшення кількості мікроорганізмів. МЧ значно зменшилось через годину дії ультразвуку з 6400 до 800 кл/мл. В остаточному результаті, вже після 90 хв впливу ультразвукових хвиль, загальна кількість клітин мікроорганізмів становить 200 кл/мл, а це в 32 рази менше  $[МЧ]_{поч}$ . Отже, після озвучування з непридатної води можна одержати практично чисту. Константа швидкості відмирання клітин популяції в атмосфері аргону становить  $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , проти константи швидкості –  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  під дією кисню і  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  – для вуглекислого газу (табл. 2), що свідчить про більшу ефективність дії аргону на знезараження води порівняно з вищевказаними.

Під час озвучування досліджуваної води під впливом гелію (рис.3) спостерігається різке зменшення МЧ вже через 30 хв. За цей короткий проміжок часу гине більша частина бактеріальних клітин, тобто їхня кількість зменшується в 5,3 раза порівняно з  $[МЧ]_{поч}$ . Далі спостерігається незначне нанромадження клітин мікроорганізмів під дією УЗ. З цим пов'язано зменшення бактерицидного ефекту і, відповідно, залишається значна частина живих мікроорганізмів. Протягом наступної години озвучуванням для цього роду бактерій ступенем стійкості клітин щодо тривалості дії ультразвуку, при якій гине лише певна їхня частина. У разі подальшого зменшення мікроорганізмів відбуваються зміни дифузійної проникності живої тканини, які безпосередньо зумовлені патологічними змінами клітин під час дії УЗ хвиль, що супроводжується денатурацією плазми і їх загибеллю.

Внаслідок проведених досліджень можна зробити висновок, що найбільшу ефективність протягом перших 30 хв на зменшення мікроорганізмів проявляє гелій, оскільки за цей час гине найбільша частина бактеріальних клітин (рис.3). Гелій за короткий проміжок часу може зруйнувати велику кількість бактерій. Його ступінь очищення води за цей час становить 81,2% (табл. 1). Отже, як в УЗ полі, так і без нього, потрібно зазначити про доцільність його використання під час знешкодження мікробів за короткий відлік часу.

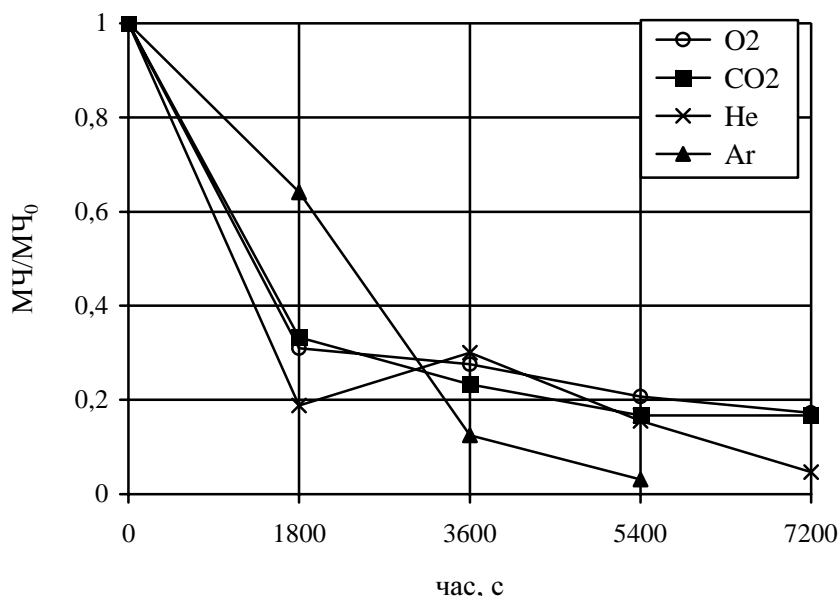


Рис. 3. Залежність  $МЧ/МЧ_0$  модельного середовища від часу при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $УЗ = 22 \text{ кГц}$  в атмосфері різних газів протягом двох годин дії ультразвуку

Через 30 хв озвучування найменший ефект на відмирання мікроорганізмів проявляє аргон (ступінь очищення – 35,9%) (табл. 1), тому, щоб досягнути бажаного зменшення МЧ необхідно піддавати воду барботуванню протягом тривалого часу, а це своєю чергою зумовлює значну витрату досліджуваного газу. Впливу аргону достатньо лише 90 хв, щоб досягнути значного очищення води від бактерій роду *Sarcina*. Його ступінь очищення води становить 97,0% вже через 90 хв, порівняно з двогодинним озвучуванням в присутності гелію (95,3%), вуглекислого газу (83,3%) і кисню (82,8%) (табл. 1).

Таблиця 1

**Зведена таблиця характеристики процесу знезараження модельного середовища при  $T=298\text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ ,  $UЗ - 22\text{ кГц}$**

Досліджуваний газ	% загибелі бактерій			
	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
кисень	69,0	72,4	79,3	82,8
вуглекислий газ	66,7	76,7	81,3	83,3
аргон	35,9	87,5	97,0	–
гелій	81,2	70,0	84,4	95,3

Якщо порівнювати константи швидкості відмирання клітин в атмосфері гелію, то вона становить  $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$  (табл. 2), проти константи швидкості інактивації клітин вуглекислого газу –  $2,4 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$ , що свідчить про більшу ефективність дії гелію протягом двогодинного озвучування на знезараження води, порівняно з вуглекислим газом. Проте, якщо порівнювати константу швидкості відмирання клітин у присутності гелію з аргонном, то потрібно відмітити, що її значення для гелію майже в два рази менше від величини константи швидкості інактивації, характерної для аргону ( $6,7 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$ ) (табл. 2). Це вказує на більшу бактерицидну дію УЗ в атмосфері аргону, порівняно з впливом гелію. Чим меншою є константа швидкості відмирання мікроорганізмів, тим повільніше відбувається очищення води, і, відповідно, навпаки.

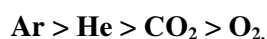
Для гелію і аргону характерна константа швидкості відмирання клітин в атмосфері самих газів (табл. 2), оскільки процес без застосування ультразвуку описується кривою, що відповідає зменшенню МЧ. Ця величина практично на порядок менша порівняно із значенням константи під час одночасного озвучування і дії газів.

Таблиця 2

**Зведена таблиця констант швидкостей відмирання клітин популяції протягом двох годин дії УЗ при  $T=298\text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ ,  $UЗ - 22\text{ кГц}$**

Досліджуваний газ	$k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	
	з УЗ	без УЗ
дія кисню	2,0	–
дія вуглекислого газу	2,4	–
дія гелію	3,5	0,98
дія аргону	6,7	0,91

Згідно з державними експериментальними даними запропонований такий ряд згубного впливу природи газу на бактерії роду *Sarcina*:



В остаточному результаті найбільший ефект на знезараження води від бактерій роду *Sarcina* проявляє аргон, а найменший – кисень. Це також підтверджує константа інактивації клітин: для аргону –  $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а для кисню –  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (табл. 2). Кисень, як окисник, не є дуже ефективним для знезараження води від досліджуваних бактерій. Щодо гелію та вуглекислого газу, то вони займають проміжне місце, що й підтверджується даними розрахунку константи швидкості відмирання клітин.

1. *Гигиеническое изучение качества питьевой воды, обеззараженной перекисью водорода / Н.В. Миронец, Р.В. Савина, П.П. Власова, Н.В. Мартищенко // Гигиена и санитария. – 1984. – № 3. – С.86–87.* 2. *Эльпинер И. Е. Ультразвук, физико-химическое и биологическое действие. – М., 1963.* 3. *Учебный эксперимент с ультразвуковыми импульсами: Учеб. пособие / В.В. Майер, В.Ф. Колупаев, Е.С. Мамаева. – Пермь: ПГПИ, 1984. – 66 с.*

УДК 549.67

С.Г. Ягольник, Я.М. Ханик, В.І. Троцький, В.П. Дулеба  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної інженерії

## ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ ЗАКАРПАТСЬКИХ ЦЕОЛІТІВ

© Ягольник С.Г., Ханик Я.М., Троцький В.І., Дулеба В.П., 2007

**Описані результати дослідження впливу мінеральних кислот на структуру клиноптилоліту залежно від концентрації та природи кислоти. ІЧ-спектроскопічним дослідженням виявлені структурні зміни в цеолітах у разі дії на них мінеральних кислот. Встановлено, що хімічно активовані зразки цеоліту мають вищу сорбційну здатність, що дає змогу ефективніше використовувати їх з природоохоронною метою.**

**The results of research of influencing of mineral acids are represented on the structure of clinoptilolite depending on concentration and nature of acid. By IR-spectroscopy research the discovered structural changes in a zeolite at action on them of mineral acids. It is set that the chemically activated standards of zeolite own greater sorption ability, that allows more effectively to use them in nature protections aims.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Природні цеоліти володіють унікальними адсорбційними та іонообмінними властивостями. Найвизначнішою особливістю цеолітів, що практично визначає специфічні властивості цих мінералів є наявність системи пор і каналів в їх структурі. Для сорбції розміри і розташування каналів, по яких молекули проникають у внутрішньокристалічний вільний об'єм, має велике значення. Специфічність властивостей цих сорбентів зумовлена будовою тривимірного алюмосилікатного каркасу їх кристалічної ґратки і наявністю в кристалах розвинутої системи мікропорожнин та каналів, в яких утримується комплекс обмінних катіонів і молекул води. Природні цеоліти безпосередньо не можуть бути успішно використані для очищення стічних вод від барвників, ПАР та інших високомолекулярних речовин у зв'язку з тим, що діаметр каналів клиноптилолітів дорівнює 0,38–0,62 нм, а розміри деяких органічних речовин, відповідно становлять (барвник кристалічний фіолетовий 1,42 нм, конго червоний 1,29 нм). Очевидно, що використання цеолітів, розмір пор яких менший за розміри молекул розчиненої речовини є неефективним. Усі молекули, критичні розміри яких більші за вхідні вікна, відсіваються цеолітом і практично не сорбуються. Тому пошук шляхів модифікування адсорбційних властивостей природних цеолітів та визначення структурних змін фізико-хімічними методами аналізу є важливим завданням.