

О.Р. Гащин, Т.Н. Витенько

**КОМПЛЕКСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ
ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ, ПЕРОКСИДА
ВОДОРОДА И ИОНОВ СЕРЕБРА НА МИКРООРГАНИЗМЫ
*ESCHERICHIA COLI***

Изучено комплексное воздействие химических реагентов на микроорганизмы Escherichia coli в условиях гидродинамической кавитации. Установлено, что введение ионов серебра или пероксида водорода в кавитационные устройства позволяет сократить продолжительность обеззараживания за счёт синергетического эффекта. Интенсифицирующее воздействие объясняется физическими эффектами кавитационного поля, вызывающими быстрое проникновение химических реагентов внутрь микробных клеток и их разрушение, а также химическими процессами в объёме кавитационного пузырька, сопровождающимися образованием сильных окислителей: радикалов гидроксила, пероксида водорода и озона.

Ключевые слова: гидродинамическая кавитация, ионы серебра, *Escherichia coli*, комплексное воздействие, обеззараживание, пероксид водорода.

Введение. На современном этапе развития техники и технологии одним из наиболее важных вопросов остается обеспечение эффективной очистки воды и ее обеззараживание. Хлорирование воды, сыгравшее большую роль в предупреждении распространения ряда инфекционных заболеваний, уже не отвечает всем требованиям практики водоочистки, поскольку приводит к ухудшению качества воды и нарушению функций самоочистки водоемов. В связи с этим выбор оптимальных, экологически безопасных технологий обеззараживания приобретает все большее народнохозяйственное значение. Среди современных методов обеззараживания воды приоритетными (по сравнению с хлорированием) являются методы с использованием озона, пероксида водорода, ионов серебра, меди. Озон позволяет не только обеззараживать воду, но и дезодорировать ее. Однако одновременно с высокой степенью обеззараживания (99,0 – 99,99%) наблюдается реактивация микроорганизмов, что приводит к вторичному росту бактерий [1]. При обеззараживании пероксидом водорода используют довольно высокие дозы реагента (6%-ный пероксид водорода), что ограничивает его применение на практике из-за высокой стоимости и дефицита [2]. Ионы меди и серебра так-

же не нашли практического применения, несмотря на заметное антимикробное действие, обеспечивающее консервирующий эффект [1, 2].

Альтернативой химическим являются физические методы, как, например, электрообработка, ультрафиолетовое облучение, тлеющий разряд, кавитация [2 – 8]. Они представляют интерес как сами по себе, так и в сочетании с химическими реагентами, поскольку комплексное использование различных обеззараживающих агентов может решить проблему качественного водоснабжения.

В [9 – 15] представлены сведения об обеззараживающем действии кавитации, обеспечиваемой ультразвуковыми колебаниями, гидродинамическими эффектами или электроимпульсными разрядами. В настоящее время наиболее изучены процессы обеззараживания воды в условиях ультразвуковой кавитации [2, 8, 15]. Однако из-за низкой продуктивности и существенной энергоёмкости процесса данный метод целесообразен только для обработки малых объёмов воды. Его эффективность авторы объясняют разрушением микробных клеток, попадающих в область воздействия градиентов давления и пульсаций температур. По нашему мнению, более перспективным методом является гидродинамическая кавитация. В работах [10 – 12] представлены результаты использования гидродинамических кавитационных устройств статического типа для обеззараживания сточных вод и водопроводной воды, обсеменённой микроорганизмами *Escherichia coli*. Показано, что при начальной концентрации последних $C_0 = 2,4 \cdot 10^6$ КОЕ/дм³ в течение 110 мин экспозиции достигается показатель индекса *E.coli* 23 КОЕ/дм³. Механизм влияния кавитационных эффектов на *E.coli* в динамических кавитационных устройствах изучен в [12 – 14]. Выявлено, что эффективность инактивации зависит от состава газовой среды, начальной микробной концентрации, а также режимов обработки. Согласно полученным данным при значениях критерия Рейнольдса $Re = 6 \cdot 10^5$ снижение концентрации *E.coli* на 99% при $C_0 = 10^3$ КОЕ/см³ осуществляется в течение 10 – 12 мин, при $C_0 = 10^6$ КОЕ/см³ за такое же время инактивируется всего лишь 15% *E.coli*. Таким образом, кавитационное воздействие на микроорганизмы обеспечивает высокую, но все же недостаточную степень обеззараживания.

Цель данной работы – изучение комплексного воздействия гидродинамической кавитации и пероксида водорода, а также ионов серебра (в различных комбинациях) на выживаемость санитарно-показательного микроорганизма *E. coli* в воде.

Методика эксперимента. Опыты проводили при помощи кавитационных устройств динамического [13] и статического типов [13, 14]. В качестве объекта исследования использовали суточную культуру *E. coli*, выращенную на мясо-пептонном бульоне (МПБ). Из 18-часовой бульонной культуры готовили суспензию бактерий плотностью 10^7 КОЕ/см³. Для при-

готовления рабочих растворов использовали дистиллированную воду, в которую вносили бактерии *E.coli* до конечной концентрации 10^4 КОЕ/см³, соответствующей реальному загрязнению речной воды. В водную суспензию этих бактерий вводили пероксид водорода или ионы серебра в виде раствора соли AgNO₃ при концентрации соответственно 20; 50 и 0,005; 0,01 мг/дм³. При отборе проб для нейтрализации пероксида водорода использовали раствор тиосульфата натрия, а для нейтрализации ионов серебра – NaCl. Антимикробное действие гидродинамической кавитации изучали по выживаемости бактерий *E.coli*. Пробы отбирали через определенные промежутки времени, после чего проводили посев проб (или соответствующие разведения) на среду Эндо с последующим культивированием в термостате при 37°C в течение 20 – 24 ч. Бактериальную суспензию обрабатывали при установленных оптимальных режимах работы устройств, характеризующихся следующими параметрами: удельная потребляемая мощность стенда динамического типа $\varepsilon = 100$ Вт/дм³, $Re = 6 \cdot 10^5$. Для стенда статического типа – $\varepsilon = 42$ Вт/дм³, $Re = 8 \cdot 10^4$, стадия кавитации $\lambda = 2,6$.

Комплексное действие гидродинамической кавитации и химических реагентов оценивали по соотношению T/E , где T – доля выживших клеток, рассчитанная теоретически; E – экспериментальные данные. При теоретическом расчете доли выживших клеток учитывали независимость воздействия агентов каждого по отдельности [16]. Согласно принятой классификации соотношение $T/E < 1$ характеризует антогонистическое воздействие обеззараживающих агентов, $T/E = 1$ – аддитивное, $T/E > 1$ – синергетическое. Выживаемость бактерий представляли как десятичный логарифм отношения числа выживших клеток (N_t) к их исходному количеству (N_0) – $\lg(N_t/N_0)$.

Константы скорости инактивации микроорганизмов (K) рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\lg(N_t / N_0)}{t}, \quad (1)$$

где t – время наблюдения (экспозиция), с.

Результаты и их обсуждение. На рис.1, а, б представлены данные антимикробного действия пероксида водорода и ионов серебра в условиях турбулентного режима.

На рис. 2, а, б показаны обеззараживающее действие гидродинамической кавитации и антимикробный эффект пероксида водорода при вышеуказанных концентрациях в условиях кавитационного режима. Кинетика инактивации при обработке суспензий микроорганизмов в

устройстве динамического типа представлена на рис. 2, а, в устройстве статического типа – на рис. 2, б.

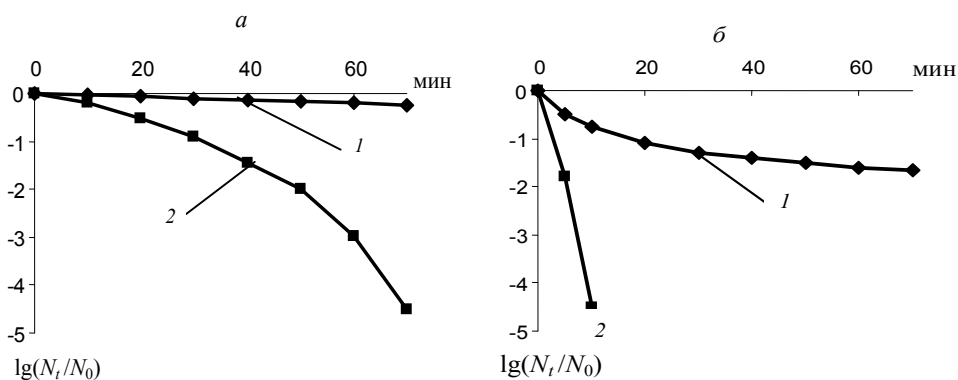


Рис. 1. Кинетика отмирания клеток *E.coli* в воде под воздействием пероксида водорода (а) при концентрациях 20 (1) и 50 мг/дм³ (2) и ионов серебра (б) при концентрациях 0,005 (1) и 0,01 мг/дм³ (2)

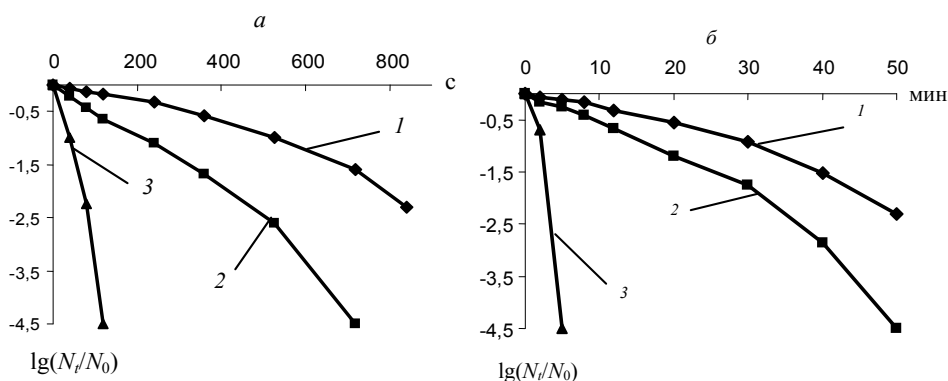


Рис. 2. Логарифмическая зависимость инактивации *E.coli* в кавитационных устройствах динамического (а) и статического (б) типов. Влияние эффектов гидродинамической кавитации (1); совместное действие пероксида водорода при концентрации 20 мг/дм³ и кавитации (2); то же при концентрации 50 мг/дм³ и кавитации (3)

Полученные данные свидетельствуют о том, что внесение пероксида водорода в кавитационные устройства усиливает антимикробный эффект. Так, константа скорости инактивации *E.coli* в динамическом кавитационном устройстве при $Re = 6 \cdot 10^5$ имеет значение $0,003 \text{ с}^{-1}$. При внесении 20 мг/дм^3 пероксида водорода она возрастает до $0,006 \text{ с}^{-1}$, а при внесении 50 мг/дм^3 пероксида водорода константа возрастает почти на

порядок ($K = 0,038 \text{ с}^{-1}$). Такая же закономерность наблюдается и при обеззараживании в статическом устройстве.

Аналогичные исследования проводили с использованием ионов серебра (рис. 3, а, б). Сравнение экспериментальных данных показывает, что при обеззараживании воды ионами серебра концентрацией $0,005 \text{ мг/дм}^3$ (см. рис. 1, б, кривая 1) в условиях кавитации усиливается его антимикробное действие и ликвидируются "хвостовые" эффекты на кривой отмирания микроорганизмов.

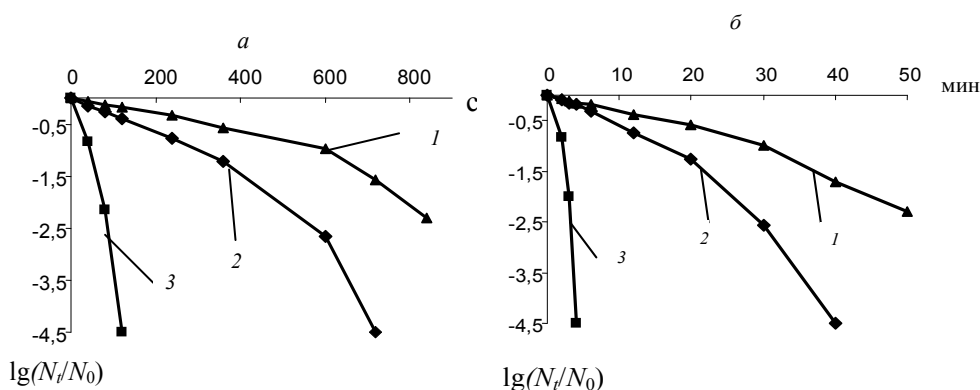


Рис. 3. Логарифмическая зависимость инактивации *E.coli* в кавитационных устройствах динамического, (а) и статического (б) типов. Влияние эффектов гидродинамической кавитации (1); совместное действие ионов серебра при концентрации $0,005 \text{ мг/дм}^3$ и кавитации (2); то же при концентрации $0,01 \text{ мг/дм}^3$ и кавитации (3)

Механизм интенсификации обеззараживания при таких условиях объясняется процессами, связанными с эффектами, возникающими вследствие и коллапса кавитационных полостей. В работе [13] представлены структурно-морфологические исследования микроорганизмов *E.coli* при увеличении в 1650 раз, позволяющие утверждать, что антимикробное действие гидродинамической кавитации достигается химическим окислением радикалами гидроксила, пероксидом водорода, озоном, гидропероксидными радикалами, которые образуются в объеме кавитационного пузырька и поступают в воду после его схлопывания [17].

Увеличение микроорганизмов *E.coli* в 20000 раз подтверждает механизм активации клеток вследствие градиентов давления, локальных температур и др. (рис. 4, б – г). Таким образом, механизм интенсификации можно объяснить:

– воздействием химически активных соединений на цитоплазматическую мембрану, которая разрыхляется, теряется четкость ее контуров, изменяется форма микробной клетки, наступает ее дегенерация (вероятно, после остановки ферментативных процессов). Как следствие, нару-

шаются дисперсность коллоидной структуры цитоплазмы и выпадение хроматиновой субстанции, выход ионов и низкомолекулярных компонентов цитоплазмы в окружающую среду (см. рис. 4, з);

– возникновением большого количества парогазовых пузырьков размером от 10^{-6} м, которые периодически схлопываются и создают условия нестационарности, что приводит к быстрому проникновению химических дезинфектантов внутрь клетки, вследствие чего возникает поражение жизненно важных органов;

– изменением рН [17] в щелочную сторону (активизируется бактерицидное воздействие пероксида водорода и серебра);

– образованием OH^{\cdot} -радикалов в результате реакции Фентона (под воздействием кавитации из парогазовой фазы в воду поступает пероксид водорода [17], поэтому в присутствии ионов серебра осуществляется реакция Фентона).

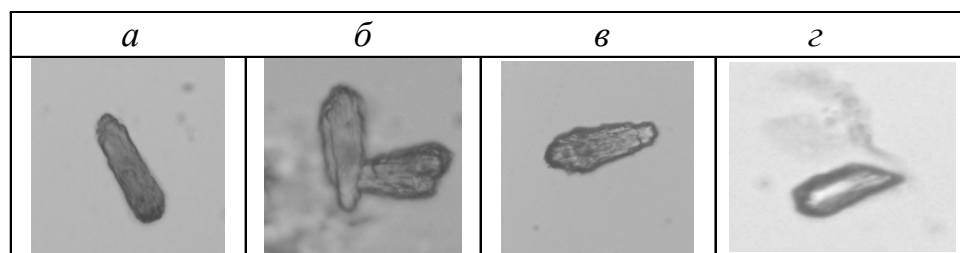


Рис. 4. Культура *E.coli*: в пробах дистиллированной воды (контроль) (а); после 10-минутной обработки в кавитационном устройстве (б – з) ($\times 20000$)

Для комплексной оценки эффективности и интенсивности исследуемых методов обработки следует определить время, необходимое для инактивации 99% микроорганизмов ($\lg N_t/N_0 = -4,5$) (см. рис. 1 – 3).

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствуют, что введение ионов серебра или пероксида водорода позволяет сократить продолжительность обработки суспензии в кавитационных устройствах в 9 – 45 раз. При сравнении скорости инактивации микроорганизмов в устройствах динамического и статического типов установлено, что введение серебра в устройство динамического типа позволяет в 9 – 10 раз ускорить процесс, а в устройство статического типа – в 2 – 3 раза. Использование пероксида водорода в кавитационном устройстве динамического типа сокращает данный процесс в 25 – 45 раз (в зависимости от концентрации реагента), а в статическом – в 10 – 11 раз. Таким образом, в обоих случаях наибольшая интенсивность процесса наблюдается в устройстве дина-

мического типа, что объясняется большим объёмом парогазовой фазы, которая и обеспечивает эффективность кавитации.

Таблица 1. Результаты расчетов времени (мин), необходимого для 99%-ного обеззараживания *E.coli* в воде под воздействием химических реагентов, гидродинамической кавитации и их сочетаний

Метод обеззараживания	Без реагента	$C_{Ag(I)}, \text{мг/дм}^3$	
		0,005	0,01
	$t, \text{мин}$		
Ag(I) (кавитационное влияние отсутствует)	–	70	10
Ag(I) + кавитация (статическое устройство)	55	35	4
Ag(I) + кавитация (динамическое устройство)	14	10	2
	Без реагента	$C_{H_2O_2}, \text{мг/дм}^3$	
		20	50
	$t, \text{мин}$		
H ₂ O ₂ (кавитационное влияние отсутствует)	–	450	65
H ₂ O ₂ + кавитация (статическое устройство)	55	48	5
H ₂ O ₂ + кавитация (динамическое устройство)	14	11	2

С энергетической точки зрения, целесообразно применение устройств как динамического, так и статического типов. Однако при комплексном использовании кавитации и химических окислителей эффективность использования энергии выше в устройстве статического типа за счет введения химических реагентов непосредственно в камеру (табл. 2) [14].

Таблица 2. Эффективность использования энергии и стоимость обработки

Метод обеззараживания	Кол-во микроорганизмов <i>E.coli</i> , инактивированных 1 Дж энергии, КОЕ	Удельная стоимость обработки, грн/дм ³	
Экспериментальный кавитационный стенд динамического типа			
Без введения реагентов	$\varepsilon = 100$ Вт/дм ³	12	$5,8 \cdot 10^{-5}$
	$\varepsilon = 63,6$ Вт/дм ³	11	$6,2 \cdot 10^{-5}$
	$\varepsilon = 46,8$ Вт/дм ³	10	$6,8 \cdot 10^{-5}$
Комплексное действие кавитации ($\varepsilon = 100$ Вт/дм ³) и пероксида водорода	H ₂ O ₂ 20 мг/дм ³	16	$4,2 \cdot 10^{-5}$
	H ₂ O ₂ 50 мг/дм ³	94	$7,1 \cdot 10^{-6}$
Комплексное действие кавитации ($\varepsilon = 100$ Вт/дм ³) и нитрата серебра	Ag(I) 0,005 мг/дм ³	14	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	Ag(I) 0,01 мг/дм ³	100	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Экспериментальный кавитационный стенд статического типа			
Без введения реагентов	$\varepsilon = 48$ Вт/дм ³	12	$5,8 \cdot 10^{-5}$
	$\varepsilon = 36$ Вт/дм ³	10	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Комплексное действие кавитации ($\varepsilon = 42$ Вт/дм ³) и пероксида водорода	H ₂ O ₂ 20 мг/дм ³	28	$2,4 \cdot 10^{-5}$
	H ₂ O ₂ 50 мг/дм ³	85	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Комплексное действие кавитации ($\varepsilon = 42$ Вт/дм ³) и нитрата серебра	Ag(I) 0,005 мг/дм ³	25	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	Ag(I) 0,01 мг/дм ³	156	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Ультразвуковая кавитация [8]	–	$8,14 \cdot 10^{-3}$	0,082

С практической точки зрения, важным является определение характера взаимодействия исследуемых дезинфектантов (суммарное или синергетическое действие). Для этого рассчитывали значение T/E в различных вариантах опыта. Результаты расчётов для кавитационного устройства динамического типа представлены в табл. 3, а для статического – в табл. 4.

Таблица 3. Комплексное действие (T/E) химических реагентов при использовании кавитационного устройства динамического типа

C, мг/дм ³		Продолжительность обработки, с					
		40	80	120	240	360	600
Ag(I)	H ₂ O ₂	Показатель T/E					
0,005	–	2,43	2,64	3,07	4,82	9,6	50,8
0,01	–	11,43	193	0	0	0	0
–	20	3,05	4,57	6,97	16,7	28,7	87,4
–	50	15	81,5	246	0	0	0

Таблица 4. Комплексное действие (T/E) химических реагентов при использовании кавитационного устройства статического типа

C, мг/дм ³		Продолжительность обработка, мин						
		2	5	8	12	20	30	40
Ag(I)	H ₂ O ₂	Показатель T/E						
0,005	–	1,73	2,06	2,92	3,48	7,06	35,7	0
0,01	–	8,6	182	0	0	0	0	0
–	20	2,5	2,78	3,77	5,53	6,05	28,3	78,75
–	50	8,25	214,3	0	0	0	0	0

Данные табл. 3 и 4 свидетельствуют об изменении почти аддитивного характера взаимодействия химических дезинфектантов (AgNO₃ и H₂O₂) и эффектов гидродинамической кавитации при низких концентрациях (соответственно 0,005 и 20 мг/дм³) и непродолжительной экспозиции на синергетический. При этом синергетический эффект увеличивается со временем обеззараживания при повышении концентрации пероксида водорода и вводимых ионов серебра. Максимальное значение T/E (246) зафиксировано при обеззараживании *E.coli* пероксидом водорода (50 мг/дм³) в условиях кавитационного перемешивания в устройстве динамического типа при продолжительности контакта 120 с.

Выводы. Проведены исследования комплексного воздействия гидродинамической кавитации и пероксида водорода или ионов серебра на

микроорганизмы *E.coli*. Установлен синергетический эффект при одновременном действии дезинфектантов и кавитации. Данный метод может найти применение в практике водоподготовки, позволяя снизить энергетические затраты на осуществление кавитационной обработки, а также концентрацию химических реагентов и продолжительность обработки воды, достигая требуемую степень обеззараживания. Кроме того, введение исследуемых дезинфектантов в небольших дозах позволяет устранить такой существенный недостаток метода кавитационной обработки, как отсутствие последствия.

Резюме. Розглянуто комплексний метод дії йонів срібла і пероксиду водню (в різних комбінаціях) в умовах гідродинамічної кавітації на виживання санітарно-показникових мікроорганізмів *Escherichia coli*. Встановлено, що додавання йонів срібла або пероксиду водню за кавітаційних умов надає можливість скоротити час обробки, що пояснюється синергічним ефектом. Інтенсифікуюча дія за таких умов досягається фізичними ефектами кавітаційного поля, які викликають руйнування клітин і швидке проникнення хімічних реагентів всередину мікробної клітини. Водночас в об'ємі кавітаційної бульбашки утворюються радикали гідроксилу, пероксиду водню і озон, які підсилюють хімічну дію дезінфектантів, що додаються.

O. R. Gashchyn, T.M. Viten'ko

**COMBINED EFFECT OF HYDRODYNAMIC CAVITATION,
HYDROGEN PEROXIDE AND SILVER IONS ON THE
ESCHERICHIA COLI MICROORGANISMS**

Summary

Combined effect of silver ions and hydrogen peroxide (in various combinations) on the *Escherichia coli* microorganism persistence under hydrodynamic cavitation is investigated. Addition of Ag(I) ions and hydrogen peroxide under cavitation proved to reduce the processing time because of the synergistic effect. The intensifying effect under given condition is achieved due to the physical effects of the cavitation field which cause cell disintegration and rapid chemical agents penetration into the microbial cell. Simultaneously hydroxyl and hydrogen peroxide radicals as well as ozone are being formed. They intensify chemical action of disinfectants added.

1. *Потапченко Н.Г., Савлук О.С., Горчев В.Ф., Косинова В.Н.* // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 3 – С. 315 – 319.
2. *Интенсификация* процессов обеззараживания воды / Под ред. Л.А. Кульского. – Киев: Наук. думка, 1978. – 96 с.
3. *Гончарук В.В., Потапченко Н.Г.* // Химия и технология воды. – 1998. – **20**, № 2. – С. 190 – 217.
4. *Потапченко Н.Г., Савлук О.С.* // Там же. – 1991. – **13**, № 12. – С. 1117 – 1129.
5. *Григорьева Л.В., Корчак Г.И., Бей Т.В.* // Там же. – 1992. – **14**, № 10. – С. 794 – 799.
6. *Кравченко А.В., Подгорный О.А., Царенко В.В., Нестеренко А.Ф., Рахманин Ю.А., Кублановский В.С.* // Там же. – 1995. – **17**, № 5. – С. 549 – 553.
7. *Савлук О.С., Потапченко Н.Г., Илляшенко В.В.* // Там же. – 1993. – **15**, №11/12. – С. 797 – 803.
8. *Jyoti K.K., Pandit A.V.* // Biochem. Eng. J. – 2004. – N 18. – P. 9 – 19.
9. *Гащин О.Р., Витенько Т.М.* // Вісн. Східноукр. НУ ім. В. Даля. – 2007. – №3(109) – С. 49 – 53.
10. *Есиков С.А.* // Дис...канд. техн. наук. – Красноярск, 1987. – 210 с.
11. *Витенько Т.М.* // Автореф. дис... канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 17 с.
12. *Витенько Т.М., Волюкова Н.М.* // Вісн. УНТУ "Київ. політехн. ін-т", Машинобудування. – 2002. – **1**, Вип. 42. – С.77 – 80.
13. *Гащин О.Р., Витенько Т.Н.* // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, №5 – С. 567 – 575.
14. *Гащин О.Р., Витенько Т.Н.* // Енергетика та електрифікація. – 2009. – №1. – С. 49 – 52.
15. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
16. *Потапченко Н.Г., Косинова В.Н., Илляшенко В.В., Савлук О.С.* // Химия и технология воды. – 1995. – **17**, № 3. – С. 311 – 316.
17. *Витенько Т.Н., Гащин О.Р.* // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2007. – №3 – С. 44 – 48.

Нац. техн. ун-т им. И. Пулюя,
г. Тернополь, Украина

Поступила 07.04.2010