

УДК 504:579.22:574.63

І. Ю. Аревадзе

ВПЛИВ ДЕЯКИХ ІОНІВ МЕТАЛІВ НА БАКТЕРІАЛЬНУ ОЧИСТКУ ТЕХНОГЕННИХ СТІЧНИХ ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ

Приведено результати досліджень бактерицидної активності УФ-випромінювання індивідуально та в поєднанні з іонами деяких металів (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+}), що містяться в стічних шахтних водах та проявляють власну бактерицидну активність. В експериментах використовували суспензію культури санітарно-показного мікроорганізму *E. coli*. Показано, що присутність іонів металів дозволяє економити енергоресурси (за рахунок зниження дози ультрафіолету), досягти більш глибокого рівня знезараження та подовжити бактерицидну дію УФ-променів.

Ключові слова: мікроорганізм, бактерицидна активність, УФ-випромінювання, іони металів, шахтні води.

Вступ. В техногенних регіонах з дефіцитом питної води актуальною є задача використання підземних мінералізованих вод для побутових та комунальних потреб після попереднього очищення [1, 2]. Одним з ефективних та екологічно чистих способів очищення підземних вод є УФ-знезараження [3], яке використовується в тому числі і в побутових фільтрах. Однак хімічний склад води впливає на дію УФ-променів на мікроорганізми внаслідок процесів фотокаталізу, вибіркового поглинання променів з різною довжиною хвилі та ін. [4]. Відомо також, що ряд іонів, що містяться в підземних шахтних водах, самі володіють вираженою бактерицидною активністю. Метою даної роботи є дослідження впливу іонного складу хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатної стічної шахтної води на бактерицидну активність УФ-випромінювання.

Експериментальна частина. Природна вода є середою життєдіяльності різноманітних мікроорганізмів – вірусів, бактерій та простіших, які представляють собою небезпеку для людини. Небезпечними, перш за все, є бактерії групи *E. coli*, які з водних джерел попадають в організм людини. Вибір цього мікроорганізму в якості індикатора забруднення природної, питної та стічної вод обумовлено якісним та кількісним обліком кишкової палички що виконується відносно легко та швидко, не потребує дефіцитних, коштовних матеріалів та обладнання. Зафіксована в процесі досліджень загибель *E. coli* означає загибель і інших хворобливих мікроорганізмів [5, 6]. Чисельність кишкових паличок в воді є вираженням колі-індексу, який представляє собою число вказаних клітин в 1 літрі води. В експериментах використовували суспензію культури санітарно-показного мікроорганізму *E. coli-1257* зі стандартною щільністю 10^8 кл/см³. Для приготування робочих розчинів з необхідною концентрацією мікроорганізмів суспензію розбавляли відповідним об'ємом бідистильованої води, стерильної водопровідної, фізіологічного розчину (0,9% хлорид натрію в дистильованій воді) або (при необхідності) використовували модельний розчин деяких хімічних речовин в бідистильованій воді. Попередньо встановлювали, що протягом всього часу експерименту бактеріальні клітини, що суспендовані в бідистильованій воді, зберігали свою життєздатність. Дослідження бактерицидної активності УФ-випромінювання проводили на експериментальній установці в мікробіологічній лабораторії Держсанепідслужби України в м. Донецьку. З метою вивчення бактерицидного впливу УФ-випромінювання суспензію мікроорганізмів *E. coli* в об'ємі 40 см³ вносили в чашки Петрі діаметром 9 см. Товщина опромінювального шару складала 1 см. Суспензію опромінювали УФ-променям від бактерицидної лампи ДБ-15 на відстані 45–100 см від поверхні шару. Інтенсивність випромінювання, яку було виміряно ферриоксалатним методом [7], складала 0,027 мДж (см²·с). Для визначення ступеню поглинання УФ-випромінювання приготовленими розчинами в досліджуваному спектральному діапазоні оптичну густину вимірювали при $\lambda=254$ нм на спектрофотометрі СФ-16 у сантиметровому шарі. Як показали розрахунки, послабленість інтенсивності світла при даній товщині шару води було незначним (біля 4 %).

Кількість мікроорганізмів, що вижили, визначали оптичним методом по числу КСО (колонії створених одиниць) на середовищі Ендо через 24 години інкубації при 37 °С. Для підрахунку клітин застосовували метод мембранних фільтрів. Долю клітин, що вижили, встановлювали за логарифмом відношення $\lg N_t/N_0$, де N_t – число бактерій, що вижили, а N_0 – вихідна кількість, що містилась в розчині. Досліди проводили у 3–6 кратній повторності і отримані результати в подальшому обробляли математично.

Аналіз результатів. Раніше було встановлено, що присутні у модельній шахтній воді індивідуальні макроіони Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- не оказують помітного впливу на бактерицидний ефект УФ-випромінювання. Попередньо вивчали дію УФ-променів на життєздатність кишкової палички в фізіологічно-

му ізотонічному розчині (0,9% розчин NaCl в бідистильованій воді), водопровідній воді та інфікованому модельному розчині (шахтна вода). На основі попередньо стерилізованої стічної води шахти ім. Абакумова, приготовленої розчиненням в бідистильованій воді солей NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃ до концентрації (мг/л): 700 Cl⁻, 1500 SO₄²⁻, 500 HCO₃⁻. В отриманий розчин вводили бактерії *E. coli*, після чого проби інфікованого розчину опромінювали дозами 5; 10; 15; 20; 25 мДж/см² при постійній температурі 22 °С.

Як видно з рис. 1, антимікробний вплив УФ-променів в фізіологічному розчині сильніше, ніж у водопровідній воді, ця різниця зростає зі збільшенням дози випромінювання.

Попередні дослідження показали, що бактерицидна активність УФ-променів знижується при збільшенні концентрації досліджуваних іонів у природній воді. Це слід враховувати при реалізації УФ-знезараження вод різного складу, особливо з підземних джерел. В нашому випадку повне знезараження досягалося: для фізіологічного розчину при дозі 17 мДж/см², для інфікованої водопровідної води при 20 мДж/см², для модельного розчину при 25 мДж/см².

Досліджено вплив рН на індивідуальну бактерицидну активність УФ-променів, а також модельних іонів міді і срібла, які часто містяться у шахтних водах [8] і мають високу бактерицидну активність. Згідно [9] зниження рН на одиницю подовжує час відмирання бактерій в природній воді в 1,6 рази. Залежність бактерицидного ефекту іонів срібла Ag⁺, міді Cu²⁺ від рН ілюструють дані рис. 2. Відмічається значний вплив величини рН на бактерицидну активність іонів срібла(I) та міді(II) в інтервалі від 3 до 6 одиниць, після чого зростання рН незначною мірою впливає на антибактеріальні властивості вказаних катіонів.

Вивчення впливу рН на бактерицидну активність УФ-променів проводили при дозах 2 і 16 мДж/см². Шляхом введення в бідистильовану воду відомих кількостей стандартних розчинів HCl та NaOH отримували потрібне значення рН. Вхідна кількість мікроорганізмів складала 10⁵ кл/см³, температура 19±0,1 °С. Результати представлені на рис. 2 (криві 3 і 4). Отримані дані свідчать, що зміна рН води в широкому діапазоні не оказує помітного впливу на бактерицидні властивості УФ-променів ні при малих (крива 3), ні при великих (крива 4) дозах.

Особливу увагу слід звернути на підвищення антибактеріальної стійкості води, що підверглася УФ-обробці. Відомо, що після припинення УФ-опромінювання вода знов легко може забруднюватися у розподільних сітках і тому посилення бактерицидного впливу УФ-опромінювання є актуальною проблемою. Нами наведені результати досліджень по пролонгації бактерицидної активності УФ-опромінювання води за допомогою поєднання з дезінфектантами іонної природи, які можуть знаходитися в шахтних водах. Для дослідів була взята попередньо простерилізована кип'ятінням стічна вода шахти ім. Абакумова, в яку було внесено санітарно-показникові мікроорганізми *E. coli* в кількості 10⁴ кл/см³. Дією УФ-опромінювання (дозою 20 мДж/см²) вода була доведена до санітарно-безпечного стану (колі-індекс ≤3). Надалі проби води були перенесені в 2 чашки Петрі, одна оставалась на контролі, а в другу внесено розчин Ag₂SO₄ з концентрацією 0,01 мг Ag⁺/л. Проби води витримувались при температурі 20±1 °С в умовах прямого контакту з атмосферним повітрям та аналізувались на вміст мікроорганізмів через кожну добу. Результати представлені на рис. 3.

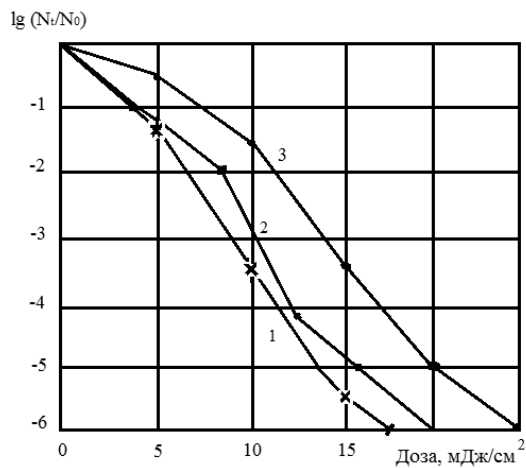


Рис. 1. Бактерицидний вплив УФ-випромінювання на *E. coli* (10⁶ кл/см³): 1 – в фізіологічному розчині; 2 – в водопровідній воді; 3 – в інфікованому модельному розчині шахтної води

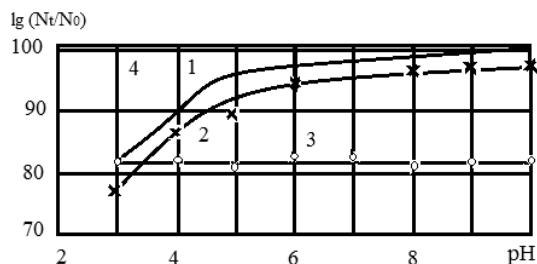


Рис. 2. Вплив рН на бактерицидний ефект з використанням: 1 – Ag⁺; 2 – Cu²⁺; 3 – УФ-променів (2 мДж/см²); 4 – УФ-променів (16 мДж/см²)

Особливу увагу слід звернути на підвищення антибактеріальної стійкості води, що підверглася УФ-обробці. Відомо, що після припинення УФ-опромінювання вода знов легко може забруднюватися у розподільних сітках і тому посилення бактерицидного впливу УФ-опромінювання є актуальною проблемою. Нами наведені результати досліджень по пролонгації бактерицидної активності УФ-опромінювання води за допомогою поєднання з дезінфектантами іонної природи, які можуть знаходитися в шахтних водах. Для дослідів була взята попередньо простерилізована кип'ятінням стічна вода шахти ім. Абакумова, в яку було внесено санітарно-показникові мікроорганізми *E. coli* в кількості 10⁴ кл/см³. Дією УФ-опромінювання (дозою 20 мДж/см²) вода була доведена до санітарно-безпечного стану (колі-індекс ≤3). Надалі проби води були перенесені в 2 чашки Петрі, одна оставалась на контролі, а в другу внесено розчин Ag₂SO₄ з концентрацією 0,01 мг Ag⁺/л. Проби води витримувались при температурі 20±1 °С в умовах прямого контакту з атмосферним повітрям та аналізувались на вміст мікроорганізмів через кожну добу. Результати представлені на рис. 3.

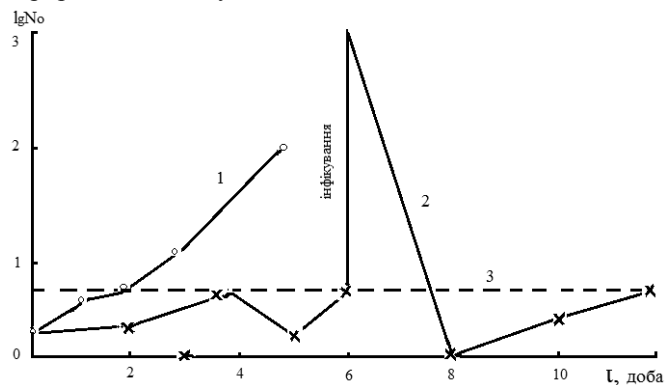


Рис. 3. Бактеріальна стійкість води за часом: 1 – після тільки УФ-опромінювання; 2 – містить іони Ag⁺ (попередня УФ-обробка); 3 – санітарно-безпечна вода

З отриманих даних видно, що вода, в яку безпосередньо після обробки УФ-променями введені іони срібла (концентрація суттєво нижче ГДК, рівній 0,025 мг/л), успішно чинила опір повторному бактерицидному забрудненню. Навіть після штучного інфікування води бактеріями *E. coli* ($N_0=10^3$ кл/см³) через дві доби вода залишилась санітарно-безпечною.

Для вивчення спільної дії УФ-опромінення та іонів срібла була проведена окрема серія дослідів. В стерилізовану водопровідну воду вносили *E. coli* з розрахунку 10^6 кл/см³, після чого одну пробу інфікованої води УФ-опромінювали при 20 °С, а другу – дезінфікували іонами срібла (0,025 мг Ag^+ /л) з періодичним відбором на бактеріологічний аналіз. Інші проби інфікованої води спочатку підвергали впливу УФ-променів певною дозою (2; 5; 10; 14; 16 мДж/см²), після чого вимикали УФ-установку та в опромінену воду швидко вводили розчин Ag_2SO_4 в дистильованій воді. Після закінчення контакту проводили визначення мікроорганізмів, що вижили. Результати досліджень представлені на рис. 4 (координата часу построєна для аналізу бактерицидної активності тільки для іонів срібла).

З рис. 4 видно, що послідовне застосування УФ-опромінення та іонів срібла дозволяє різко збільшити глибину знезараження, при цьому є можливість знизити дозу опромінення. Так, значення $lg(N_t/N_0) = -5$, що відповідає зниженню вихідного числа мікроорганізмів у 10^5 раз, досягається при індивідуальному впливу УФ-опромінення дозою 16 мДж/см² (крива 2); аналогічний ефект знезараження спостерігається при суттєво меншій дозі УФ-опромінення (7 мДж/см²), якщо в опромінену воду ввести іони срібла з наступною витримкою 2 години (крива 5).

Представляло інтерес в теоретичному та практичному відношенні вивчення одночасного бактерицидного впливу УФ-опромінення та іонів срібла. Враховуючи більш високу бактерицидну активність УФ-променів в порівнянні з іонами срібла (рис. 4, криві 1 та 2), дану серію дослідів проводили в інтервалі часу, через який не виявлено живих мікроорганізмів. З аналізу отриманих даних (рис. 5) слідує,

що одночасний вплив УФ-променів та іонів срібла на мікроорганізми *E. coli* дозволяє суттєво збільшити кінцеву глибину знезараження. Ефект синергізма, а також гарантія бактерицидної післядії роблять знезараження води в поєднанні дії УФ-променів та іонів срібла (в концентрації нижче ГДК) перспективним для систем водопостачання.

Далі проводили дослідження послідовної дії УФ-опромінення та іонів срібла, але концентрація останніх була знижена до 0,005 мг/л (0,2 ГДК). З отриманих даних (рис. 6) та порівняння з даними рис. 4 видно, що зниження концентрації іонів срібла в 5 раз (з 0,025 до 0,005 мг/л) помітно знижує їх антибактеріальну дію. Рівень знезараження 99,0 % ($lg(N_t/N_0) = -2$) досягається через 45 хвилин, а при 0,005 мг/л через 80 хвилин. Тем не менш, введення вказаної малої кількості Ag^+ в воду або природна присутність їх в воді, яка пройшла

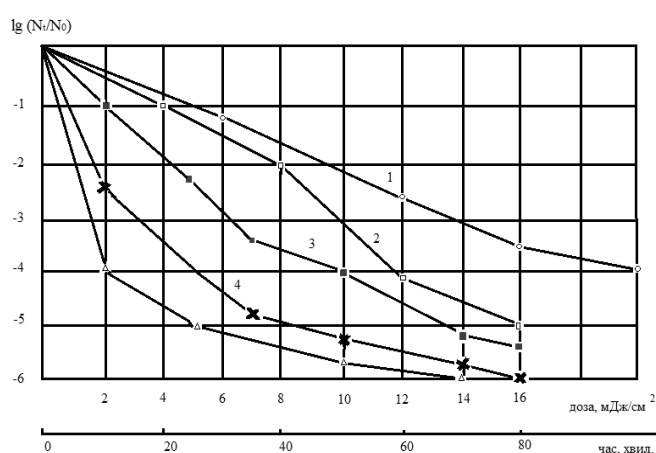


Рис. 4. Ефект знезараження: 1 – іони срібла; 2 – УФ-опромінення дозою 16 мДж/см²; 3 – УФ-опромінення дозою 7 мДж/см²; 4 – УФ-опромінення та іони срібла (спільна дія); 5 – УФ-опромінення та іони срібла з наступною витримкою 2 години

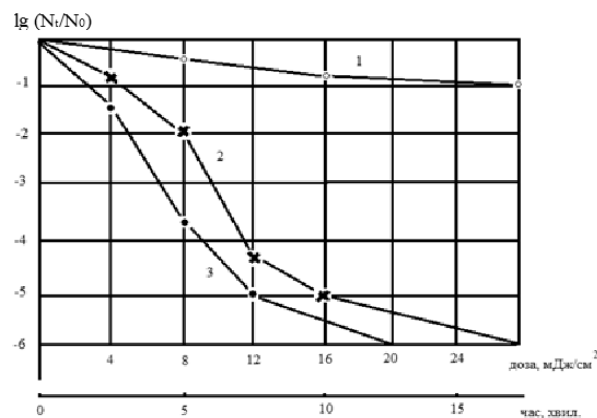


Рис. 5. Ефект знезараження: 1 – іони срібла; 2 – УФ-опромінення; 3 – УФ-опромінення та іони срібла (спільна дія)

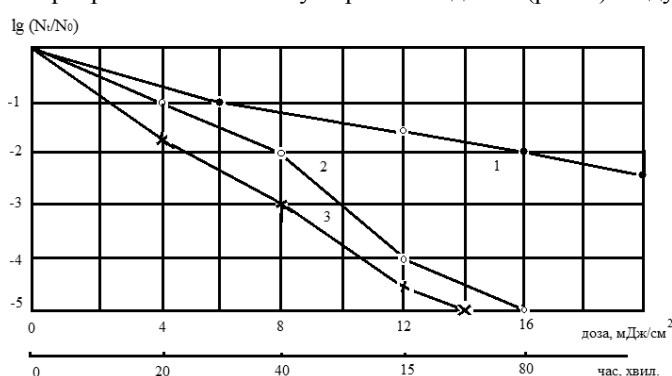


Рис. 6. Бактерицидна дія: 1 – іонів срібла (0,01 мг/л); 2 – УФ-опромінення; 3 – спочатку УФ-опромінення, далі послідовно (після доз 4; 8; 12; 14 мДж/см²) введення 0,01 мг Ag^+ /л з витримкою 2 години

попереднє УФ-опромінення, суттєво збільшує інтегральний рівень знезараження, досягнутий після 2-х годинного контакту зі сріблом. Для отримання 99,9 % ($\lg(N_t/N_0) = -3$) потрібно УФ-знезараження дозою 10 мДж/см², а у випадку послідовного УФ-опромінення з введеним 0,01 мг Ag⁺/л та витримкою протягом 2 годин аналогічний ефект досягається при меншій дозі УФ-опромінення біля 7 мДж/см².

Таким чином, УФ-знезараження стічних шахтних вод, які містять іони срібла на рівні навіть 0,2 ГДК дозволяє економити енергоресурси (за рахунок зниження дози ультрафіолету) та досягти більш глибокого рівня знезараження.

Крім іонів срібла, мінералізована стічна шахтна вода містить інші іоні-бактерициди тривалої дії, які можуть впливати на ефективність УФ-знезараження води. Нами досліджено бактеріальну активність сполук міді(II) та цинку(II). Для дослідів взяли попередньо простерилізовану кип'ятінням стічну воду шахти ім. Абакумова, в яку були внесені

санітарно-показникові мікроорганізми *E. coli* в кількості 10⁴ кл/см³. Дією УФ-опромінення (доза 20 мДж/см²) вода була доведена до санітарно-безпечного стану (колі-індекс ≤3). Надалі проби води були перенесено до 3 чашок Петрі, одна залишалась на контролі, в другу і третю внесено розчин CuSO₄ з концентрацією 1 мг Cu²⁺/л та ZnSO₄ (1 мг Zn²⁺/л). Проби води витримувались при температурі 20±1 °С в умовах прямого контакту з атмосферним повітрям та аналізувались на вміст мікроорганізмів через кожну добу. З отриманих даних (рис. 7) слідує, що вода, в яку безпосередньо після обробки УФ-променями введені іони міді, успішно чинила опір повторному бактеріальному забрудненню навіть через дві доби. Аналогічну закономірність, хоч і в меншому ступені, виявлено по відношенню до води, в яку були введені іони цинку (рис. 8).

Таким чином, присутність у природній воді, яку знезаражують за допомогою УФ-опромінення, іонів міді(II) та цинку(II), що були взяті при концентраціях не нижче відповідних ГДК, усуває один з основних недоліків УФ-знезараження води, а саме – відсутність пролонгованої бактерицидної дії.

Для дослідження комбінованого бактерицидного впливу УФ-опромінення та іонів міді в попередньо стерилізовану водопровідну воду вносили бактерії *E. coli* з розрахунку 10⁵ кл/см³, після чого одну пробу інфікованої води підвергали УФ-опроміненню при 20 °С, а другу впливу іонів міді з CuSO₄ (з розрахунку 0,5 мг Cu²⁺/л) з періодичним відбором на бактеріологічний аналіз. Інші проби інфікованої води спочатку підвергали впливу УФ-променів з дозою 4; 8; 12; 14 мДж/см², після чого в опромінену воду швидко вносили розчин CuSO₄. Після 3 годин проводили визначення числа мікроорганізмів, що вижили. Результати наведені на рис. 9.

Отримані дані свідчать, що при послідовній обробці води УФ-променями та іонами міді(II) можливо досягнення більш глибокого рівня знезараження.

Поєднана дія УФ-променів та іонів цинку (0,5 мг/л) було розглянуто за аналогічною методикою. Результати досліджень представлені на рис. 10.

Отримані дані свідчать, що подібно іонам міді, присутність у воді іонів цинку також сприяє досягненню більш високого ступеню знезараження води у порівнянні з індивідуальною обробкою води тільки УФ-променями. Важливою є обставина, що для досягнення значення $\lg(N_t/N_0) = -5$ потребується доза ульт-

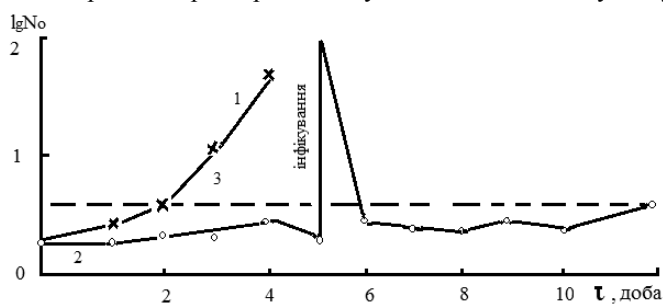


Рис. 7. Бактеріальна стійкість води: 1 – після УФ-опромінення; 2 – містить іони міді Cu²⁺ (попередньо УФ-оброблена); 3 – санітарно-безпечна при коли-індекс ≤3 (N_0 – число мікроорганізмів)

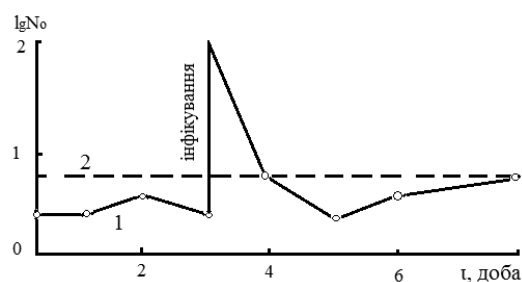


Рис. 8. Бактеріальна стійкість води: 1 – містить іони цинку Zn²⁺ (попередньо УФ-оброблена); 2 – санітарно-безпечна при коли-індекс ≤3.

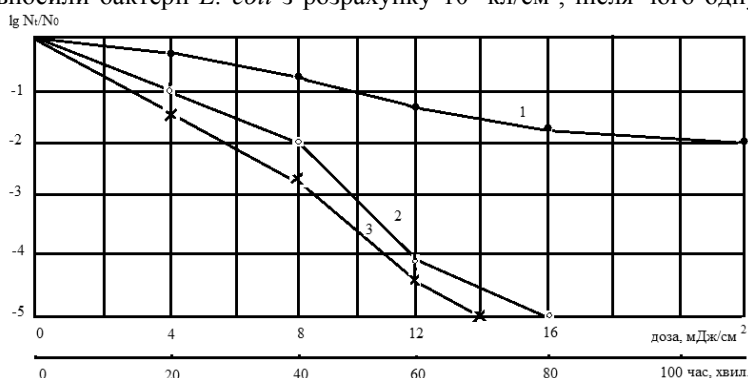


Рис. 9. Бактерицидна дія: 1 – іонів міді(II); 2 – УФ-опромінення; 3 – спочатку УФ-опромінення, далі послідовне (після доз 4; 8; 12; 14 мДж/см²) введення 0,5 мг Cu²⁺/л

рафіолету 16 мДж/см², а в присутності 0,1 мг Zn²⁺/л (0,1 ГДК) – менша доза 14 мДж/см².

Висновки. Встановлено, що при пошуку оптимальних параметрів УФ-знезараження мінералізованих шахтних вод необхідно враховувати наявність іонів, які проявляють власну бактерицидну активність. В результаті вивчення індивідуальної або поєднаної бактерицидної активності іонів срібла(I), міді(II), цинку(II) та УФ-променів встановлено, що при послідовному застосуванні УФ-опромінення та вказаних іонів проявляється синергетичний ефект, а вода набуває здатність до тривалої антибактеріальної стійкості, тим самим усувається основний недолік УФ-знезараження. Присутність іонів срібла та міді в концентраціях нижче ГДК дозволяє знизити (на 10–20 %) дози наступного УФ-опромінення, що потрібно до повного знезараження води, тим самим зменшується рівень енергозатрат та подовжити бактерицидну дію.

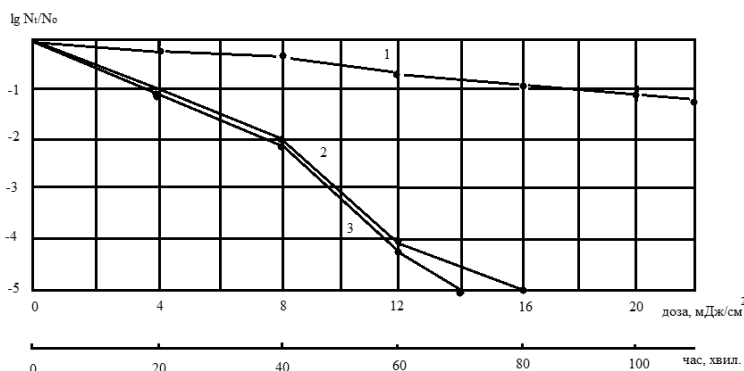


Рис. 10. Бактерицидна дія: 1 – іонів цинку(II); 2 – УФ-опромінення; 3 – спочатку УФ-опромінення, далі послідовне (після доз 4; 8; 12; 14 мДж/см²) введення 0,5 мг Zn²⁺/л

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Использование шахтных вод для технического и хозяйственно-питьевого водоснабжения / В. В. Кульченко, Ю. Н. Резников, В. И. Полтавиц и др. // Охрана докільля та екологічна безпека: Збірка доповідей науково-практичної конференції. – Т. 1 – Донецьк, 2001. – С. 199–203.
2. Матлак Е. С. Организационно-методические аспекты процесса вовлечения попутно-добываемых шахтных вод в хозяйственное водоснабжение Донбасса / Е. С. Матлак, Ю. Ю. Рудакова, М. В. Жилин // Проблемы екології. – 2008. – № 1–2 – С. 121–128.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
4. Потопченко Н. Г. Использование ультрафиолетового излучения в практике обеззараживания воды / Н. Г. Потопченко, О. С. Савлук // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 12. – С. 7–12.
5. Мокієнко О. В. Санітарно-епідеміологічна ситуація у водопостачанні / О. В. Мокієнко // Вода і водоочисні технології. – 2001. – № 1. – С. 10–15.
6. Мокієнко А. В. Обеззараживание воды и заболеваемость населения: к оценке взаимосвязи / А. В. Мокієнко // АКВА УКРАЇНА – 2006: Матеріали науково-практичних конференцій IV Міжнародного водного форуму. – К.: Українська водна асоціація, 2006. – С. 285–288.
7. Карюхина Т. А. Химия воды и микробиология / Т. А. Карюхина, И. Н. Чурбанова. – М.: Стройиздат, 1983. – 118 с.
8. Шахтные воды угольной промышленности: Сборник Всесоюз. научн. исслед. и проектно-конструк. ин-та охраны окружающей природной среды в угольной пром-ти (ВНИИОСуголь). – Пермь, 1989. – Ч. I–III.
9. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды / Л. А. Кульский. – К.: Наукова думка, 1991. – 586 с.

Надійшло до редакції 27.02.2014 р.

РЕЗЮМЕ

Приведены результаты исследований бактерицидной активности УФ-излучения индивидуально или в сочетании с ионами некоторых металлов (Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺), которые содержатся в сточных шахтных водах и проявляют собственную бактерицидную активность. В экспериментах использовали суспензию культуры санитарно-показательного микроорганизма *E. coli*. Показано, что присутствие ионов металлов позволяет экономить энергоресурсы (за счет снижения дозы ультрафиолета), достичь более глубокого уровня обеззараживания и продолжить бактерицидное действие УФ-лучей.

Ключевые слова: микроорганизм, бактерицидная активность, УФ-излучение, ионы металлов, шахтные воды.

SUMMARY

The results of bactericidal activity study of UV radiation, individually or in combination with certain metal ions (Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺), containing in waste mine waters and exhibit bactericidal activity of their own were demonstrated. In all experiments the suspension culture sanitary indicator microorganisms *E. coli* was used. It was shown that the presence of metal ions can save energy (by reducing the UV dose), achieve the higher level of disinfection and continue bactericidal effect of UV rays.

Keywords: microorganism, bactericidal activity, UV-radiation, metal ions, mine waters.