

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи

ТИХОМИРОВА АНАСТАСИЯ ДМИТРИЕВНА

**ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БАКТЕРИЦИДНЫМИ АГЕНТАМИ**

05.23.04 - водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных
ресурсов

ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Самонин В.В.

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
1.1 Сорбционные технологии в водоподготовке	11
1.2 Проблема микробиологического загрязнения воды.....	14
1.3 Взаимодействие сорбента с микроорганизмами.....	22
1.4 Обеззараживающие сорбционные материалы	25
1.5 Активированные угли с бактерицидными добавками	28
1.6 Обеззараживающие добавки	31
1.6.1 Фуллерены	31
1.6.2 Красители.....	40
Выводы по первой главе.....	47
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
2.1 Материалы и реактивы	49
2.2 Методы исследования модифицированных активированных углей	51
2.2.1 Методики модифицирования активированных углей.....	51
2.2.2 Стандартные методики исследований	52
2.2.3 Микробиологические исследования	53
2.2.4 Оценка влияния света на свойства модифицированных углей.....	54
2.3 Метод обработки экспериментальных данных	55
Выводы по второй главе	57
ГЛАВА 3 МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ И ИХ СВОЙСТВА.....	58
3.1 Исследование углей из фильтра водопроводной станции.....	58
3.2 Изучение бактерицидной активности модифицирующих добавок.....	59
3.3 Получение и изучение углей, модифицированных красителями	60
3.4 Получение и изучение углей, модифицированных фуллеренами	72
Выводы по третьей главе.....	81

ГЛАВА 4	ОЧИСТКА ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ	83
4.1	Влияние пористой структуры углей на бактерицидные свойства модифицированных материалов.....	83
4.2	Влияние заполнения пористой структуры углей органическими соединениями, присутствующими в воде, на обеззараживающие свойства материалов	88
4.3	Изменение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в зависимости от исходного содержания бактерий в воде	89
4.4	Определение работоспособности модифицированных материалов в динамическом режиме	93
4.5	Влияние жесткости и цветности воды на обеззараживающие свойства модифицированных материалов.....	95
4.6	Регенерация модифицированных материалов	99
	Выводы по четвертой главе.....	103
ГЛАВА 5	ФОТООБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	105
5.1	Влияние основных характеристик светового излучения на водную микрофлору.....	105
5.2	Влияние основных характеристик светового излучения на обеззараживающие свойства модифицированных углей в водной среде	106
5.3	Технико-экономическое обоснование.....	111
	Выводы по пятой главе.....	114
	Заключение	116
	Список сокращений и условных обозначений	119
	Список литературы	120
	Приложение А	140
	Приложение Б	142

Введение

Актуальность темы исследования. Актуальной проблемой современного общества является охрана окружающей среды и здоровья человека. Современная экологическая обстановка не позволяет использовать воду в питьевых целях без предварительной водоподготовки. Важной задачей технологии водоподготовки является удаление всех потенциально опасных примесей, способных нанести вред здоровью человека. В связи с этим в последние годы активно внедряются сорбционные технологии в процессы очистки воды, позволяющие устранять широкий спектр загрязняющих веществ.

Наибольшее распространение в представленной области получил активированный уголь (АУ), использование которого позволяет извлекать из воды органические примеси, удалять остаточный хлор, а также улучшать органолептические свойства воды.

АУ находит применение в процессах водоподготовки на станциях доочистки воды (Южная водопроводная станция (блок К-6), ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»), в бытовых сорбционных фильтрах (кассеты фильтрующие сменные для фильтров «Аквафор», «Барьер») для доочистки водопроводной воды, а также может быть использован в устройствах очистки воды малой производительности (переносные портативные фильтры).

В ходе эксплуатации в слое АУ могут накапливаться микроорганизмы в случае их поступления на стадию сорбционной очистки и проникновения в пористую структуру адсорбента. При этом сорбция органических веществ в пористой структуре способствует развитию микрофлоры в адсорбенте, что приводит к биообрастанию загрузки и, как следствие, ухудшению бактериологического состава воды на выходе с фильтра.

Перспективным направлением для устранения такого неблагоприятного эффекта и продления срока службы адсорбентов и сорбционных фильтров является применение сорбентов, импрегнированных бактерицидной добавкой. Наиболее распространенной такого рода добавкой является серебро. Механизм действия

серебра на микрофлору обусловлен выходом его ионов в воду при концентрациях, превышающих его ПДК в воде, что придает ей значительную бактерицидность и оказывает негативное подавляющее воздействие на микрофлору желудочно-кишечного тракта человека.

Вышеперечисленные факты послужили причиной поиска альтернативных применению серебра компонентов, иммобилизованных на АУ, для подавления жизнедеятельности бактерий в водных средах.

Степень разработанности темы исследования. Основанием для исследований, проводимых в работе, явились работы российских и зарубежных ученых, изучавших методы доочистки питьевой воды, связанные с использованием различных материалов, оказывающих бактерицидное действие на микроорганизмы в водной среде: В. Л. Драгинский, Л. А. Кульский, В. П. Герасименя, Д. Г. Дерябин, К. Н. Генералова, В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, Ю. А. Феофанов, Б. Г. Мишуков, В. Н. Клушин, В. И. Решняк, С. М. Чудновский, Г. В. Андриевский, С. В. Ширинкин, А. Н. Ким, И. А. Тарковская и др.

Цель исследования заключается в разработке способа глубокой очистки воды углеродными адсорбентами, модифицированными бактерицидными агентами.

Задачи исследования:

1 Выбор наиболее эффективных бактерицидных добавок для получения модифицированного углеродного адсорбента и разработка методики их нанесения на АУ.

2 Определение влияния модифицирующей добавки на обеззараживающие и сорбционные свойства АУ.

3 Анализ особенностей процесса очистки воды на модифицированном углеродном адсорбенте.

4 Изучение обеззараживающего эффекта модифицированных материалов под действием света с различными характеристиками в условиях повышенного бактериального загрязнения воды.

Объектом исследования являлась вода, обогащенная клетками бактерий культуры *Escherichia coli* (*E. coli*).

Предметом исследования является способ глубокой очистки питьевой воды с применением модифицированного АУ.

Научная новизна:

1 На основании экспериментальных микробиологических исследований исходного и модифицированного углей в статических условиях показано, что АУ, модифицированный красителем бриллиантовым зеленым (БЗ), обладает высокой бактерицидной активностью в отношении *E. coli* в воде.

2 Установлено, что введение в АУ микроконцентраций (0,001 % масс.) красителя не приводит к смыву агента из адсорбента в количествах, превышающих ПДК при взаимодействии с водной средой, при этом обеспечивая снижение фекального загрязнения воды более, чем на 97 %.

3 Нанесение красителя БЗ на АУ позволяет сохранять сорбционные характеристики материала, придавая ему дополнительные обеззараживающие свойства.

4 Установлена оптимальная концентрация фуллеренов для получения АУ, обладающего способностью подавлять микроорганизмы в водной среде, составляющая 0,004 % масс.

5 В результате исследований эффективности применения модифицированного материала в динамических условиях установлено, что АУ, импрегнированные как красителем БЗ, так и фуллеренами, обладают лучшими обеззараживающими свойствами по сравнению с немодифицированным и серебросодержащим АУ.

6 Показано, что степень очистки воды от бактерий можно повысить путем изменения освещенности материалов, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами.

Теоретическая значимость работы заключается в составлении наиболее полного представления о процессе подавления жизнедеятельности бактериальных

клеток посредством модифицированного активированного угля и выделении факторов, влияющих на данный процесс.

Практическая значимость работы:

- разработан экономически эффективный способ совершенствования технологии подготовки питьевой воды с использованием углеродного сорбента, модифицированного красителем БЗ и фуллереном, для глубокой очистки воды от бактериальной микрофлоры в присутствии органических примесей;
- достигнута высокая эффективность работы материала по подавлению микрофлоры в водной среде, содержащего оптимальное количество фуллерена равное 0,004 % масс., на 35 % превышающая эффективность АУ, содержащего иное количество фуллеренов;
- установлено увеличение в два раза ресурса фильтра на основе АУ, модифицированного красителем БЗ, в сравнении с фильтрующей загрузкой АУ, импрегнированного серебром, в условиях бактериального загрязнения (на примере *E.coli*) очищаемой воды до 3000 КОЕ/см³.
- выявлено, что модифицирование АУ красителем БЗ позволяет полностью очищать воду с ОМЧ равным 120 КОЕ/см³ в отношении микробиологического показателя и предотвращает биообрастание загрузки фильтра.

Методология и методы исследования. В основу работы положено импрегнирование АУ различными добавками с их размещением на активной поверхности сорбента, что дает возможность придавать ему дополнительные свойства с целью расширения спектра применения. Данное модифицирование осуществляется за счет химического связывания агента с активными группами на поверхности сорбента, либо за счет физического взаимодействия модификатора и пористой структуры материала.

Большая часть экспериментальных данных была получена посредством проведения микробиологических исследований с использованием воды, обогащенной *E. coli*, а также воды из природных источников. В работе применялись классические методы анализа сорбционных характеристик модифицированных материалов и определения показателей качества воды.

В диссертации представлены результаты научно-исследовательских работ, полученные автором лично и в сотрудничестве с научными работниками кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ).

Положения, выносимые на защиту:

- модифицирование АУ красителем БЗ придает материалу бактерицидную активность в отношении *E. coli* в воде;
- введение микроконцентраций (0,001 % масс.) красителя в пористую структуру сорбента не приводит к выходу агента в водную среду в количествах, превышающих ПДК, при этом обеспечивая снижение содержания бактерий в воде более, чем на 97 %;
- модифицирование АУ красителем БЗ придает материалу обеззараживающие свойства, сохраняя сорбционные характеристики АУ, с достижением более глубокой степени очистки воды;
- сравнительными исследованиями модифицированных материалов установлено, что оптимальное содержание фуллеренов в АУ, эффективно подавляющее микроорганизмы в водной среде, составляет 0,004 % масс.;
- экспериментально показано, что АУ, импрегнированные как красителем БЗ, так и фуллеренами, обладают лучшими обеззараживающими свойствами в динамических условиях испытаний по сравнению с немодифицированным и серебросодержащим АУ;
- показана возможность повышения степени очистки воды от бактерий, путем изменения освещенности АУ, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в проведении основного объема теоретических и экспериментальных исследований, представленных в диссертационной работе, включая постановку задач работы, проведение лабораторных исследований, обобщение полученных данных. Кроме того, автором были подготовлены материалы для опубликования и принято участие в ряде конференций.

Область исследования соответствует требованию паспорта научной специальности ВАК 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов, пункт 5 «Методы обеззараживания и кондиционирования природных и сточных вод, обеспечивающие санитарно-гигиенические, токсикологические и эпидемиологические требования, технологические схемы и конструкции используемых сооружений, установок и аппаратов», пункт 7 «Применение коагулянтов, флокулянтов, катализаторов, сорбентов и других реагентов для очистки сточных и природных вод, обработки шламов и осадков».

Степень достоверности и апробации результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались в рамках ряда конференций (включая международные и всероссийские): IV Международной научной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 24 – 28 сентября 2012 г.); Научно-практической конференции, посвященной 184-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 29 – 30 ноября 2012 г.); VIII Всероссийской олимпиаде молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, СПбГУТД, 10 – 14 мая 2012 г.); III научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки СПбГТИ(ТУ)» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2 – 4 апреля 2013 г.); XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 15 – 19 апреля 2013 г.); IX Всероссийской олимпиаде молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, СПбГУТД, 12 – 16 мая 2013 г.); Научно-практической конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 27 ноября 2013 г.); Научно-практической конференции аспирантов и магистрантов «Эволюция и революции в методологии химии и химических технологий» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 27 февраля 2014 г.); IV научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки СПбГТИ(ТУ)» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 31 марта – 2 апреля 2014 г.); Всероссийской

конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 14 – 18 апреля 2014 г.); X Всероссийской олимпиаде молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы» (Санкт-Петербург, СПбГУТД, 11 – 14 мая 2014 г.); Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения Т. Г. Плаченова (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 16-20 июня 2014 г.); Научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2 – 3 декабря 2014 г.); V научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки – 2015» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 25 – 27 марта 2015 г.); II Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 13 – 17 апреля 2015 г.); Международной научной конференции и XI Всероссийской студенческой олимпиады молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», (Санкт-Петербург, СПбГУТД, 11 – 14 мая 2015 г.); Научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 187-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 3 – 4 декабря 2015 г.); VI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки – 2016» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 30 марта – 1 апреля 2016 г.). Результаты научных исследований отмечены Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга и субсидированы в рамках Конкурса грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и научных институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга в 2014 г. (Диплом Правительства Санкт-Петербурга серия ПСП №14510) и 2015 г. (Диплом Правительства Санкт-Петербурга серия ПСП №15684).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК. Материалы исследования вошли в учебное пособие и внедрены в учебный процесс (приложение А).

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Сорбционные технологии в водоподготовке

Сорбционные технологии находят широкое применение в области водоподготовки в последние десятилетия. В качестве сорбентов используются иониты, шунгит, но наибольшее распространение получили углеродные сорбенты, а именно АУ.

АУ за счет наличия развитой пористой структуры обладает эффективными сорбционными свойствами, что служит основополагающей причиной применения его для очистки питьевой воды. Углеродные сорбенты нацелены на удаление из водной среды органических компонентов антропогенного происхождения и хлора, а также, обладая дезодорирующим эффектом, удаляют неприятный запах [1].

Для очистки питьевой воды можно применять как порошковый, так и гранулированный АУ [2]. АУ, частицы которого не превышают 100 мкм, относится к порошковым [3] и служит для осветления воды и ее обесцвечивания. Применение порошкового АУ основано на введении порций сорбента в очищаемую воду с последующим отделением твердых частиц от жидкой среды путем фильтрования.

Гранулированный АУ используется преимущественно в фильтрующих установках, принцип работы которых основан на пропускании жидкости через шихту сорбционного материала.

На настоящий момент в водоподготовительных процессах используется большое разнообразие АУ как зарубежного, так и отечественного производства. К числу таких сорбентов относятся АУ Filtrosorb, NWC, БАУ, АГ-3 и др.

Рассматривая современные станции подготовки питьевой воды можно отметить, что АУ в технологическую схему может вводиться по-разному [4]. Так, например, на южной водопроводной станции г. Санкт-Петербурга новый блок К-6 оснащен скорыми гравитационными фильтрами с двухслойной загрузкой (песок и АУ). При этом вода, подходящая к фильтрационной ступени, первоначально подвергается очистке на следующих стадиях:

- предварительное озонирование воды;
- осветление воды: коагуляция, флокуляция и отстаивание в полочном отстойнике.

Перечисленные стадии очищают воду от большей части микроорганизмов (до 87 %) [5], коллоидных и грубодисперсных веществ. При этом к скорым гравитационным фильтрам подходит вода, содержащая растворенные органические вещества (нефтепродукты, фенолы) и остаточное количество микроорганизмов.

Еще одним примером применения сорбционных технологий является Рублевская станция водоподготовки в г. Москва. Схема водоочистки приведена на рисунке 1.

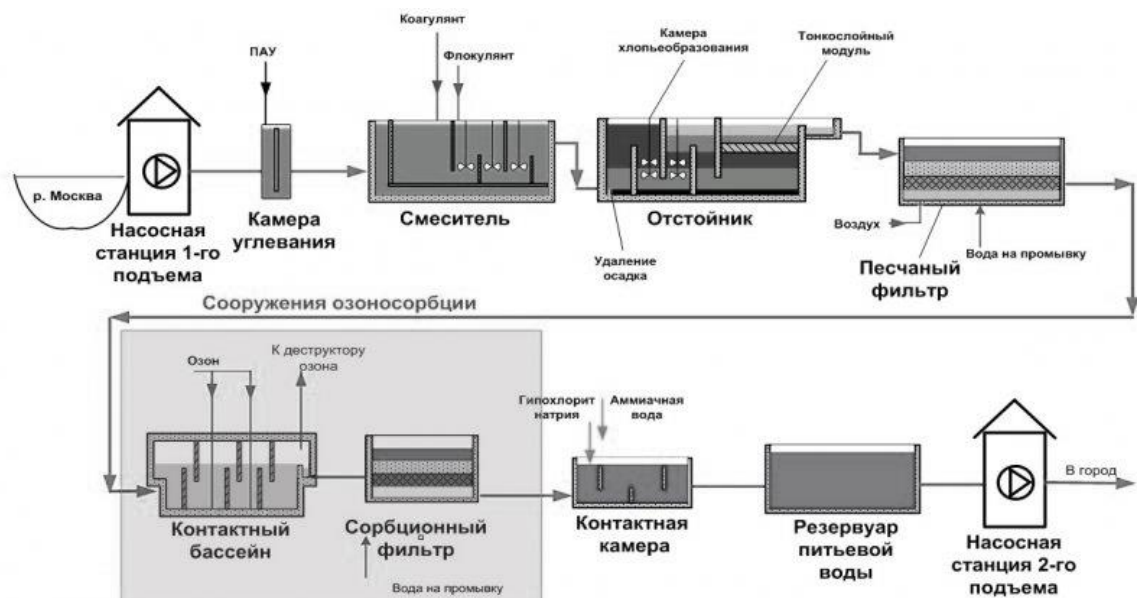


Рисунок 1 – Схема очистки воды на Рублевской станции водоподготовки г. Москва [6]

Схема одновременно включает использование как порошкового (ПАУ), так и гранулированного АУ (сорбционный фильтр). Учитывая технологические стадии очистки, можно утверждать, что к сорбционному фильтру вода подходит приблизительно такого же качества, как и в случае Южной водопроводной станции г. Санкт-Петербурга.

Углеродный слой не только избавляет воду от органических примесей, но и позволяет устранить активный хлор. Кроме того, за счет развитой пористой структуры сорбент способен улавливать клетки микроорганизмов, тем самым обеспечивая кратковременный обеззараживающий эффект [7].

Однако в ходе длительной эксплуатации было выявлено, что углеродные сорбенты служат весьма благоприятной средой для размножения микроорганизмов [8-10]. В случае неполноценной работы стадий очистки, предшествующих сорбционному фильтру, возможно ухудшение работы АУ, ввиду процессов, отображенных на рисунке 2 и способствующих задержке микроорганизмов в слое АУ.

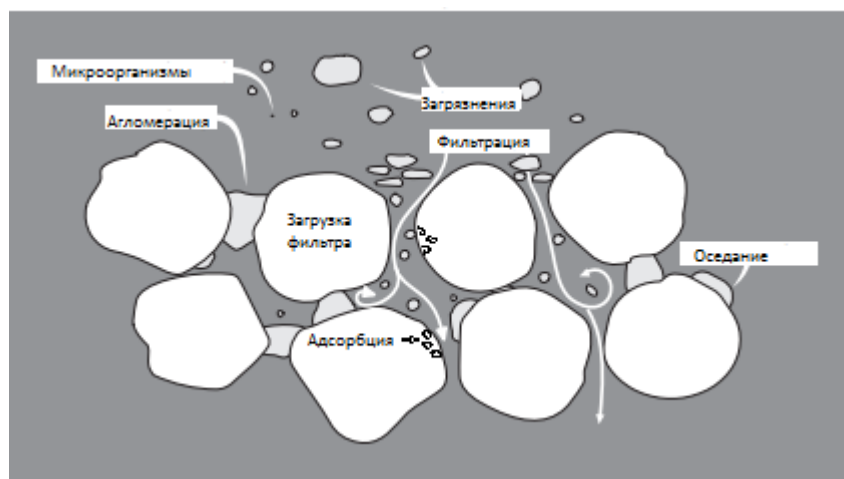


Рисунок 2 – Процессы, протекающие в загрузке сорбционного фильтра [11]

С течением времени и по мере значительного размножения микроорганизмов в загрузке АУ, качество воды на выходе с фильтра снижается в отношении микробиологического показателя. В связи с этим на крупных станциях водоподготовки после сорбционной очистки всегда следует стадия обеззараживания. Наиболее остро данная проблема стоит в процессах бытовой доочистки воды, где биообрастание шихты сорбента привело к необходимости введения дополнительных бактерицидных добавок. Более подробно представленная проблема будет рассматриваться в последующих разделах.

1.2 Проблема микробиологического загрязнения воды

Природная вода представляет собой сложную систему, содержащую большое количество разнообразных минеральных и органических примесей. Минеральный состав воды из природного источника определяется характером геологических слоев, через которые она протекает. Органические вещества попадают в водные системы из почв, а также в результате биологических процессов, протекающих в водоемах. Улучшение качества природной воды для хозяйственно-питьевых целей достигается путем очистки ее на станциях водоподготовки. Современные водоочистные технологии включают в себя различные стадии, позволяющие обезвредить природную воду, удалив из нее взвеси, коллоидные частицы, а также растворенные вещества. Помимо твердых и жидких загрязнителей, наличие которых в питьевой воде способно губительно сказываться на здоровье человека [12], в водных системах (преимущественно в поверхностных водах) находятся различные вредоносные микроорганизмы.

Все микроорганизмы и особенно бактерии отличаются чрезвычайно высокой способностью обмена веществ. Помимо интенсивного метаболизма, существенным отличием микроорганизмов от макроорганизмов является высокая приспособляемость к условиям окружающей среды [13]. Они способны усваивать все имеющиеся в природе органические вещества, причем необходимые ферменты синтезируются в их клетках по мере необходимости. Таким образом, «всеядность» микроорганизмов, их исключительно высокая приспособляемость к окружающим условиям и способность переноситься потоками воздуха, вследствие малого размера, обеспечивают их вездесущность [14]. Основные формы бактерий, обитающие в воде, представлены на рисунке 3.

Микрофлора водоемов определяется особенностями конкретной водной среды и может быть представлена двумя группами микроорганизмов: аутохтонные и аллохтонные [15]. Аутохтонная микрофлора – совокупность микроорганизмов, постоянно живущих и размножающихся в воде. Аллохтонная микрофлора

представлена микроорганизмами, случайно попавшими в воду и сохраняющимися в ней сравнительно короткое время.

1 Сферические формы



2 Палочковые формы



3 Жгутиковые формы (примеры)

атрихальные формы — без жгутиков (см. выше пп. 1 и 2)

монотрихи



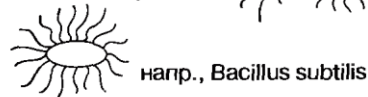
лофотрихи



амфитрихи



перитрихи



напр., *Bacillus subtilis*

4 Стебельковые формы

Напр.:



Caulobacter

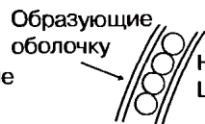


Gallionella

5 Нитчатые и/или разветвленные формы



Напр., некоторые цианобактерии



Образующие оболочку

Напр., *Sphaerotilus*, *Leptothrix* и др.



Актиномицеты

Рисунок 3 – Общий вид морфологии различных бактерий [16]

Как уже говорилось выше, биологические объекты в воде могут быть представлены бактериями и вирусами. Некоторые из них могут относиться к группе патогенных и вызвать инфекционные заболевания [17]. В связи с этим

состояние водоемов и подаваемой из них водопроводной воды должно соответствовать требованиям санитарного биологического контроля.

Содержание микроорганизмов в 1 см³ воды природных водоемов, как грунтовых вод, так и открытых водоемов, может составлять несколько миллионов и более. Грунтовые подземные воды, как правило, являются более чистыми ввиду того, что подвергаются своеобразной фильтрации через почву, в результате чего большая часть микроорганизмов задерживается в фильтрующем слое. Микрофлора открытых водоемов подвержена колебаниям и зависит от климатических условий, времени года. Существенное влияние на состояние водных источников оказывают загрязнения, поступающие в них со сточными и канализационными водами, отходами промышленных и других предприятий.

В результате попадания в водоемы значительного количества бактерий, вирусов и возбудителей инфекций вместе с органическими соединениями, служащими питательными веществами для них, с хозяйственно-бытовыми и сточными водами возникает дефицит самоочищения воды, что приводит к глобальной экологической проблеме [18].

По данным Всемирной организации здравоохранения, более 80 % всех заболеваний сегодня прямо или косвенно связаны с употреблением загрязненной воды [19]. Для предотвращения возможности заражения человека, воду на станциях водоподготовки подвергают дезинфекции различными методами.

Безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении обеспечивается ее соответствием нормативам по микробиологическим показателям, что определяет ее качество и пригодность к потреблению. Эпидемиологическая безопасность питьевой воды в соответствии с [20] оценивается по нескольким показателям. Большая роль среди них отводится термотолератным колиформам (ТКБ), как истинным показателям фекального загрязнения, и общим колиформам. ТКБ входят в состав общих колиформных бактерий (ОКБ).

ОКБ – грамотрицательные, оксидазонегативные, не образующие спор палочки, способные расти на дифференциальных лактозных средах, ферментирующие лактозу до кислоты и газа при температуре + 37 °С в течении (24

– 48) ч [21].

ТКБ обладают всеми признаками ОКБ, и к тому же способны ферментировать лактозу до кислоты, альдегида и газа при более высокой температуре (+44 °C) в течение 24 ч.

Общее микробное число (ОМЧ) является еще одним микробиологическим показателем, характеризующим общую численность микроорганизмов, который определяется по росту мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, способных образовывать колонии на мясопептонном агаре при температуре инкубации + 37 °C в течение 24 ч. Этот показатель, используемый для характеристики эффективности очистки питьевой воды, рекомендован при оценке качества воды в динамических условиях.

Негативное воздействие, выраженное солнечным светом, конкурентной микрофлорой и т.п., оказывающее неблагоприятное влияние на патогенные микроорганизмы, не становится причиной сокращения длительности времени сохранения их в водной среде. В летнее время при наличии в воде органических веществ, щелочной pH и благоприятной температуры некоторые из них способны даже размножаться [22].

Сегодня обязательным условием получения воды питьевого качества является ее обеззараживание до пределов, отвечающих установленным гигиеническим нормативам.

Нормативы, которым должна соответствовать вода, прошедшая различные стадии водоочистки, в отношении содержания микроорганизмов представлены в таблице 1.

Для удаления из воды вредоносных микроорганизмов в процессах водоподготовки применяется дезинфекция. Дезинфекция воды представляет собой комплекс санитарно-технических мер по уничтожению возбудителей инфекционных заболеваний (бактерий, микробов, вирусов) [23].

Чаще всего эффективность дезинфекции питьевой воды оценивают по наличию/отсутствию колиформных бактерий, не являющихся патогенными,

однако выступающих как эффективный индикатор бактериального загрязнения воды.

Таблица 1 – Нормативы по микробиологическим и паразитологическим показателям [20]

Показатели	Единицы измерения	Нормативы
ТКБ ¹	Число бактерий в 100 см ³	Отсутствие
ОКБ ^{1,2}	Число бактерий в 100 см ³	Отсутствие
ОМЧ ²	Число образующих колоний бактерий в 1 см ³	Не более 50
Колифаги ³	Число бляшкообразующих единиц в 100 см ³	Отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий ⁴	Число спор в 20 см ³	Отсутствие
Цисты лямблий ³	Число цист в 50 см ³	Отсутствие
ПРИМЕЧАНИЯ ¹ При определении проводится трехкратное исследование по 100 см³ отобранной пробы воды. ² Превышение норматива не допускается в 95 % проб, отбираемых в точках водозабора наружной и внутренней водопроводной сети в течение 12 месяцев, при количестве исследуемых проб не менее 100 за год. ³ Определение проводится только в системах водоснабжения из поверхностных источников перед подачей воды в распределительную сеть. ⁴ Определение проводится при оценке эффективности технологии обработки воды.		

Колиформные бактерии были выбраны как индикаторы бактериологического качества воды на основании следующих причин [24]:

- Более длительный цикл жизни в водной среде в сравнении с патогенными микроорганизмами.
- Способ определения колиформных бактерий отличается простотой и дешевизной.
- Колиформные бактерии менее чувствительны ко многим способам дезинфекции, чем патогенные микроорганизмы.

Дезинфекция может быть первичной и вторичной и осуществляться физическими и химическими методами. Первичная дезинфекция направлена на

подавление патогенных микроорганизмов, вторичная – на поддержание обеззараживающего эффекта [25].

Физические методы обеззараживания могут быть представлены механическими, термическими и лучистыми способами дезинфекции [26]. Наибольшее распространение в процессах водоочистки получили лучистые способы обеззараживания, представляющие собой облучение воды различными бактерицидными лучами.

В технологиях водоподготовки зафиксированы случаи использования ультрафиолетового (УФ) излучения (длина волны от 10 нм до 400 нм) еще в начале XX века. В настоящее время для обеззараживания [27, 28] используется «ближняя область»: (200 – 400) нм. Наибольшим бактерицидным действием обладает электромагнитное излучение на длине волны (200 – 315) нм и максимальным проявлением в области (260±10) нм. В современных УФ-устройствах применяют излучение с длиной волны 253,7 нм.

УФ-лучи оказывают воздействие на структуру ДНК и РНК, в результате чего в них наблюдаются фотохимические реакции, приводящие к проявлению бактерицидных свойств излучения по отношению к живому организму [17]. Кроме того, действие УФ-излучения вызывает нарушения в структуре мембран и клеточных стенок микроорганизмов. Всё это в конечном итоге приводит к их гибели.

Таким образом, УФ-излучение – надёжный физический метод дезинфекции, однако требует дополнительной подготовки воды до соответствия следующим требованиям [27], что накладывает некоторые ограничения на его применимость в водоочистных технологиях:

- мутность – не более 2 мг/дм³ (прозрачность по шрифту ≥ 30 градусов);
- цветность – не более 20 градусов платино-кобальтовой шкалы;
- содержание железа (Fe) – не более 0,3 мг/дм³ [20] и 1 мг/дм³ (по технологии установок УФ);
- коли-индекс – не более 10 000 шт./дм³.

Существующие в нашей стране сооружения водоподготовки и водоотведения для обеспечения требуемой степени очистки воды от патогенных микроорганизмов [29] преимущественно используют химические методы обеззараживания – хлорирование, озонирование.

Наиболее распространенным методом обеззараживания воды во всем мире является хлорирование с использованием газообразного хлора, гипохлорита натрия или калия [30], а в странах, экономически менее развитых – хлорной извести. Реакция хлорирования сопровождается выделением атомарного кислорода, который не только окисляет органические примеси, но и уничтожает бактерии.

Эффективность обеззараживания воды хлором зависит в основном от начальной дозы хлора и продолжительности его контакта с водой [31]. Механизм бактерицидного действия хлора заключается во взаимодействии с составными частями клетки микроорганизма, в первую очередь с ферментами. Изменения в структуре ферментов ведут к нарушению обмена веществ в клетке микроорганизма и ее отмиранию [23]. Бактериологическая активность различных хлорсодержащих дезинфектантов находится в ряду: хлорамин < хлорная известь < гипохлориты ≤ хлор < диоксид хлора.

Преимуществами хлорирования являются достаточно высокая эффективность, наличие остаточного обеззараживающего действия, производимый эффект обесцвечивания, отсутствие воздействия на процессы коагуляции и фильтрования.

В процессе хлорирования воды при наличии в ней органических примесей образуются токсичные летучие галогенорганические соединения [32]. Это в основном соединения, относящиеся к группе тригалогенметанов: хлороформ, дихлорбромметан, дибромхлорметан, бромформ, а также четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэтилен, хлорфенолы [33-35]. Подобного рода токсины способны оказывать замедленное отравляющее воздействие на организм человека. Кроме того, высокая токсичность хлора и хлорсодержащих соединений приводит к необходимости строгого соблюдения повышенных требований техники безопасности при хранении и дозировке данных соединений.

Удаление микроорганизмов из водной среды возможно осуществлять также посредством совместного использования физических и химических методов [36]. Стоит отметить, что часть крупнейших бактерий, выступая как грубодисперсные примеси, могут быть удалены фильтрованием или осаждением. Бактерии и вирусы, обладающие размерами, которые переносят их в разряд мелкодисперсных загрязнений, могут быть удалены коагуляцией или флотацией [37, 38].

Развитие науки и ряд проблем, связанных с водоподготовительными процессами, стимулировало разработку и ввод в эксплуатацию прогрессивных технологий. Значительный интерес представляют методы фотообеззараживания, основанные на применении сенсibilизатора и излучения света на частоте видимого диапазона. Фотосенсibilизаторы представляют собой вещества, поглощающие свет и вызывающие химические реакции [39]. Существует физическая и химическая сенсibilизация. При физической сенсibilизации происходит перенос энергии возбужденных молекул сенсibilизатора (донора) к невозбужденным молекулам реагента (акцептора). При химической сенсibilизации возбужденные молекулы сенсibilизатора вступают в химическую реакцию с реагентом или растворителем, образуя промежуточное соединение. Далее в результате термической реакции этого промежуточного соединения с реагентом образуются продукты, и восстанавливается сенсibilизатор. В отличие от физической сенсibilизации, при химической не образуются возбужденные молекулы реагента [40].

В настоящее время фотосенсibilизатор используется в качестве основного компонента в лекарственных формах при фотодинамической терапии злокачественных образований и других заболеваний [41, 42].

В последние годы предложено новое применение фотосенсibilизаторов в физико-химической технологии обеззараживания воды. Метод обеззараживания воды от бактериального загрязнения основан на сродстве к клеткам активных фотосенсibilизаторов, генерирующих синглетный кислород под действием источника излучения в присутствии кислорода, вызывая гибель микроорганизмов [43].

Согласно ряду опубликованных патентов, в качестве фотосенсибилизаторов для подавления микрофлоры водной среды могут выступать такие соединения как соль профлавина с органической кислотой [44], а также различные красители, в частности фталоцианины [45-47].

К физико-химическим методам также можно отнести сорбционные методы, которые все чаще находят применение на станциях водоподготовки. Однако, сорбенты удаляют часть микроорганизмов за счет процессов адсорбции, что в последующем может служить источником бактериального заражения, ввиду развития микрофлоры в слое загрузки.

1.3 Взаимодействие сорбента с микроорганизмами

Взаимодействие сорбционных материалов с микроорганизмами целесообразно изучить на примере биотехнологии, где посредством адсорбции осуществляют иммобилизацию ферментов и микробных клеток [48, 49]. В качестве носителей, перспективными являются АУ и углеродные волокна [50]. Важной особенностью выступает то, что при адсорбции клеток бактерий на различных углеродных носителях сохраняется их ферментативная активность.

Способы иммобилизации клеток на пористых носителях могут быть сведены к четырем основным методам [51]:

- химический, обусловлен наличием на поверхности микроорганизмов различных реакционноспособных группировок (-ОН, -COOH, -SH),
- электроудерживание, заключающийся в удерживании микроорганизмов на поверхности носителей в электрическом поле,
- механический, состоящий в заключении микробной клетки в ячейку, разрешающей доступ к ней субстрата, но препятствующей ее собственному перемещению,
- физический, который обычно представлен адсорбцией, использующей способность многих микроорганизмов закрепляться на носителях и продолжать жизнедеятельность в обездвиженном состоянии.

Таким образом, можно отметить, что в технологической схеме водоподготовки с использованием АУ процесс адсорбции бактериальных клеток неизбежен. Размер некоторых микроорганизмов приведен в таблице 2. На основании литературных данных [52] известно, что размер бактерий составляет (1–10) мкм, что относит их к категории коллоидных частиц, подверженных наиболее сильной адгезии [53].

Таблица 2 – Линейные размеры микроорганизмов [49]

Вид бактерий	Линейные размеры, мкм
<i>Bacillus subtilis</i>	(0,7–0,8) x (2,0–3,0)
<i>Escherichia coli</i>	(0,3–1,0) x (1,0–6,0)
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,5 x 1,0
<i>Thiobacillus thioparus</i>	0,5 x (1,0–3,0)
<i>Rickettsia prowazeki</i>	(0,3–0,6) x (0,8–2,0)

Сорбция клеток за счет адсорбционных процессов обуславливается многими факторами, такими как вид и форма бактерий, степень сродства бактерий к поверхности материала, окружающая среда (состав, кислотность), кроме того велико значение пористой структуры сорбента. Так в работе [51] отмечается, что число поглощенных бактерий не всегда пропорционально удельной поверхности материала, и во многом зависит от вида бактерий (почкующиеся, спорообразующие), что напрямую обуславливает их возможность проникновения в поры определенных размеров. К.Н. Генералов в своих работах [50, 55] уделяет большое внимание адсорбции клеток на углеродных материалах и отмечает, что данный процесс зависит от площади свободной поверхности, которая в случае АУ в основном складывается из макропор. Автор рассматривает как наиболее яркий пример уголь БАУ-А, обладающий развитой макропористой структурой и демонстрирует преобладающее количество адсорбированных бактерий именно в области макропор (рисунок 4).

Помимо АУ процесс адсорбции клеток микроорганизмов может протекать на минеральных сорбентах, а именно на цеолитах и силикагелях, что продемонстрировали авторы работы [56]. Результаты проведенного исследования показали, что сорбция клеток *E. coli* протекает наилучшим образом в области малых значений удельной поверхности сорбентов.

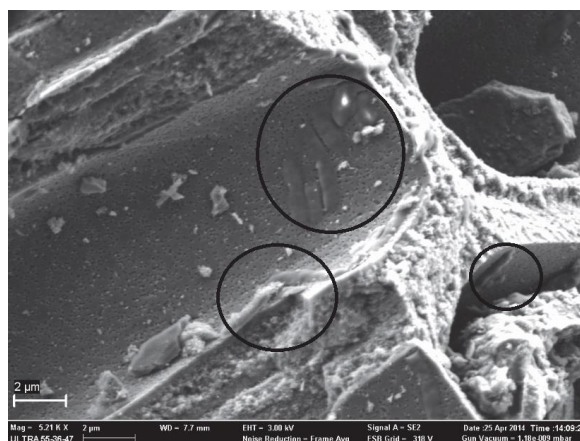


Рисунок 4 – Адсорбированные клетки бактерий на БАУ-А [50]

Авторами работы [57] было установлено, что сорбция бактерий на углеродном волокнистом сорбенте проходит в две фазы. Им удалось сделать подобный вывод за счет использования фазовоконтрастной микроскопии. Группой ученых было выявлено, что в первые минуты после смешивания бактерий и сорбента происходит прочное прикрепление малого количества микроорганизмов к углеродной поверхности (начальная фаза). Затем наступает вторая фаза процесса, представляющая собой формирование рыхлых, но устойчивых скоплений бактериальных клеток рядом с поверхностью углеродных волокон (спустя 40 минут). Постепенно данные скопления образовывали муфты вокруг некоторых участков углеродных фибрилл, которые, примерно за час, вбирают в себя все бактериальные клетки из суспензии. Кроме того, авторами было отмечено, что связывание совершенно различных клеток (*Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus cereus*) протекает сходно, несмотря на различия этих видов по морфологическим и физиологическим свойствам.

1.4 Обеззараживающие сорбционные материалы

Существуют природные материалы, обладающие весьма эффективной способностью подавлять бактерии. Большинство сорбентов снижает количество бактерий в водной среде за счет сорбционных процессов [58]. Однако существует материал, чьи обеззараживающие свойства обусловлены не только адсорбцией. Ярким представителем такого рода сорбентов является горная порода – шунгит.

Шунгит находит применение в процессах водоочистки уже несколько десятков лет [59, 60]. Отмечается его высокая активность по тяжелым металлам, а также по некоторым классам органических веществ, таким как, например, фенолы [61].

В ряде работ [62, 63] также была показана значительная эффективность данных материалов в отношении микробного загрязнения воды. Так авторы [64] изучили влияние шунгитовых пород на различные виды микроорганизмов (патогенные - *Corynebacterium diphtheria*; условно-патогенные - *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*; непатогенные - *E. coli*, *Salmonella enteritidis*).

Заключением работы явилось, что шунгит обладает выраженными ингибирующими свойствами на микроорганизмы и степень эффективности зависит как от концентрации шунгита, так и от экспозиции его воздействия. Наибольшие бактерицидные свойства шунгита проявляются в 10 % концентрации через 48 часов инкубации на *E.coli*, *Salm. enteritidis* и *C.diphtheria*. Наиболее устойчивыми оказались условно условно-патогенные микроорганизмы *St. aureus* и *C. albicans*.

Также были проведены исследования в работе [59], где анализ обеззараживающих свойств шунгита проводился в статических условиях при периодическом перемешивании. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование более мелкой фракции шунгита позволяет повысить степень обеззараживания сточных вод.

Отмечаемый обеззараживающий эффект, оказываемый шунгитом на микрофлору воды, предположительно обусловлен наличием в его структуре фуллеренов [65, 66].

Однако материалов с природным бактерицидным свойством не много, а необходимость в них существует во многих процессах, где используются сорбенты. В связи с чем зачастую прибегают к использованию дополнительных добавок, обеспечивающих обеззараживающий эффект таких, как серебро, йод и др.

Среди ионообменных материалов особый интерес представляют материалы с включениями наноразмерных частиц серебра, что придает им довольно сильные бактерицидные и бактериостатические свойства [67].

Так, например, в патентах [68, 69] предложены изобретения, представляющие собой бактерицидные материалы, нацеленные на использование в фильтрах для обеззараживания и очистки воды. Исследователи рассматривают способы обеззараживания воды от вирусов и бактерий, используя в качестве сорбента йодсодержащую и серебросодержащую ионообменные смолы.

При контакте бактерицидной добавки, полученной согласно изобретению [69], с водой происходят следующие процессы:

- 1 выделение молекулярного йода в воду;
- 2 выделение ионов серебра в воду по ионообменному механизму;
- 3 восстановление молекулярного йода до йодида при контакте с углеродным материалом;
- 4 взаимное связывание йода и серебра с образованием нерастворимого осадка.

Процесс формирования йодида серебра лимитируется выделением компонентов из гранул ионообменных смол. Использование ионообменных смол с одинаковым типом матрицы (гелевый, макропористый) обеспечивает равномерность диффузионных процессов выделения обоих компонентов. Рассмотренный способ обработки воды приводит к некоторому вымыванию бактерицидов, что в результате ухудшает качество воды, делая ее не пригодной для употребления без доочистки. Кроме того, происходит загрязнение смол, приводящее к потере ими обменных характеристик. Для предотвращения данного явления дополнительно в смесь ионообменных смол вводят активированные

углеродные материалы. В качестве углеродного материала может быть использован АУ с йодным числом не менее 900 мг/г в форме гранул.

Интерес к обеззараживающим сорбционным материалам наблюдается не только в области водоподготовки, но и в медицине. Так, в патенте [70] рассмотрен активный оксид алюминия с нанесенным поливинилпирролидоновым комплексом с содержанием серебра в количестве 0,3 % масс. Данное изобретение предложено в качестве весьма перспективного сорбента на минеральной матрице для использования в гемо-, энтеро-, вальверосорбции, за счёт сочетания детоксицирующих и бактерицидных свойств.

Известен способ [71] приготовления композиционного фильтрующего материала на основе минерального сырья (оксид алюминия, диоксид кремния и др.), обладающего антимикробной способностью за счет трехслойной структуры из серебросодержащих наночастиц на его поверхности. Введение серебра в матрицу производят с использованием слабого восстановителя двухвалентного Sn. За счет олова на поверхности материала создаются «центры роста» серебра, что в дальнейшем способствует образованию посредством фотоактивации трех серебросодержащих слоев, представляющих собой металлическое серебро, окиси серебра и кластеры серебра.

Помимо сыпучих сорбционных материалов модифицированию с целью получения бактерицидного материала подвергаются и волокнистые сорбенты. Например, в патенте [72] разработан сорбционно-активный нетканый полимерный волокнистый материал с закрепленными на его волокнах высокопористыми частицами гидрата оксида алюминия. Обеззараживающий эффект достигается за счёт адсорбированного на частицах гидрата оксида алюминия бактерицидного компонента, в качестве которого выбрано серебро. Представленная разработка нацелена на медицинскую промышленность, а именно на производство ранозаживляющих препаратов, обладающих высокими сорбционными свойствами, а также антибактериальной и противовирусной активностью.

1.5 Активированные угли с бактерицидными добавками

АУ обладают высокой сорбционной активностью, имеют развитую пористую систему, и вследствие чего их можно использовать в качестве носителей модифицирующих добавок, в том числе различных бактерицидных агентов. Широкое распространение в данной области получило серебро.

Большой вклад в изучение антимикробных свойств серебра внесен академиком Л. А. Кульским. Его работы [73, 74] свидетельствуют, что именно ионы металлов и их диссоциированные соединения вызывают гибель микроорганизмов. Однако механизмом этого воздействия заинтересовались относительно недавно, так как предполагалось априори, что этот механизм заключается в токсическом воздействии иона серебра напрямую на микроорганизм. За несколько десятилетий было выдвинуто множество теорий, объясняющих механизм действия данного металла на микроорганизмы. Наибольшее распространение получила адсорбционная теория [75], заключающаяся в адсорбции клетками бактерий ионов серебра. В результате взаимодействия электростатических сил между клетками бактерий (отрицательный заряд) и ионами серебра (положительный заряд), приводит к потере жизнеспособности первых. Помимо этого, возможно протекает ингибирование ферментов дыхательной цепи, а также разобщение процессов окисления и окислительного фосфорилирования в микробных клетках, в результате чего клетка гибнет [76].

Присадка серебра на АУ для использования его в фильтрующем слое может составлять от 0,01 до 1 % согласно [77]. При этом в США количество серебра не должно превышать 0,05 %, в Европе 0,1 % и лишь для очистки сильно загрязненной воды низкого качества рекомендовано использование 0,4 % серебра [78].

Чаще всего в основе получения АУ, импрегнированного серебром, лежит пропитка сорбента раствором азотнокислого серебра с последующей температурной обработкой или без нее [77].

В ходе довольно длительного применения представленного материала в быту был выявлен ряд недостатков. Серебро является тяжелым металлом, относится ко

2-му классу опасности [79], а его содержание в питьевой воде регламентируется, и не должно превышать $0,05 \text{ мг/м}^3$ [20]. Следует отметить, что организму человека серебро необходимо в ничтожно малых количествах, причем ни одно из известных заболеваний не вызывается дефицитом данного металла. Напротив, известно такое заболевание, как аргироз, заключающееся в отравлении серебром при его избыточном поступлении в организм [80]. Для бактерицидного действия серебра требуются его достаточно большие концентрации, составляющие величину около $0,15 \text{ мг/м}^3$. При меньшей концентрации серебро оказывает лишь бактериостатическое действие, останавливая рост бактерий, но, не обеспечивая прекращения их жизнедеятельности. Также отмечается устойчивость некоторых видов бактерий (например, спорообразующих) к действию антисептика, что также может негативно сказываться на качестве получаемой воды.

На основании вышеперечисленных особенностей предпринимаются меры по улучшению АУ, модифицированных серебром и поиск альтернативных решений.

Одним из вариантов усиления обеззараживающего эффекта является введение дополнительного бактерицидного агента. Данное решение представлено в патенте [77], где АУ модифицируют раствором азотнокислого серебра с дополнительно введенным сульфатом меди в количестве $(0,8 - 1,0) \%$ масс. Однако введение второго тяжелого металла, повышая эффективность фильтрующего материала, значительно снижает безопасность его применения.

В патенте [81] предложено заменить в фильтрующих установках часть АУ на цеолит, содержащий серебро в пониженной концентрации. Рассматриваемый фильтр содержит слои цеолита $((2 - 14) \%$ от всего объема фильтра), АУ $((80 - 90) \%)$ и цеолита, модифицированного серебром $((6 - 8) \%)$. Однократная обработка цеолита водным раствором азотнокислого серебра позволяет благодаря катионному обмену окклюлировать в полостях каркаса цеолита серебро в виде катиона практически полностью. Представленный наполнитель позволяет улучшить органолептические свойства питьевой воды и снизить расход серебра. Авторы установили, что катионы в гидратированном цеолите ведут себя так же, как в растворе соли (свободно перемещаются в полостях каркаса). Контакт бактерий с

катионами серебра, располагающегося в полостях каркаса цеолита, усиливается за счет способности цеолитов сорбировать микроорганизмы, что закономерно приводит к увеличению и ускорению бактерицидного действия данного элемента. Однако, предлагаемый способ модифицирования цеолита не обеспечивает закрепления ионов в структуре цеолита, что приводит к вымыванию серебра, ухудшая качество очищенной воды.

Повышенный интерес проявляется к изучению воздействия на организм наночастиц серебра (коллоидное серебро), поскольку использование серебра в виде наночастиц дает возможность в сотни раз уменьшить концентрации серебра с сохранением всех бактерицидных свойств [82].

Коллоидное серебро представляет собой суспензию, состоящую из микроскопических наночастиц серебра в деминерализованной и деионизированной воде. Типичные частицы наносеребра обладают размером 25 нм [83]. Серебру в коллоидной форме свойственна большая удельная поверхность, что позволяет увеличивать область контакта серебра с бактериями и вирусами, гораздо улучшая его дезинфицирующие свойства.

Однозначного мнения по поводу механизма действия наносеребряных частиц на бактерии нет, поэтому данная область активно изучается. Однако известно, что наночастицы размером менее 10 нм в диаметре способны связываться с клеточной стенкой бактерии, вызывая ее перфорацию, что в конечном итоге приводит к гибели микроорганизма [84]. Кроме того, автор отмечает, что бактерицидная активность наноразмерного серебра может изменяться в зависимости от таких факторов, как размер частиц, форма, время контакта и вид бактерий.

Сочетание наночастиц с различными материалами (полимеры, пористые основы) приводит к снижению собственной агломерации коллоидного серебра. При этом создание композиционных материалов с использованием наноразмерного серебра дает возможность получать обеззараживающие материалы.

Наночастицы серебра, нанесенные на пористую основу, находят активное применение в фильтрах для очистки воздушных сред [85, 86], обеспечивая полное

подавление жизнедеятельности бактериальных клеток при исходном содержании до 3500 КОЕ/см³.

Кроме того, встречаются работы [87], где серебряные наночастицы рассматриваются в качестве модификатора для получения обеззараживающего АУ. Авторы получали коллоидное серебро в виде водной дисперсии из водно-органического раствора наночастиц серебра на основе ПАВ в неполярном растворителе. Концентрация наноразмерных частиц серебра находилась в диапазоне (0,0002 – 0,003) г-ион/дм³. В ходе экспериментов было отмечено, что АУ, модифицированный коллоидным серебром, в 2-3 раза усиливает подавление жизнедеятельности бактерий (на примере *E.coli*) в сравнении с углем без наноразмерных частиц серебра. Однако для получения водной дисперсии наночастиц серебра используется ПАВ, что создает риск выхода данного вспомогательного агента в воду, ухудшая ее показатели.

Токсичность наночастиц серебра на данный момент остается под вопросом. Согласно статье [88] проводились опыты на крысах, в результате чего было выявлено, что при ингаляционном введении наночастиц серебра отмечается поражение печени и легких, что ухудшает состояние организма животного, повышая холестерин и способствуя образованию гиперплазии желчных протоков.

В настоящее время на рынке РФ [89-91] имеется ряд фильтрующих картриджей для очистки воды, включающих в своем наполнителе АУ, импрегнированные серебром.

1.6 Обеззараживающие добавки

1.6.1 Фуллерены

Во второй половине восьмидесятых годов при исследовании продуктов парообразования одной из форм аллотропной модификации углерода (графита) в вольтовой дуге методом масс-спектрометрии был выявлен отображаемый пик, соответствующий массе из 60 атомов углерода, C₆₀, нескольких других более

слабых пиков, соответствующих C_{70} , C_{76} и др. Эти углеродные материалы получили название – фуллерены [92].

Фуллерены представляют собою выпуклый замкнутый многогранник, связанный в пяти и шестичленные кольца, связь которых даёт возможность замкнуть полиэдр. Наиболее полно изучен представитель семейства фуллеренов - C_{60} , состоящий из 60 атомов углерода и имеющий внешний диаметр около 0,7 нм [93]. Структура фуллеренов различного состава приведена на рисунке 5. Фуллерены могут быть образованы свыше 60 атомами углерода, при этом их форма начинает смещаться в сторону эллипсоидной.

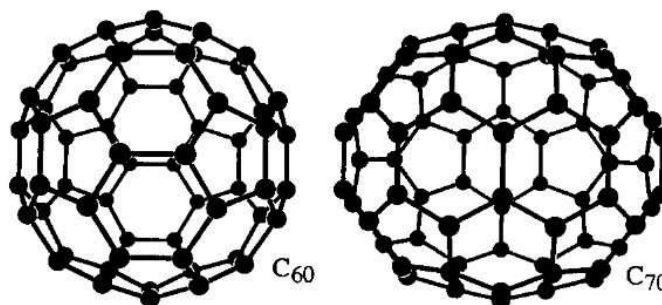


Рисунок 5 – Структура фуллеренов различного состава [94]

В научно-технической литературе [95, 96] существуют данные о том, что фуллерены обладают бактерицидными свойствами, которые были выявлены относительно недавно. Однако за короткий период времени фуллерены смогли себя зарекомендовать в качестве хороших бактерицидных агентов. Они обладают антимикробными и противовирусными свойствами даже в микроконцентрации $5 \cdot 10^{-7}$ молей [97]. Авторами [96] продемонстрирована противовирусная активность фуллеренов против различных ДНК- и РНК-содержащих вирусов, вирусов различных токсометрических групп, различающихся по структуре генома, морфологии и механизму репликации.

Исследователи Оренбургского университета в своей работе [98] рассмотрели влияние суспензии углеродных наночастиц на кишечную палочку - *E. coli*. В опыте исследованию подвергались одностенные нанотрубки с различной степенью очистки, многостенные углеродные нанотрубки, фуллерены и фуллерены,

модифицированные $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ группами. В результате было обнаружено, что слабо очищенные нанотрубки убивают бактерии активнее очищенных. Эксперимент демонстрирует, что клетки кишечной палочки, инкубированные с трубками, уменьшились в размере в среднем на 20 нм, а также произошло внешнее нарушение структуры бактерий. Авторы предположили, что нарушение структуры бактерий произошло вследствие наличия аморфного углерода и металлических катализаторов, являющиеся примесями. Очищенные углеродные нанотрубки, соприкасающиеся с поверхностью клеток бактерий, особого воздействия на жизнестойкость культуры ученые не выявили. Фуллерены, модифицированные карбоксильной группой, не проявили ярко выраженных бактерицидных свойств. Однако фуллерены, модифицированные аминными группами, наоборот являются прекрасными бактерицидами.

В медицинских целях наибольший интерес представляют стабильные водные растворы фуллеренов. Однако стабильность такого рода растворов зависит от множества факторов. В настоящее время известны различные приемы для их получения, при этом большинство из получаемых систем представляют собой коллоидные растворы [99]. На рисунке 6 продемонстрированы идеальные и реальные растворы фуллеренов [100], из чего видно, что фуллеренам свойственно объединяться в кластеры.

Дерябин установил [101], что с увеличением дисперсности коллоидных растворов фуллеренов увеличивается их обеззараживающая способность (тест в отношении *E. coli*).

Еще одной особенностью работы с фуллеренами является сложность выделения чистых фуллеренов. Отделение смеси фуллеренов от посторонних примесей не составляет труда, однако разделение фуллереновой смеси представляет собой трудоемкий процесс. В связи с чем важна возможность получения водных растворов из фуллеренов различной чистоты. В статье [102] авторы установили, что коллоидные растворы, полученные из смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} устойчивы и, в процессе перехода из твердой фазы в жидкую, соотношение фуллеренов остается постоянным.

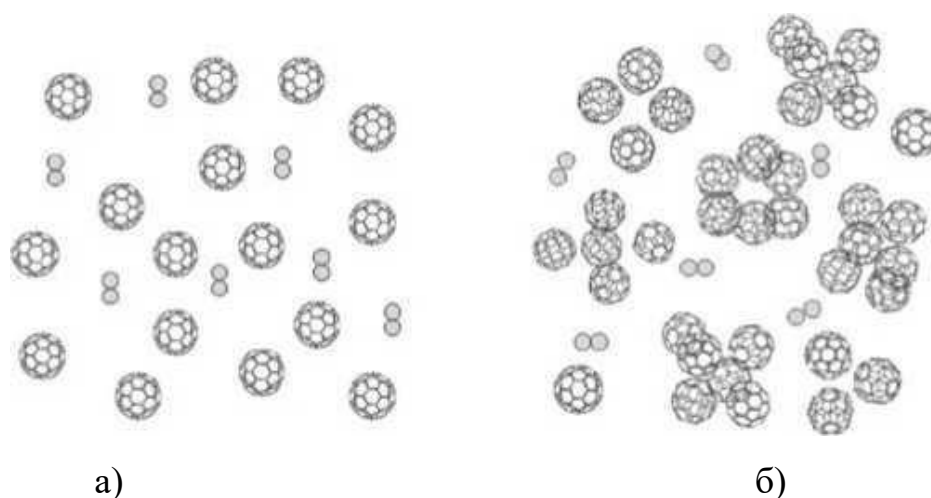


Рисунок 6 – Схематическое представление идеального (а) и реального (б) раствора фуллерена в присутствии молекулярного кислорода

Процессы водоочистки, в том числе от микрофлоры, реализуются, как правило, в проточном режиме при пропускании воды через слой сорбента. В данном случае применение фуллеренов может быть осуществлено при их закреплении на поверхности пористого носителя [103].

В свете работ [104-106] по исследованию АУ, модифицированных фуллеренами в микроколичествах (0,02 – 0,04) мг/г были показаны высокие сорбционные свойства углей при очистке от органических соединений, остаточного содержания хлора, а также катионов металлов.

Фуллерены, ковалентно примыкающие к поверхности адсорбента, в отличие от других бактерицидных агентов, не перемещаются в раствор, а проявляют обеззараживающее действие на границе раздела твердой и жидких фаз. Данное явление объясняется тем, что микроорганизмы, внесенные в очищенную модифицированным углем воду, не гибнут [107].

В статье [108] показано влияние расположения фуллерена в силикагеле на его способность подавлять *E.coli*. В работе использовались два метода модифицирования – «поверхностный», когда фуллерен наносили на материал из водного раствора, и «объемный», когда модификатор внедряли на стадиях получения силикагеля. При взаимодействии бактерий с силикагелем или АУ [104,

109], «поверхностно» модифицированными фуллеренами, количество бактерий в среднем уменьшилось в 45 раз, что говорит о ярко выраженных бактерицидных свойствах. В случае введения фуллерена в процессе синтеза силикагеля отмечается распределение модификатора во всем объёме материала, что приводит к снижению количества бактерий в 2 раза (содержание фуллерена 0,04 мг/г). Отсюда следует, что фуллерен, выступая в качестве бактерицидного агента, приводит к подавлению бактерий, находясь закреплённым на поверхности адсорбента.

На современном рынке немаловажно поддерживать экологическую безопасность выпускаемой продукции. В связи с этим, рассматривая фуллерены как перспективный материал для использования в медицинских, биохимических и технологических целях, необходимо учитывать их токсичность.

Фуллерены обладают большой реакционной способностью в сравнении с аналогичными наночастицами, что может вызывать высокую потенциальную опасность вредного воздействия на организм человека [110].

Сведения о вредоносном действии фуллеренов очень противоречивы. Ряд работ зарубежных авторов [111,112] свидетельствует об отсутствии у фуллеренов способности оказывать угнетающее действие на живой организм, в то время как в статье [113] говорится об абсолютно противоположных зависимостях.

Авторы статьи [88] рассматривают фуллерены как вид техногенных наночастиц, способных оказывать влияние на организм человека. Из проведенного обзора было выявлено, что фуллерен в сравнении с углеродными нанотрубками не опасен и не обладает цитотоксичностью.

При этом в статье [114] оценивалось влияние наночастиц фуллеренов на состояние крыс при внутривенном введении. Дозы составили 15 и 25 мг/кг. Инъекция 25 мг/кг в течение 5 мин привела к смерти 10 % подопытных крыс. Причиной смерти явилось связывание фуллеренов с белками плазмы, инактивируя активность печени.

Исследования [115] показали, что водно-минеральный раствор природных фуллеренов концентрацией (0,25 – 0,5) мг/дм³ обладает ноотропным эффектом и

может использоваться в качестве лекарственного средства, применяемого в клинических ситуациях, требующих улучшения мнестических функций.

Л. Б. Пиотровский с коллегами отмечает в своем исследовании [116] антиоксидантные свойства фуллеренов. В обзоре также авторы упоминают о ряде работ, которые обосновывают токсичность фуллеренов без анализа токсичности растворителя, используемого для приготовления раствора фуллеренов.

Андреевский и его коллеги уверены, что немодифицированные фуллерены не представляют угрозы окружающей среде, и с ними можно обращаться, как с обыкновенной сажей [117].

Помимо чистых фуллеренов или их смесей токсичность может быть присуща и их производным. А. В. Смолина в своей исследовательской работе [118] оценивала механизм действия водорастворимых производных фуллерена C_{60} на терапевтические мишени болезни Альцгеймера. В результате было установлено, что поликарбоксильные производные фуллерена улучшают память мышей, повышают исследовательскую активность и не оказывают побочных психостимулирующих эффектов, что свидетельствует о перспективности создания на их основе лекарственных препаратов для лечения болезни Альцгеймера.

Важным достижением является проведенное исследование Шипелиным В. А. в отношении токсиколого-гигиенической характеристики фуллеренов и его производных. В своей работе [119] автор внутрижелудочно вводил крысам наноразмерные дисперсии фуллерена C_{60} и его производные в дозах от 0,1 до 10 мг/кг массы тела. В результате были выявлены изменения показателей, свидетельствующих о наличии у образцов общетоксического действия на организм животных, включая дозозависимое снижение относительной массы печени, а также повышение на 100 % проницаемости стенки тонкой кишки для макромолекул белка. Исследователь установил, что максимальная недействующая доза фуллерена C_{60} и его гидроксильных производных при подостром пероральном поступлении составляет (1 – 10) мг/кг массы тела/сут. Кроме этого анализировалась биodeградация фуллерена в крови. Было выявлено, что углеродный материал деградирует в течении 6 часов инкубации. В целом, автор дает заключение о том,

что необходимо ввести гигиенические нормы по контролю фуллеренов в продукции и в окружающей среде.

Однако среди потребительской продукции в последние годы можно встретить питьевую воду и оливковое масло, активированные фуллеренами [120], производители которых заявляют о том, что фуллерены не только не несут опасность здоровью человека, а даже способны продлевать ему жизнь.

Действие фуллеренов на живые организмы объясняется также и наличием у них фотосенсибилизирующих свойств. Фотосенсибилизаторы способны осуществлять фотобиологические процессы под действием светового излучения. Условно всякий фотобиологический процесс можно разделить на несколько стадий [121]:

- 1 поглощение кванта света молекулой;
- 2 внутримолекулярные процессы обмена энергией (фотофизические процессы);
- 3 межмолекулярные процессы переноса энергии возбужденного состояния;
- 4 первичный фотохимический акт, сопровождающийся образованием короткоживущих, нестабильных фотопродуктов;
- 5 темновые реакции, заканчивающиеся образованием стабильных продуктов;
- 6 биохимические реакции с участием фотопродуктов;
- 7 общефизиологический ответ на действие света.

При взаимодействии света с фотосенсибилизатором могут протекать реакции двух типов:

- I тип - молекула фотосенсибилизатора вступает в окислительно-восстановительные реакции с переносом электронов или протонов и образованием промежуточных радикальных продуктов, которые затем взаимодействуют с кислородом (химическая сенсibilизация);
- II тип - молекула фотосенсибилизатора передает избыток энергии молекуле кислорода, которая при этом переходит в высокоактивное синглетное состояние (физическая сенсibilизация).

Скворцевич и Романов в своей статье [95] утверждают, что под действием видимого света фуллерены способны переходить в триплетное состояние, что дает им возможность взаимодействовать с молекулярным кислородом с образованием его синглетной формы. При этом авторы отмечают, что стимуляция образования синглетного кислорода зависит от состава фуллерена. Так, фуллерен C_{60} способствует переходу кислорода в возбужденное состояние на 100%, в то время как C_{70} - лишь на 81 %.

Кластеры фуллеренов, зачастую встречающиеся в водных системах фуллеренов, способны образовывать с кислородом комплексы, обеспечивающие окислительный эффект под действием света. Данное явление рассмотрено в [100] и наглядно продемонстрировано на рисунке 7.

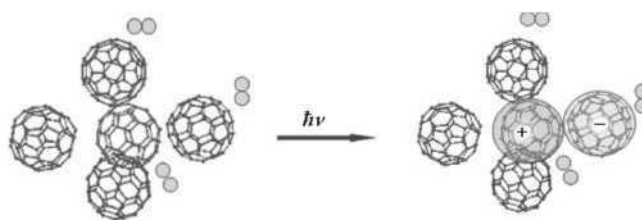


Рисунок 7 – Образование комплексов $^2[C_{60}^- + O_2]$ и $^2[C_{60}^+ + O_2]$ при фотовозбуждении кластеров фуллеренов

Как видно из рисунка 7 под действием света происходит перенос заряда в кластере фуллеренов, в результате чего осуществляется переход энергии, что способствует образованию комплексов с кислородом. Автор утверждает, что комплексы существуют только в присутствии света и после удаления источника распадаются, а окислительный эффект устраняется.

В отсутствии же кислорода, как говорится в работе Урванова [122], фуллерен под воздействием видимого или УФ-излучения переходит в плохо растворимую даже в органических растворителях фотополимеризационную фазу за счет образования между молекулами ковалентных связей.

Ширинкин и Шапошников в своих исследованиях анализируют [123, 124] свойства молекул C_{60} , заключенных в объемную оболочку из воды, так называемые

гидратированные фуллерены. Авторы отмечают, что фуллерены, переведенные в водный раствор по методу Андриевского [125], заключающегося в растворении фуллеренов в органическом растворителе с последующим переводом в воду и обработкой ультразвуком (УЗ), находятся в гидратированной форме и обладают высокой биологической активностью.

Более подробно в статье [123] описано отличие процесса фотовозбуждения гидратированных фуллеренов от принципа действия других фотосенсибилизаторов. Принципиальная схема представлена на рисунке 8. Авторы утверждают, что под действием света фуллерены способствуют генерированию супероксид-анион радикалов кислорода, которые между собой взаимодействуют в присутствии восстановителя с образованием перекиси водорода. Однако ввиду дальнейшего восстановления перекись водорода превращается в воду.

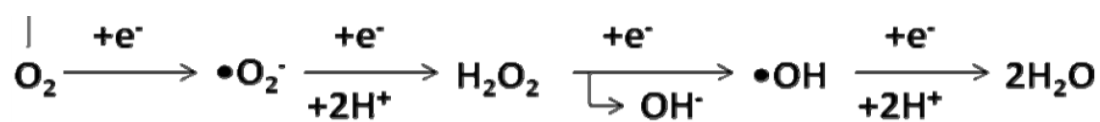


Рисунок 8 - Схема образования активных форм кислорода [121]

Таким образом, возбужденная светом молекула фуллерена вступает в фотохимическую реакцию II типа.

Однако механизм обеззараживающего действия фуллерена C_{60} , как продемонстрировано в статье [116], зависит от формы введения его в среду. Авторы подчеркивают, что использование поверхностей, модифицированных фуллереном, обладает существенным преимуществом при изучении его действия на клеточные культуры, так как в этом случае имеет место максимальный контакт клеток с фуллереном. Описанный эффект достигается за счет равномерного распределения модификатора по поверхности и колонизации бактерий в виде конфлюэнтного монослоя.

Фотодинамические свойства фуллеренов представляют особый интерес для медицинской области. В работе [126] изучено применение водорастворимых форм фуллеренов. Отмечено, что химическое модифицирование фуллерена приводит к

нарушению его электронной наложенности, снижая эффективность генерирования им синглетного кислорода.

Рассмотрена возможность применения фуллеренов для вирусной инактивации плазмы крови, с помощью создания нанокомпозитных материалов. Так в исследованиях Т. К. Крисько [127] вместо широко применяемого фотосенсибилизатора метиленового синего предложен способ получения твердофазного фотосенсибилизатора на основе силикагеля с нанесенными фуллеренами. В результате автором была выявлена фотостабильность фуллереновых фотосенсибилизаторов в условиях облучения, характерных для процесса фотодинамической инактивации вирусов (длительность облучения < 2 ч, 100 мВт/см^2 , видимый диапазон спектра).

Еще одним примером нанокомпозитного фотосенсибилизатора может служить разработка [128], представляющая собой порошок, состоящий из частиц пористого кремния с адсорбированными на их поверхности молекулами фуллерена.

Нанокомпозит по сравнению с фуллеренами имеет более высокую устойчивость к агрегации в водном растворе. Благодаря наличию фуллеренов, выступающих в качестве безупречного генератора кислорода, наблюдается высокая эффективность генерации синглетного кислорода. Хорошая устойчивость фотосенсибилизатора связана с ярко выраженным пространственным разделением адсорбированных молекул фуллерена нанокристаллами. Кроме того, пористый кремний является минимально токсичным элементом по отношению к живому и неживому организму [129].

1.6.2 Красители

Красители – органические соединения, обладающие способностью поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения в видимой и в ближних УФ и инфракрасной областях спектра, и не утрачивающие этой

способности при нанесении на различные тела. Поглощая часть световых лучей, эти соединения становятся цветными [130].

Основными областями использования красителей является текстильная и бумажная промышленность, промышленность пластических масс, резинотехнических изделий и др. Постепенно красители нашли свое применение и в биологии, а именно в гистологии и цитологии для окрашивания микропрепаратов различных микроорганизмов. Интерес к окрашивающим компонентам был вызван отсутствием цвета у большинства биологических объектов и трудностями в их различии. В ходе проведения работ с бактериями было замечено, что некоторые красители губительны для них [131]. В дальнейшем в медицинской сфере многие органические красители нашли применение в качестве лекарственных средств за счет своих антисептических свойств [132].

К группе красителей с обеззараживающими свойствами относят [133]:

- производные трифенилметана (бриллиантовый зеленый, фуксин);
- производные фенотиазина (метиленовый синий);
- производные акридина (акридиновые красители).

Особенностью противомикробного действия красителей является известная избирательность их действия на определенные группы микробов, состоящая в том, что некоторые микроорганизмы оказываются особенно чувствительными к действию тех или иных красителей.

Одним из наиболее известных представителей трифенилметанового ряда является краситель бриллиантовый зеленый (БЗ). Структурная формула красителя представлена на рисунке 9.

Получают золотисто-зеленый порошок БЗ конденсацией диэтиланилина с бензальдегидом в присутствии хлористого цинка с последующим окислением и перегруппировкой полученного лейкооснования и выделением его в виде оксалата [134].

БЗ обладает бактерицидными свойствами в отношении грамположительных микроорганизмов, таких как *Staphylococcus aureus*, *Corynebacterium diphtheriae*, а также оказывает фунгицидное действие в отношении некоторых патогенных

грибов. На грамотрицательные микроорганизмы лекарственные средства практически не влияет. В основе механизма действия БЗ лежит способность вытеснять водород из соединений, необходимых для обеспечения жизнедеятельности бактерий. В присутствии органических веществ, противомикробная активность снижается.

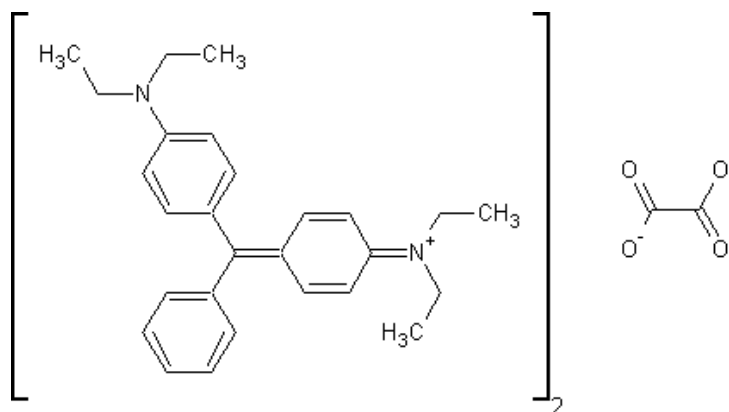


Рисунок 9 – Структурная формула БЗ

Метиленовый синий (МС), являясь производным фенотиазина, также известен своей противомикробной активностью. МС получается из диметил-п-фенилендиамина, который в нейтральной среде в присутствии тиосульфата натрия образует тиосульфоновую кислоту. При смешении последней с диметиланилином с последующим окислением и отщеплением серной кислоты при кипячении с разбавленной соляной кислотой образуется темно-зеленый кристаллический порошок с бронзовым блеском – МС [130]. В целом, можно отметить, что МС по своим антисептическим свойствам уступает БЗ [132], но весьма часто используется в качестве антисептика в медицине и в аквариумистике.

Акридиновые красители представляют собой производные акридина и 9-фенилакридина. Широкое распространение данные красители получили для окрашивания в кожевенной и текстильной промышленности. Кроме того, по своей природе акридиновые красители являются мутагенами и способны внедряться в ДНК [134]. При этом в медицинских целях используется одно из производных акридина – риванол (этакридина лактат). Этакридина лактат эффективен как

антисептик при инфекциях, вызванных кокковой флорой, особенно стрептококками.

В отношении влияния красителей на человеческий организм можно отметить, что многие красители, применяемые в промышленности, попадая в организм в виде пыли оказывают общее токсическое действие. Вызывают конъюнктивиты, кожные заболевания, главным образом открытых частей тела, в тяжелых случаях распространяются по всему телу. Такие заболевания могут возникать и от соприкосновения с окрашенными изделиями и поверхностями. Из красителей при попадании их в организм могут образовываться еще более токсичные продукты метаболизма. Например, из азокрасителей могут образовываться токсичные ароматические амины [135].

Органические красители преимущественно относятся к 3 или 4 классу опасности [136, 137], что свидетельствует о невысокой опасности данных веществ. Так, например, ориентировочно безопасный уровень воздействия красителя БЗ составляет $0,005 \text{ мг/м}^3$ [138], а ЛД_{50} $0,05 \text{ г/кг}$ [139]. Кроме того, ПДК органических красителей в водной среде варьируется от $0,0025$ до 10 мг/дм^3 [136].

Несмотря на токсическое действие красителей на организм человека и их способность вызывать различные заболевания, некоторые из них используют в медицине. Преимущественно в качестве лекарственных средств применяются красители, переведенные в жидкую среду, с помощью воды или других растворителей [140]. Таким образом, можно отметить, что в растворенном состоянии красители не оказывают пагубного влияния на здоровье человека.

В различных сферах применения красителей одним из основных требований является прочное их закрепление. Механизмы закрепления различны и каждый из них во многом зависит, как от химических и физических свойств основы для нанесения, так и от природы и строения самого красителя.

Наибольший интерес красители вызывают в текстильной промышленности, где глубоко изучены способы нанесения их на волокна. Так, например, при взаимодействии активного (прямого) красителя с волокном образуется ковалентная связь. Этому способствует наличие в составе красителя замещающей группы, а на

волокнистом материале групп (ОН-, SH-, NH₂-), способных к замещению. Количество таких групп должно быть достаточно велико, чтобы обеспечить окраску в насыщенные тона, и взаимодействие их с красителем должно проходить в условиях проведения процесса крашения. Для усиления данного процесса изменяется рН среды [141].

Большинство тканей окрашиваются прямыми красителями «методом истощения ванны», который заключается в самопроизвольном поглощении красителя из водного раствора без каких-либо вспомогательных веществ. Ряд красителей, способных растворяться в органических веществах могут быть закреплены на тканевых основах за счет ее пропитки подобным раствором с последующим удалением растворителя.

Процесс крашения любого волокнистого материала состоит из следующих основных стадий [142]:

- 1 диффузия красителя в растворе к поверхности волокна;
- 2 сорбция молекул красителя поверхностью волокна;
- 3 диффузия красителя внутрь волокнистого материала;
- 4 закрепление красителя внутри волокна.

При взаимодействии активного красителя с волокном химическую связь с волокном образует не весь краситель, часть его только адсорбируется, т. е. связывается с волокном за счет субстантивности [141]. Как правило, незакрепленный краситель находится в гидролизованной форме и требуется удаление его с волокна промывкой.

Однако не все красители способны закрепляться на материале лишь путем пропитки. Так называемые кубовые красители, нерастворимые в воде, перед нанесением на основу необходимо перевести в лейкосоединение. Процесс осуществляется в щелочной среде с восстановлением карбонильных групп в енольные. Другой вид красителей – сернистые, по своей природе являются пигментами, которые необходимо для нанесения на ткань восстановить, превратив в лейкосоединение, что увеличивает сродство с целлюлозой. После их поглощения

волокнами сернистые красители окисляются кислородом воздуха с образованием исходной не растворимой формы [142].

В последние десятилетия красители находят применение в производстве обеззараживающих материалов различного назначения. Так, например, в 1996 году компанией «Аквафор» была запатентована методика получения адсорбционно-бактерицидного углеродного материала [143]. Авторы с целью придания углеродным сорбционным материалам дополнительных бактерицидных свойств, ввели в активированные углеродные волокна бактерицидную добавку. В качестве модифицирующей добавки использовался бис-диэтиламин, трифенилкарбинола оксалат (БЗ) или 2-этокси-6,9-диаминоакридина лактат (риванол). Материал получали пропиткой волокон раствором бактерицидной добавкой в количестве (0,1 – 200) мг на г активированного углеродного волокна. Кроме того, было выдвинуто требование к используемому волокну: диаметр волокон (1 – 30) мкм, сорбционная активность по метиленовому голубому не менее 250 мг/г. Анализ свойств материала проводился в отношении *E.coli* и отмечалась высокая бактерицидная активность модифицированных волокон.

В патенте [144] В. А. Распопов с соавторами запатентовал способ обработки хирургического шовного материала. В данном изобретении хирургический шовный материал обрабатывают (1 – 10) % спиртовым раствором N,N,N',N'-Тетраметилтионина хлорида (МС). Данный способ позволяет получать шовный материал, обладающий длительным антимикробным действием с дополнительными окислительно-восстановительными свойствами, которые ускоряют процесс заживления тканей.

В диссертационной работе Минуллиной Р. Т. «Оценка токсичности наноматериалов с использованием микроорганизмов» впервые были получены гибридные системы на основе нанотрубок галлуазита и антисептика БЗ. Были продемонстрированы антибактериальные свойства полученного материала, а также длительное выделение активного антисептика из нанотрубок за счет образования нерастворимого комплекса бензотриазола с ионами Cu^{2+} , которые

формируют тонкий пористый слой, препятствующий полному высвобождению БЗ [145].

В патенте [146] описывается изобретение микрокапсул лекарственных препаратов на примере риванола, который может быть использован в качестве противомикробного, противогрибкового препарата наружного применения.

Одной из областей применения красителей является фотобиология, где зачастую они выступают в качестве фотосенсибилизаторов [121].

Фотодинамическое действие проявляется за счет необратимого повреждения светом биологических структур (или функций) в присутствии кислорода, сенсибилизированное введенными в клетки или организмы хромофорами (красителями).

Красители, способные проявлять фотобиологические эффекты, носят название – фотодинамические красители, и подразделяются на три класса [147]:

1 обладающие большим сродством к кислороду и малым сродством к восстановителям (ксантины, акридины, тиазины, рибофлавин);

2 являющиеся хорошими акцепторами водорода в возбужденном состоянии (антрахиноны, производные индантрена - флавантрен, пирантрен);

3 сходные по структуре с веществами предыдущей группы, но обладающие умеренным сродством к кислороду.

Фотодинамический краситель без светового воздействия может быть не токсичным, но в результате облучения и наличия кислорода вызывает фототоксический эффект [148].

Под воздействием света в случае красителей протекает фотодинамическая реакция II типа. После поглощения фотона с энергией $h\nu$ молекула красителя возбуждается и переходит из основного состояния S_0 сначала в синглетное $^1S^*$, а потом в триплетное возбужденное состояние $^3S^*$ (реакция 1). Затем происходит взаимодействие с молекулой кислорода (реакция 2) в результате которой образуется синглетный кислород [121].



Образующаяся в ходе реакции фотовозбуждения молекула кислорода в синглетном состоянии является чрезвычайно активной, типичные реакции с органическими молекулами приводят к образованию диоксиэтанов, гидропероксидов и циклических эндопероксидов.

Синглетный кислород в клетках окисляет в первую очередь аминокислоты в составе белков, значительно хуже липиды и сахара. Радиус цитотоксического действия синглетного кислорода в клетке не превышает (0,01 – 0,02) мкм, а продолжительность его жизни в биологических системах составляет менее 0,04 мс. Малый радиус цитотоксического действия синглетного кислорода обуславливает локальность воздействия, поскольку он повреждает только биоструктуры находящиеся в непосредственной близости от молекул фотосенсибилизатора [148].

Согласно [149] в водной среде наибольшая инаktivация микроорганизмов наблюдается при использовании положительно заряженных сенсибилизаторов (акридин, порфирин, фталоцианин). Автор высказывает предположение, что положительный заряд усиливает взаимодействие сенсибилизатора с отрицательно заряженной в водной среде поверхностью микроорганизмов.

Выводы по первой главе

1 Безопасность питьевого водоснабжения может быть обеспечена либо высоким качеством воды из источника, обусловленным хорошим санитарным контролем, либо надежной работой водоочистной системы. В современном мире водные источники подвергаются загрязнению ввиду различных причин, что приводит к необходимости использования станций водоподготовки, позволяющих

устранить из воды патогенные микроорганизмы, тяжелые металлы, органические вещества и т.д.

2 Широкое распространение сорбционных методов очистки как в промышленных, так и в бытовых масштабах привело к выявлению недостатка, присущего фильтрационной загрузке сорбента. В результате длительной эксплуатации в процессах подготовки питьевой воды сорбционный материал за счёт адсорбции микроорганизмов способствует их накоплению в слое сорбента. Постепенно сорбент становится благоприятной средой для их развития ввиду активного поглощения органических веществ, обеспечивающих питание бактерий. Наиболее распространенный способ устранения данной проблемы – применение серебра в качестве модифицирующей добавки. Однако, как показано в литературном обзоре, представленный метод борьбы с биообрастанием не лишен недостатков, что служит основой для поиска альтернативных решений.

3 Замена серебра другим бактерицидным агентом, способным придать сорбенту обеззараживающие свойства, является перспективным направлением не требующим значительных капитальных вложений. Проведенный литературный обзор свидетельствует об отсутствии опыта применения модифицированных углеродных сорбентов альтернативных серебросодержащему АУ в области подготовки питьевой воды.

4 При поиске добавок необходимо учитывать ряд требований. Таким образом, модификатор должен обладать бактерицидной активностью, низкой токсичностью для человека, быть экологически безопасным и стабильным при хранении, иметь низкую стоимость.

5 Выявлен ряд бактерицидных добавок, не использованных ранее в качестве модифицирующего агента АУ для повышения их способности к глубокой очистке водных сред. Исходя из анализа литературы, представленным требованиям могут соответствовать красители различных классов и фуллерены, обладающие высокой бактерицидной активностью в концентрации в разы ниже, чем серебро.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы и реактивы

В качестве исходного пористого материала для проведения модифицирования в ходе исследований были использованы АУ нижеследующих марок:

- АКУ – дробленый АУ, полученный из скорлупы кокосовых орехов, поставщик ООО «Аквафор», производство Индия, сертификат соответствия РОСС IN.HO03.C02232;

- NWC – дробленый АУ, полученный из скорлупы кокосовых орехов, NWC Carbon, Индия;

- АГ-3 – гранулированный АУ, полученный из каменноугольного сырья, ОАО «Сорбент», г. Пермь, ГОСТ 20464-75.

Выбор АУ обусловлен широким распространением данных марок в технологиях подготовки питьевой воды. Основные свойства представленных углей сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Характеристики АУ, используемых в работе [150, 151]

Марка угля	Размер частиц, US Mesh	Насыпная плотность, г/см ³	W _s , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _Σ , см ³ /г	Е, кДж/моль	МГ, мг/г
АКУ	12х40	0,46 – 0,53	0,41	0,31	0,11	0,30	0,72	23,8	250
АГ-3	7х14	0,48 – 0,50	0,32	0,49	0,10	0,24	0,85	19,4	240
NWC	6х12	0,48 – 0,52	0,40	0,26	0,16	0,47	0,89	20,7	240

В качестве модифицирующих агентов, исходя из литературного обзора (п. 1.6.1 и 1.6.2), были выбраны следующие вещества:

- Фуллерены C₆₀ (содержание C₆₀ – 92%), ЗАО «ИЛИП», г. Санкт-Петербург;

- Фуллерены C_{70} (содержание C_{70} – 90%), ЗАО «ИЛИП», г. Санкт-Петербург;
- Бриллиантовый зеленый (чда) – золотисто-зеленый порошок, ТУ 6-09-4278-88.

- Метиленовый синий (чда) – темно-зеленые кристаллы или порошок, доля нерастворимых в воде примесей не более 1 %, ТУ 2463-044-05015207-97.

- Акридиновый желтый (чда) – порошок от желто-коричневого цвета, доля нерастворимых в воде примесей не более 0,1%, ТУ 6-09-2603-78.

- Хромовый темно-синий (чда) – порошок темно-коричневого цвета, доля нерастворимых в воде примесей не более 0,1%, ГОСТ 14091-78.

- Фуксин основной (чда) – порошок коричневого цвета с зеленым блеском, ТУ 6-09-4068-75.

В качестве образца сравнения в работе исследовали АУ, импрегнированный серебром (0,1 % масс.), поставщик ООО «Аквафор».

В ходе исследований были использованы реактивы в соответствии со стандартными методиками, а также:

- 15-Краун-5эфир – вязкая жидкость желтовато-бежевого цвета, CAS 33100-27-5.

- Сульфид натрия (тех) – гранулы темно-коричневого цвета, ГОСТ 596-89.

- Гидроксид натрия (хч) – белые чешуйки, куски, цилиндрические палочки с кристаллической структурой на изломе, сильно гигроскопичен, ГОСТ 4328-77.

- Кальция хлорид (тех) – порошок или гранулы белого цвета ГОСТ 450-77.

- Ацетон (чда) – летучая бесцветная жидкость с характерным запахом, ГОСТ 2603-79.

- Фенол (тех) – белое кристаллическое вещество, ядовит, ГОСТ 23519-93.

- Бензол (хч) – бесцветная прозрачная горючая жидкость с характерным запахом, ГОСТ 5955-75.

- Хлороформ (хч) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, ГОСТ 20015-88.

- Гумат натрия – полидисперсные гранулы гумата натрия размером (0,1 – 4,0) мм, ТУ 2387-090-42315284-04.

- Питательная среда для выделения энтеробактерий сухая (Агар Эндо-ГРМ) – мелкодисперсный порошок бежево-розового цвета, гигроскопичен, светочувствителен, ФБУН «Государственный научный центра прикладной микробиологии и биотехнологии», г. Оболенск, ТУ 9398-027-78095326-2007.

2.2 Методы исследования модифицированных активированных углей

2.2.1 Методики модифицирования активированных углей

Получение водного раствора фуллеренов с помощью стабилизатора и нанесение их на пористый носитель осуществлялось в соответствии с [152].

Во всех методиках модифицирования АУ красителями расчет объема пропиточного раствора для заданной навески АУ проводился с учетом суммарного объема пор (V_{Σ}) модифицируемого материала. Масса красителя, рассчитывалась в соответствии с заданной концентрацией.

Для приготовления пропиточного раствора навеску БЗ помещали в заданный объем ацетона и перемешивали до полного растворения красителя. Сорбенты, пропитанные полученным раствором, подвергались УЗ-обработке (22 кГц, 100 Вт) в течение 30 мин. Далее образцы высушивались в течение 2 часов при температуре равной 100 ± 5 °С. Высушенные образцы поступали на стадию регенерации водяным паром при температуре в печи с адсорбентом 250 ± 10 °С (температура кипения ацетона $235,5$ °С [153]). Расход воды составлял 15 ± 2 г/г адсорбента.

Для приготовления пропиточных растворов навеску красителя помещали в заданный объем растворителя (вода/этиловый спирт) и перемешивали до полного растворения модификатора. Сорбенты, пропитанные полученным раствором, вылеживались 30 мин, после чего подвергались сушке в течение 2 часов при температуре равной 180 ± 5 °С.

Для получения образцов навеску АУ помещали в раствор красителя до его обесцвечивания. Массовое соотношение твердой и жидкой фазы составляло 1:20. Контроль концентрации красителя в растворе осуществлялся фотометрическим способом (КФК-2). После обесцвечивания раствора образцы высушивались при температуре равной 100 ± 5 °С.

2.2.2 Стандартные методики исследований

Определение предельного объема сорбционного пространства (W_s) проводилось в статических условиях эксикаторным методом по парам бензола [154]. Определение суммарного объема пор (V_Σ) проводилось по методике, описанной в [155]. Адсорбционная активность по метиленовому голубому (МГ) определялась по [156]. Исследование адсорбционной активности по йоду (I_2) проводилось согласно [157].

Анализ жесткости воды осуществлялся в соответствии с [158] комплексонометрическим методом. Исследование цветности воды проводилось в соответствии с [159] фотометрическим методом. Основная абсолютная погрешность фотоколориметра (КФК-2) при измерении коэффициентов пропускания не более ± 1 %.

Отбор культуры *E.coli* с поверхности плотной питательной среды производился в соответствии с [160]. Микробиологические исследования проводились в соответствии с [48]. Отбор проб осуществлялся в количестве 0,1 см³.

Анализ адсорбции красителей углями и остаточной концентрации красителя в промывном растворе проводились в соответствии с [161]. Основная абсолютная погрешность фотоколориметра при измерении коэффициентов пропускания не более ± 1 %. Степень закрепления фуллеренов на поверхности АУ оценивали спектрофотометрическим методом с использованием в качестве растворителя оксилола [151, 162, 163]. Эксперимент проводили с исходным модифицированным АУ. Затем через загрузку, сформированную из данного АУ, пропускали

дистиллированную воду, после чего АУ подвергали повторному анализу. Таким образом отслеживалась концентрация фуллеренов на поверхности угля. Основная абсолютная погрешность спектрофотометра (СФ-26) при измерении коэффициентов пропускания не более $\pm 1 \%$.

Проведение отработки угля по модельному раствору органических веществ осуществлялось по нижеописанной методике. Для создания модельного раствора применялись фенол, бензол и хлороформ, как наиболее распространенные органические примеси антропогенного происхождения, встречающиеся в воде [16]. Выбранные образцы выдерживали в модельном растворе, содержащем: бензол ($35,2 \pm 0,1$ мг), фенол ($4,3 \pm 0,1$ мг), хлороформ ($0,5 \pm 0,1$ мг). Общая концентрация органики составила – $40 \pm 0,1$ мг/дм³. Образцы выдерживались в данной среде при нормальных условиях в течение заданных промежутков времени для достижения различной степени отработки АУ. Степень отработки угля отслеживалась по адсорбционной емкости АУ по МГ и I₂, в соответствии со стандартными методиками, описанными в данном пункте.

2.2.3 Микробиологические исследования

Для оценки антимикробного действия полученных образцов использовали одну из типовых стандартных культур микроорганизмов [164] – *E. coli*. Эксперименты осуществлялись путем оценки фекального загрязнения воды [165]. Анализ фекального загрязнения воды проводился по количеству образуемых колоний *E. coli*, соответствующих количеству колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 см³, на питательной среде агар Эндо-ГРМ при температуре $37 \pm 0,5$ °С [21].

В качестве оцениваемого параметра использовали соотношение C/C_0 , характеризующее обеззараживающую эффективность и определяемое как отношение количества бактерий в воде с сорбентом в выбранный промежуток времени (C) к количеству бактерий в исходной обсемененной воде (C_0), выдержанной в течение заданного времени в аналогичных условиях.

В качестве исходной воды, подвергающейся очищению с помощью представляемых материалов, использовалась вода, обогащенная бактериями в концентрации превышающей реальные условия эксплуатации слоя сорбента с целью выявления эффективности работы образцов в сравнении друг с другом.

В статических условиях модуль проводимого эксперимента: 50 см^3 обсемененной воды / 1 г сорбента. Оценку изменения содержания бактерий в воде после взаимодействия с изучаемыми образцами проводили через выбранные промежутки времени. Изменение содержания бактерий в воде отслеживалось по контрольной пробе воды, не взаимодействующей ни с одним образцом.

Исследования обеззараживающих свойств выбранных образцов также проводились в динамических условиях, приближенных к промышленным условиям эксплуатации подобных материалов. Вода, обогащенная бактериями, самотеком пропусклась через шихту сорбента.

Условия динамического процесса:

- площадь сечения динамической трубки (S) – $4,5 \text{ см}^2$;
- линейная скорость пропускания раствора – $1,6 \text{ м/ч}$;
- высота слоя адсорбента : высота слоя воды над адсорбентом = 3:1.

Отбор проб на микробиологический анализ осуществлялся по истечению заданных промежутков времени на выходе с трубки. Результаты представлены в виде зависимостей изменения содержания бактериальных клеток в водной среде от отношения объема пропущенной воды (V_v) к объему шихты анализируемого сорбента ($V_{ш}$).

2.2.4 Оценка влияния света на свойства модифицированных углей

В работе проводилась оценка изменения величины сорбции под действием световых источников. Определение величины сорбции паров бензола проводилось по стандартной методике, описанной в [166] эксикаторным методом. Исследованию подвергались образцы, расположенные под источниками света, а

также в условиях его отсутствия. Время облучения исходного и модифицированного АУ составляло 3 ч с последующим контролем данных. Затем источник излучения удаляли, оставляя образцы в эксикаторах. Повторное взвешивание проводили спустя 24 ч от начала эксперимента.

В ходе экспериментов в работе были использованы источники излучения, представленные в таблице 4.

Таблица 4 – Освещенность исследуемых источников света

Источник света	Освещенность, лк	Условное обозначение в работе
Лампа накаливания		
Белый свет	735±59	БЛН
Красный свет	560±45	КЛН
Синий свет	190±15	СЛН
Светодиоды		
Белый светодиод	810±65	БС
Красный светодиод	132±11	КС
Синий светодиод	139±11	СС

Освещенность измерялась люксметром (ТКА-ПКМ/06) в видимой области спектра (380 – 760 нм) таким образом, что фотометрическая головка прибора была направлена параллельно плоскости измеряемого объекта. Контрольным образцом, для анализа влияния светового источника на количество бактерий в водной среде служил УФ-свет. Энергетическая освещенность в области спектра (280 – 400) нм – УФ, которая составила 660 ± 106 мВт/м².

Облучение образцов велось так, чтобы изменение температуры исследуемой воды под источниками излучения не превышало (1 – 2) °С в течение 3 ч.

2.3 Метод обработки экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных проводилась с целью оценки погрешности результатов измерений и определения границ доверительного интервала.

Погрешности определяли с учетом числа параллельно проводимых измерений и доверительной вероятностью 95 %. Число параллельных опытов определялось требованиями методики исследования и составляло не менее двух. При этом создавались и поддерживались одинаковые условия проведения эксперимента.

Расчеты и графическое представление результатов были осуществлены в среде Microsoft Office 2013 программными приложениями MS Word 2013 и MS Excel 2013. Расчет в рамках статистической обработки проводился на основании [167, 168] по алгоритму, представленному ниже.

Проводился расчет среднего арифметического X_{cp} всех n результатов измерения для отдельного опыта по формуле:

$$X_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n X}{n} \quad (3)$$

Среднеквадратичное отклонение S_{cp} рассчитывали с учетом, что результатов измерений (n) было менее 5, по формуле:

$$S_{cp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - X_{cp})^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

Затем находили коэффициент Стьюдента t для $n-1$ степеней свободы и доверительной вероятности 95 % [169] и рассчитывали доверительный интервал ΔX :

$$\Delta X = t \cdot S_{cp} \quad (5)$$

Полученные результат записывали в следующем виде:

$$X_{cp} \pm \Delta X \quad (6)$$

Выводы по второй главе

В ходе работы был получен ряд модифицированных АУ. В качестве модифицирующих добавок были рассмотрены красители различных классов:

- бриллиантовый зеленый (трифенилметановые диамины),
- фуксин (трифенилметановые триамины),
- хромовый темно-синий (азокрасители),
- метиленовый синий (тиазиновые красители),
- акридиновый желтый (акридиновые красители).

Из ряда фуллеренов рассматривались фуллерены C_{60} и C_{70} . Концентрация и методики нанесения выбранных добавок варьировались с целью выявления оптимальных условий для получения материалов с наиболее выраженными обеззараживающими свойствами.

В работе выполнялись исследования обеззараживающих свойств полученных образцов, а также исследовались сорбционные характеристики модифицированных материалов. В ходе выполнения исследования проводился анализ факторов, влияющих на свойства полученных образцов.

ГЛАВА 3 МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ И ИХ СВОЙСТВА

3.1 Исследование углей из фильтра водопроводной станции

Пробы АУ были отобраны из сорбционного фильтра действующей водопроводной станции, с целью проведения микробиологических исследований для выявления биообрастания АУ. Кроме того, был обнаружен осадок на стенках фильтра, который также был отобран для дальнейших исследований вместе с водой, прошедшей через фильтр.

Для проведения исследований навеску АУ помещали в емкость, после чего заливали дистиллированной водой. Осадок, взятый со стенок фильтра также переводился в водную среду. Результаты микробиологических исследований сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Результаты микробиологического исследования материалов действующей водопроводной станции

Исследуемый раствор	Микробиологический показатель, КОЕ/см ³
Вода, прошедшая через фильтр	1380±130
Раствор осадка со стенок фильтра: - с содержанием осадка 1 % масс. - с содержанием осадка 5 % масс.	910±50 2650±190
АУ из сорбционного фильтра - нижний слой - верхний слой	сплошной рост сплошной рост

В ходе эксперимента в представленных материалах были обнаружены микроорганизмы. Наблюдалась прямая зависимость увеличения числа бактерий от увеличения концентрации осадка. Микроорганизмы были обнаружены и в воде, прошедшей через фильтр. Также следует отметить, что при простой промывке АУ

водой в ней появляются бактерии. Проведенные испытания показали, что в ходе очистки воды АУ является благоприятной средой для размножения микроорганизмов.

3.2 Изучение бактерицидной активности модифицирующих добавок

Красители и фуллерены, как было показано в предыдущих разделах, способны оказывать на микроорганизмы губительное действие. Учитывая, что разрабатываемые материалы нацелены на применение в технологиях водоочистки, первоначально была проанализирована бактерицидная активность добавок, переведённых в водные растворы с различными концентрациями. Содержание бактерий в анализируемых растворах составило $C_0 = 1500 \pm 200$ КОЕ/см³, время экспозиции 24 ч.

Красители переводились в водный раствор путем растворения в воде без вспомогательных веществ. Результаты анализа обеззараживающих свойств красителей представлены в таблице 6. Из полученных результатов можно отметить, что с увеличением концентрации наблюдается закономерное усиление бактерицидной активности.

Таблица 6 – Бактерицидная активность водных растворов красителей

Водный раствор красителя	C/C ₀		
	Концентрация, % масс.		
	0,001	0,01	1
Бриллиантовый зеленый	0,49±0,05	0,05±0,01	0
Фуксин	0,55±0,06	0,21±0,02	0
Хромовый темно-синий	0,95±0,10	0,45±0,05	0,15±0,02
Метиленовый синий	0,80±0,08	0,19±0,02	0
Акридиновый желтый	0,56±0,06	0,12±0,01	0,01±0,001

Раствор фуллеренов, ввиду свойственной им гидрофобности, был получен с использованием стабилизирующего агента – краун-эфира, чьи обеззараживающие свойства также были проверены. Было выявлено, что присутствие краун-эфира в воде не приводит к изменению количества микроорганизмов, таким образом, стабилизатор не оказывает влияния на их жизнедеятельность. На рисунке 10 приведены данные по исследованию водных растворов фуллеренов, результаты которого демонстрируют, что оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальную бактерицидную активность, наблюдается в диапазоне (0,001 – 0,002) % масс. Увеличение концентрации снижает обеззараживающие свойства раствора, ввиду, вероятно, образования более крупных агломератов фуллеренов, что затрудняет их проникновение через мембраны клеток. Использование пониженных концентраций (менее 0,001 % масс.) очевидно является недостаточным для обеспечения необходимого уровня обеззараживания.

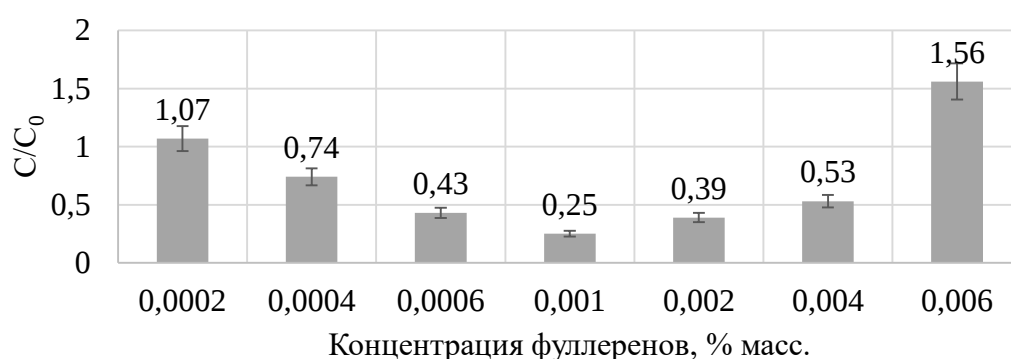


Рисунок 10 – Обеззараживающие свойства водных растворов фуллеренов C_{60}

3.3 Получение и изучение углей, модифицированных красителями

На основании проведенных исследований с водными растворами красителей было принято решение получить АУ, модифицированные красителями, с концентрацией агента 0,01 % масс. Модифицирование проводилось по методике поглощения из избытка водного раствора (п. 2.2.1). Использовали АУ марки АКУ. В результате было выявлено, что при взаимодействии с водной средой полученный

АУ способствует загрязнению воды красителем, что недопустимо в случае получения материала, нацеленного на применение в процессах водоподготовки. Данное наблюдение послужило причиной снижения концентрации красителя на сорбенте до 0,001 % масс. При фотометрическом анализе смывки красителя было отмечено, что в соответствии с пределом обнаружения методики определения, концентрация красителя в промывном растворе не превышала $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, что ниже ПДК красителей в воде [20, 136]. В связи с этим все последующие эксперименты проводились с концентрацией красителя на АУ 0,001 % масс.

Далее был проведен анализ сорбционных характеристик материалов с целью выбора модификатора, введение которого не ухудшит свойства сорбента. Были исследованы значения предельного объема сорбционного пространства (W_s) и адсорбционной активности по йоду (I_2). Результаты представлены в таблице 7, из которой видно, что введение добавки незначительно сказывается на величине W_s . Исключение составляет лишь образец АКУ_А, для которого отмечается снижение данной характеристики на 13 %, что свидетельствует о частичной блокировке пористой структуры сорбента красителем акридиновым желтым.

Таблица 7 – Сорбционные характеристики полученных материалов

Обозначение образца	Модификатор	W_s , см ³ /г	I_2 , %
АКУ _{исх}	-	0,47±0,02	73±2
АКУ _з	Бриллиантовый зеленый	0,45±0,02	72±2
АКУ _ф	Фуксин	0,45±0,02	65±2
АКУ _х	Хромовый темно-синий	0,46±0,02	69±2
АКУ _м	Метиленовый синий	0,46±0,02	67±2
АКУ _а	Акридиновый желтый	0,41±0,02	67±2

Анализ адсорбционной активности по йоду показывает, что введение всех модификаторов приводит к изменению данной характеристики. Наибольшее снижение наблюдается при использовании фуксина (на 11 %), что свидетельствует

о расположении молекул данного красителя главным образом в микропорах сорбента. Выделить из всех модификаторов можно БЗ, поскольку в этом случае отмечается снижение адсорбционной активности по йоду лишь на 1 %, что находится на уровне погрешности [169].

Далее в статических условиях при различном времени экспозиции (Т) был проведен эксперимент, направленный на выявление наличия обеззараживающих свойств у разрабатываемых материалов (таблица 8).

Таблица 8 – Результаты микробиологических исследований полученных материалов в статических условиях ($C_0 = (13000 - 16500) \text{ КОЕ/см}^3$)

Обозначение образца	Модификатор	C/C ₀	
		Т, ч	
		1	24
АКУ _{исх}	-	0,83±0,08	0,79±0,08
АКУ _{БЗ}	Бриллиантовый зеленый	0,63±0,06	0,25±0,03
АКУ _Ф	Фуксин	0,79±0,08	0,57±0,06
АКУ _Х	Хромовый темно-синий	0,78±0,08	0,49±0,05
АКУ _{МС}	Метиленовый синий	0,67±0,07	0,26±0,03
АКУ _А	Акридиновый желтый	1,03±0,10	0,24±0,02

Из полученных данных видно, что немодифицированный АУ снижает количество бактерий в очищаемой воде на (17 – 21) %, за счет сорбции микрофлоры, что в дальнейшем, как отмечалось ранее, может привести к его биообрастанию. Введение красителей в АУ позволяет достичь большего подавления жизнедеятельности бактерий. Максимальный обеззараживающий эффект был отмечен в случае использования АУ, импрегнированного БЗ, МС и акридиновым желтым. При этом наблюдалось снижение количества бактерий соответственно на 75 %, 74 % и 76 %.

На основании результатов, приведенных в таблицах 7 и 8, для дальнейших исследований были выбраны БЗ и МС красители, т.к. они наибольшим образом

удовлетворяют заявленным требованиям, позволяя получить материал с наиболее высокой сорбционной и бактерицидной активностью.

Следующим этапом исследований выступил поиск оптимальной методики модифицирования АУ, выбор которой осуществлялся на основании литературного обзора. Таким образом, было проведено модифицирование АУ марки АКУ выбранными красителями по методикам, подробно описанным в п.2.2.1. Кратко представленные методики можно определить следующим образом (приведенные ниже формулировки будут использоваться при описании опытов в данном и последующих разделах):

- пропитка АУ раствором БЗ в ацетоне с последующей регенерацией;
- пропитка АУ водным раствором модификатора с последующей термообработкой;
- поглощение АУ красителя из водного/спиртового раствора.

Проведение модифицирования АКУ раствором БЗ в ацетоне не позволило получить АУ, обладающий обеззараживающими свойствами. При проведении микробиологических исследований ($C_0=1100\pm150$ КОЕ/см³) было обнаружено, что в сравнении с исходным АУ модифицированный образец не только не снижал количество бактерий, а даже способствовал их росту. Отмечалось увеличение числа бактерий на (20 – 30) % по отношению к исходному содержанию микроорганизмов. Поскольку образец подвергался регенерации от ацетона, вероятно, ввиду высокой растворимости БЗ в органических растворителях [145], обеззараживающий агент был удален вместе с растворителем.

Образцы, полученные по оставшимся методикам, проявили обеззараживающие свойства, но в различной степени. В связи с чем было проанализировано влияние методики модифицирования на сорбционные характеристики материалов (таблица 9).

Из представленных данных в таблице 9 можно отметить, что модифицирование спиртовым раствором красителя оказывает влияние на предельный объем сорбционного пространства материала. В случае БЗ отмечается снижение W_s на 13 %, в случае МС – на 26 %. Вероятно, такой эффект наблюдается

за счет частичного поглощения спирта. При проведении модифицирования водным раствором красителя изменение данной характеристики колеблется в пределах до 5 %, что свидетельствует, о незначительном влиянии добавок на микро- и мезопористую структуру сорбента.

Таблица 9 – Определение сорбционных характеристик АУ марки АКУ и образцов, модифицированных красителями, на его основе

Обозначение образца	Методика нанесения модификатора	W _s , см ³ /г	МГ, мг/г	I ₂ , %
АКУ _{ИСХ}	-	0,47±0,02	260±10	73±2
АКУ _{БЗ1}	пропитка водным раствором модификатора с последующей термообработкой	0,45±0,02	250±10	77±2
АКУ _{МС1}		0,46±0,02	250±10	71±2
АКУ _{БЗ2}	поглощение красителя из водного раствора	0,45±0,02	290±12	72±2
АКУ _{МС2}		0,46±0,02	260±10	67±2
АКУ _{БЗ3}	поглощение красителя из спиртового раствора	0,41±0,02	240±9	72±2
АКУ _{МС3}		0,35±0,02	280±11	70±2

В целом, можно отметить, что введение БЗ приводит к меньшему изменению сорбционных характеристик независимо от методики нанесения модификатора в сравнении с МС.

Далее проводился анализ влияния методики модифицирования на бактерицидную активность материалов в различных условиях. Результаты микробиологических исследований в статических условиях представлены в таблице 10. Время экспозиции составляло 3 ч.

Несмотря на высокое содержание микроорганизмов в анализируемой воде все образцы проявили обеззараживающие свойства. Однако, как и в случае сорбционных характеристик, наилучшие показатели демонстрирует АУ, модифицированный БЗ. Данный факт свидетельствует о более высокой бактерицидной активности БЗ, по сравнению с МС, что также подтверждается литературными данными [132] и данными таблицы 6, демонстрирующими

аналогичную зависимость в отношении водных растворов представленных красителей. Из таблицы 10 следует, что максимальная способность подавлять рост микроорганизмов отмечается в случае нанесения модификатора по методике поглощение красителя из водного раствора. Для более подробного изучения процесса обеззараживания были сняты кинетические зависимости процесса в статических условиях, что наглядно продемонстрировано на рисунке 11. На графике отчетливо прослеживается менее эффективная обеззараживающая способность АУ, модифицированных МС. Можно также отметить, что нанесение красителя из спиртового раствора способствует более слабому проявлению обеззараживающих свойств, как отмечалось ранее, ввиду не полного удаления растворителя, который за счёт высокого сродства красителя к спирту, препятствовал равномерному распределению модификатора по поверхности сорбента.

Таблица 10 – Результаты микробиологических исследований образцов, модифицированных красителями, в статических условиях ($C_0 = (20000 - 30000)$ КОЕ/см³)

Обозначение образца	Методика нанесения модификатора	C/C_0
АКУ _{ИСХ}	-	1,20±0,12
АКУ _{БЗ1}	пропитка водным раствором модификатора с последующей термообработкой	0,38±0,04
АКУ _{МС1}		0,85±0,09
АКУ _{БЗ2}	поглощение красителя из водного раствора	0,25±0,03
АКУ _{МС2}		1,27±0,13
АКУ _{БЗ3}	поглощение красителя из спиртового раствора	0,44±0,04
АКУ _{МС3}		0,86±0,09

АУ в реальных процессах водоподготовки используются в динамических условиях. В связи с чем была проведена серия опытов, результаты которой

представлены на рисунках 12-14. Высота слоя сорбента составляла 8 см. Остальные параметры процесса приведены в п. 2.2.3.

Исследование проводилось в две стадии. Первая стадия состояла в пропускании взвеси микроорганизмов самотеком через колонки с сорбентом в заданных условиях. После завершения первого цикла работы шихты процесс был остановлен. Затем, аналогично первой, была проведена вторая стадия эксперимента.

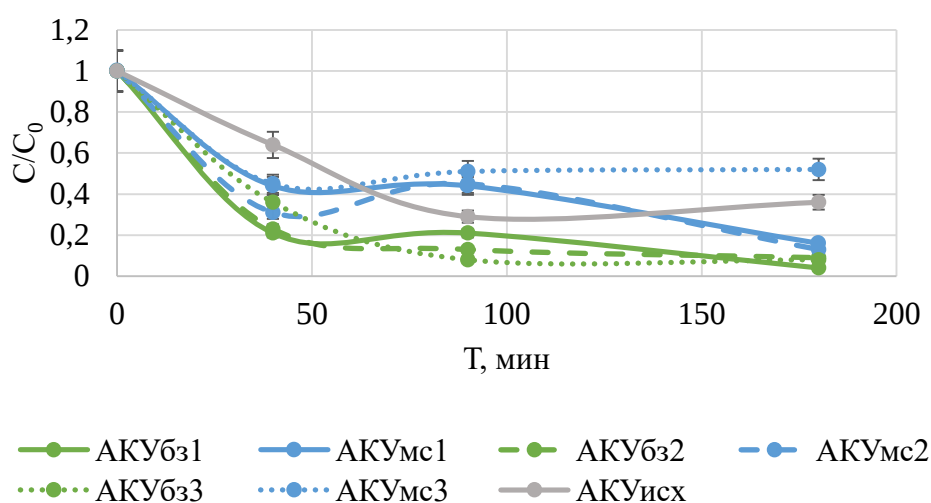
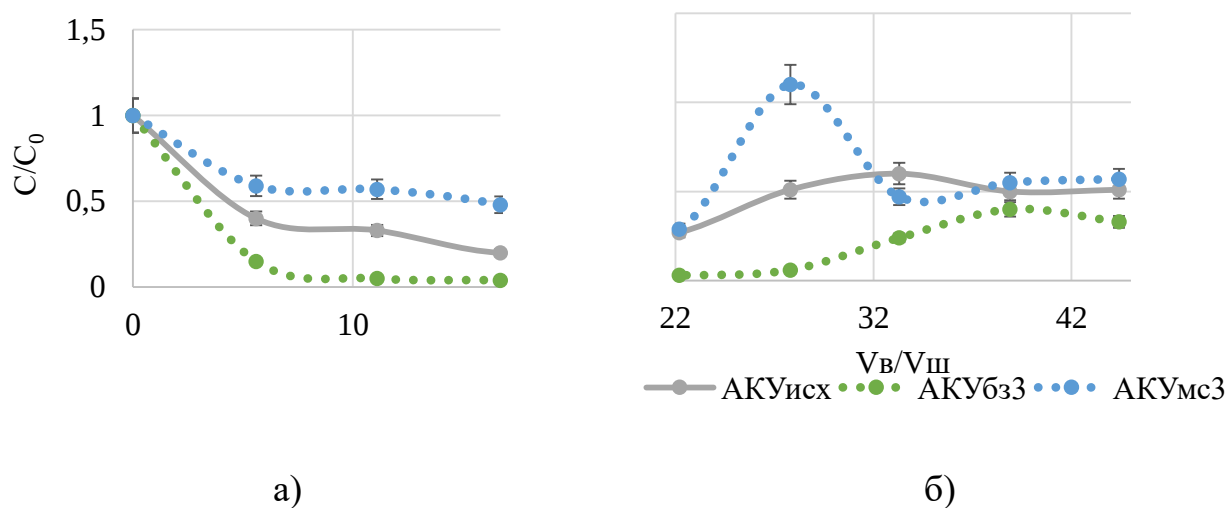


Рисунок 11 – Кинетические зависимости процесса обеззараживания в статических условиях

Из рисунка 12 видно, что образцы, модифицированные красителями из спиртового раствора на первой стадии, демонстрируют бактерицидную активность, снижая количество микроорганизмов на 90 % и 50 % для БЗ и МС, соответственно. Однако к концу эксперимента способствуют росту бактерий, аналогично немодифицированному АУ. Использование спирта в качестве растворителя было выбрано на основании большей растворимости красителя в органических веществах, чем в воде. Однако более высокую бактерицидную активность проявили АУ, модифицированные водным раствором красителя, что устранило необходимость использования дорогостоящего растворителя. На

основании вышеизложенного дальнейшие исследования с образцами АКУ_{БЗ3}, АКУ_{МС3} не проводились.



а)

б)

а) первая стадия; б) вторая стадия

Рисунок 12 – Динамические исследования АУ, модифицированных красителями по методике поглощения из спиртового раствора ($C_0 = 12000 \pm 1000$ КОЕ/см³)

В ходе исследования образцов, модифицированных красителями посредством водных растворов, отмечалась, как и в экспериментах, описанных ранее, более высокая бактерицидная активность в случае применения БЗ. Так, образцы АКУ_{БЗ1} и АКУ_{БЗ2} подавляли количество бактерий в среднем на 85 % и на 95 %, соответственно. Образец АКУ_{МС1} проявил обеззараживающие свойства несколько хуже, чем образец, модифицированный БЗ, по аналогичной методике (рисунок 13, а) и б)).

Образец АКУ_{МС2} с самого начала эксперимента подавлял жизнедеятельность микроорганизмов в среднем на 80 % (рисунок 14, а) и б)). Существенное изменение бактерицидной активности образца АКУ_{МС2} на второй стадии эксперимента (рост содержания бактерий в очищаемой воде более, чем в 2 раза) свидетельствует о невысокой эффективности данного материала и преобладающем процессе подавления жизнедеятельности бактерий за счет их удерживания на адсорбенте.

Вероятно, данное явление также связано с блокировкой пор сорбента весьма крупными молекулами красителя МС, что препятствовало проникновению бактерий в пористую систему. В результате образовывались скопления бактериальных клеток на поверхности материала, которые неизбежно переходили в пропускаемую воду в результате проведения процесса в динамических условиях.

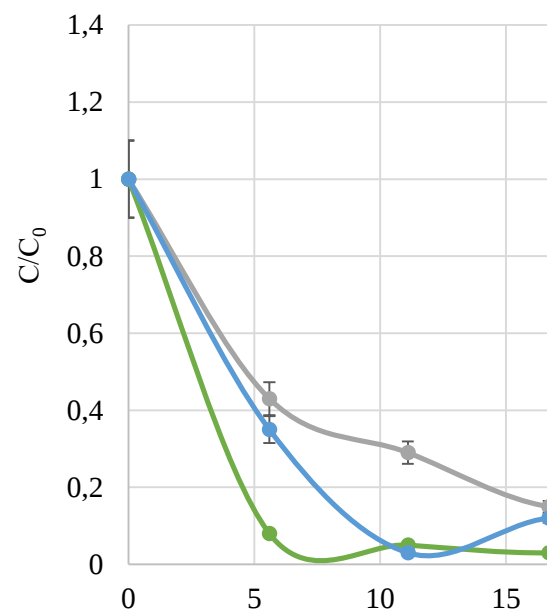
Для описанных образцов также была проведена третья стадия эксперимента, заключающаяся в промывке шихты образцов после второй стадии чистой дистиллированной водой, с целью оценки степени задержки бактерий и развития их в слое шихты (рисунок 13, 14, в)). Между второй стадией эксперимента и опытом с промывкой водой образцы находились в статических условиях в течении 2 суток.

В результате в первых порциях воды, пропущенных через слои образцов, отмечалось наличие в ней микроорганизмов. Так как использовалась высокая исходная концентрация бактерий для первых двух стадий эксперимента, при промывке водой в начале эксперимента отмечается скачок, значительно превышающий исходное содержание бактерий. При дальнейшем пропускании воды через шихту наблюдалось снижение числа микроорганизмов лишь в случае модифицированных образцов.

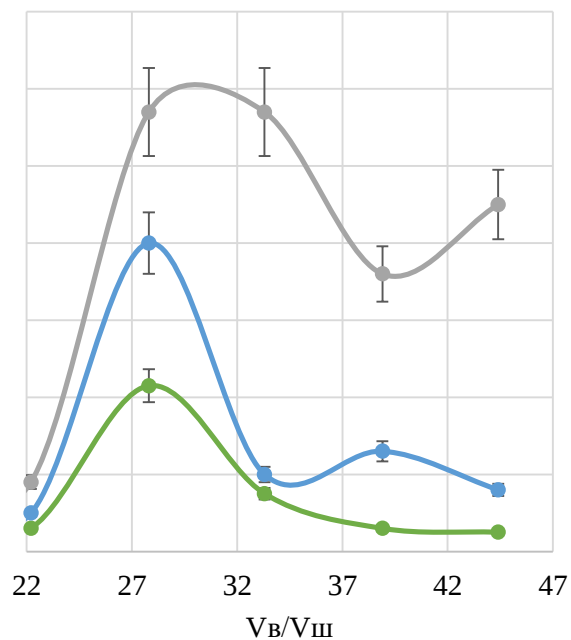
При промывке исходного АУ концентрация бактерий в промывной воде существенно не уменьшалась, что свидетельствует о более активном размножении микроорганизмов в слое шихты из немодифицированного материала, чем в присутствии модификаторов. Можно особо выделить образец АКУ_{Б32}, который эффективнее других материалов препятствовал развитию микрофлоры в толще АУ.

Проведенные исследования с образцами, модифицированными МС, не продемонстрировали эффективной обеззараживающей способности с сохранением сорбционных характеристик, на основании чего не будут далее рассматриваться в работе.

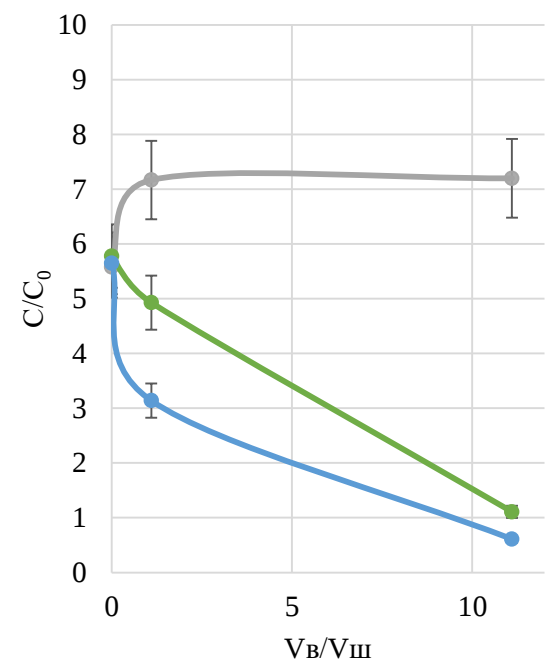
На завершающем этапе исследований был проведен анализ бактерицидной активности выбранных образцов в сравнении с образцом, импрегнированным серебром. Результаты наглядно представлены на рисунке 15.



а)



б)



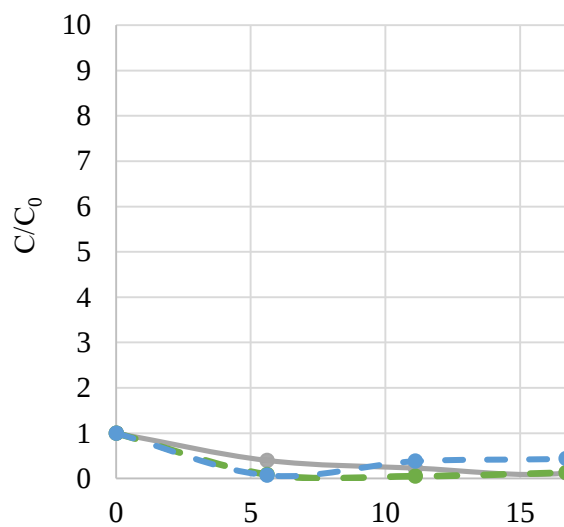
в)

а) первая стадия ($C_0 = 10000 \pm 1000$ КОЕ/см³);

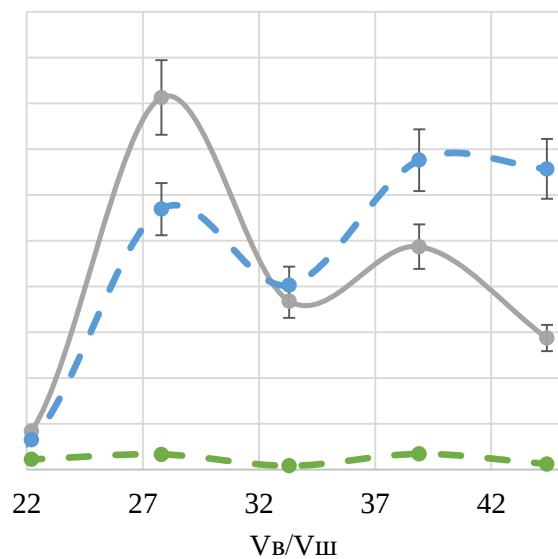
б) вторая стадия ($C_0 = 10000 \pm 1000$ КОЕ/см³);

в) промывка водой

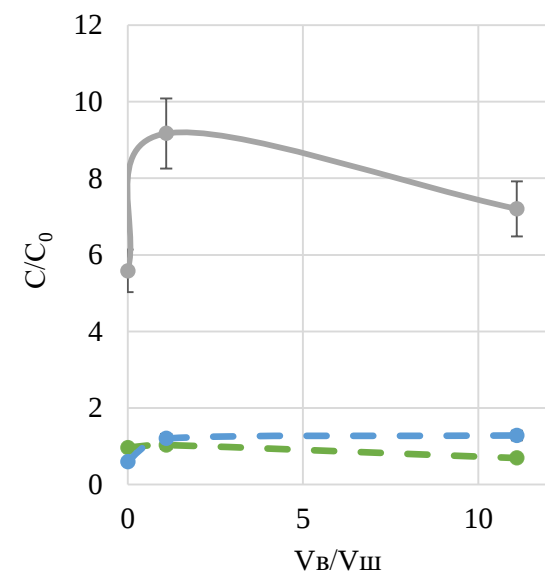
Рисунок 13 – Динамические исследования АУ,
модифицированных красителями по методике пропитки с термообработкой



а)



б)



в)

а) первая стадия ($C_0 = 10000 \pm 1000$ КОЕ/см³);

б) вторая стадия ($C_0 = 10000 \pm 1000$ КОЕ/см³);

в) промывка водой

Рисунок 14 – Динамические исследования АУ,
модифицированных красителями по методике поглощения из водного раствора

Эксперимент проводился в статических условиях. Из данных рисунка отчетливо видно, что с увеличением времени экспозиции число микроорганизмов в анализируемой воде снижается при обработке ее всеми образцами. Однако, в целом, можно выделить образец АКУ_{БЗ2}, чьи обеззараживающие свойства на протяжении всего эксперимента проявлялись наравне с образцом сравнения.

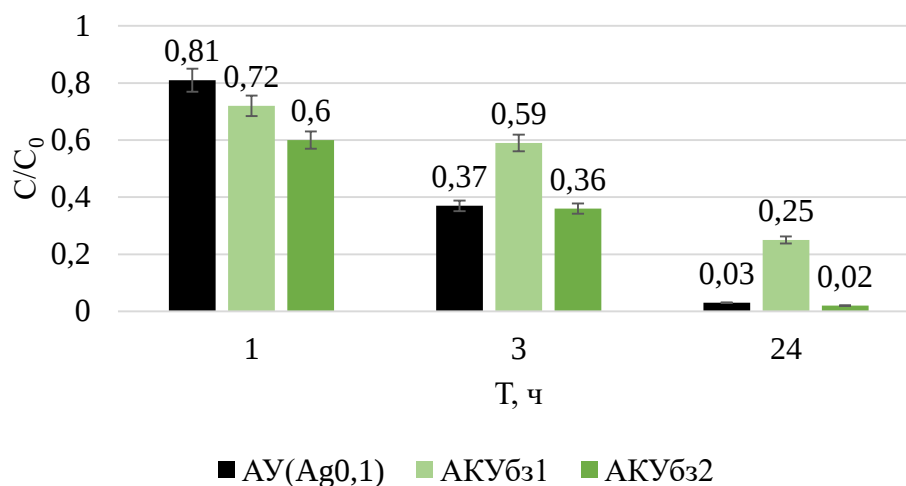
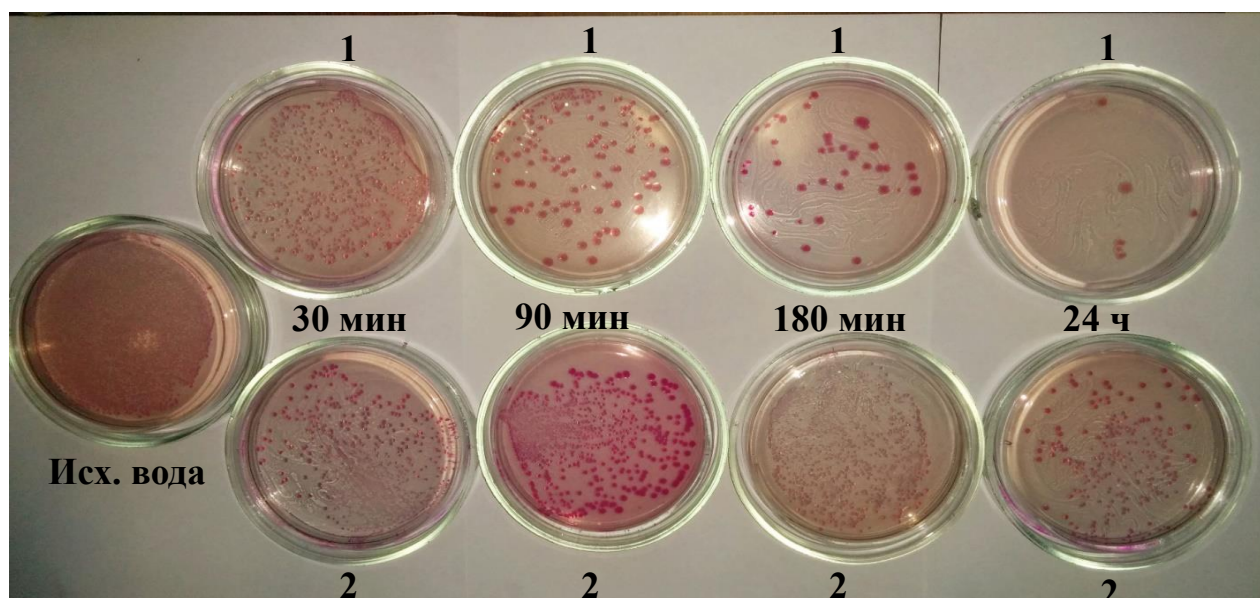


Рисунок 15 – Анализ обеззараживающей способности материалов в статических условиях ($C_0 = (3700 - 4500)$ КОЕ/см³)

Таким образом, из результатов проведенных исследований можно отметить, что наиболее высокой бактерицидной активностью обладает АУ, модифицированный БЗ. Оптимальной методикой нанесения модификатора является поглощение красителя из водного раствора. Данный способ модифицирования позволяет самопроизвольно распределиться модификатору в структуре сорбента, способствуя минимальному изменению сорбционных свойств, придавая дополнительную высокую бактерицидную активность.

Эффективность обеззараживающих свойств образца АКУ_{БЗ2} оценивалась в сравнении с немодифицированным АУ в статических условиях в режиме перемешивания. Полученные результаты отражены на рисунке 16, из данных которого можно сделать вывод об увеличении обеззараживающей способности

модифицированного материала при интенсивном взаимодействии с очищаемой средой.



1 – АКУ_{БЗ2}; 2 – АКУ_{Исх}

Рисунок 16 – Микробиологические исследования в статических условиях (режим перемешивания, $C_0 = (4000 - 7000) \text{ КОЕ/см}^3$)

Продemonстрированный эффект вероятно вызван диффузионными процессами, обеспечивающими более тесный контакт бактериальных клеток и обеззараживающего агента. При этом видно, что настоящий результат не был бы достигнут при отсутствии добавки в структуре АУ, о чем свидетельствуют незначительное снижение числа микроорганизмов в воде при использовании немодифицированного образца.

3.4 Получение и изучение углей, модифицированных фуллеренами

Нанесение фуллеренов осуществлялось по методике, разработанной коллективом, возглавляемым В. В. Самониным [152], которая позволяет придать материалу некоторую бактерицидную активность. Однако авторами недостаточно полно был проработан вопрос влияния различных факторов на обеззараживающие

свойства материала. На основании чего, были проведены исследования по оценке влияния нижеприведенных стадий методики модифицирования на обеззараживающие и сорбционные свойства:

- введение стабилизатора;
- УЗ-обработка;
- регенерация.

Представленные стадии являются ключевыми в проводимом процессе, в связи с чем могут оказывать существенное влияние на свойства конечного материала. Концентрация модификатора на АУ составляла 0,002 % масс. Выбранное содержание модификатора, вероятно, должно обеспечивать высокую бактерицидную активность (рисунок 10) и минимально изменять сорбционные свойства АУ [151]. Модифицированию подвергался АУ марки АКУ. Была получена серия образцов, модифицированных по методикам, исключаящим ту или иную стадию. Результаты проведенных исследований отображены в таблице 11 и на рисунке 17.

Как видно из таблицы 11, максимальное сохранение сорбционных свойств, обеспечивает проведение модифицирования по полной методике (образец АКУ-1). Введение стабилизирующего агента способствует более полному растворению фуллеренов в модифицирующем растворе, что в дальнейшем увеличивает степень распределения модификатора по поверхности сорбента. Из данных таблицы 11 очевидно, что введение фуллеренов без использования стабилизатора значительно снижает сорбционную способность, как происходит в случае образца АКУ-5 (на 15 % по МГ, на 12 % по I_2), ввиду оседания крупных агломератов фуллеренов на поверхности и частичной блокировке пористой структуры.

Однако ведение стабилизатора без последующей регенерации также не благоприятно сказывается на свойствах материала. Так, при изучении образцов АКУ-2 и АКУ-3 было выявлено, что стабилизатор поглощается АУ, блокируя часть пор и снижая сорбционные свойства материала. При этом, можно отметить, что образец АКУ-2 обладает более высокими сорбционными характеристиками, в

сравнении с АКУ-3, что несомненно связано с проведением стадии УЗ-обработки в ходе его получения. Данная стадия позволяет повысить дисперсность водного раствора фуллеренов, что способствует равномерному распределению молекул модификатора по поверхности сорбента. Таким образом, оптимальным способом модифицирования для получения материала с эффективными сорбционными свойствами является методика, включающая все ключевые стадии.

Таблица 11 – Сорбционные характеристики исходного и угля, модифицированного фуллеренами

Образцы				W _s , см ³ /г	V _Σ , см ³ /г	МГ, мг/г	I ₂ , %
Обозначение	Стабилизатор	УЗ	Регенерация				
АКУ _{исх}				0,47±0,02	0,73±0,03	260±10	75±2
АКУ-1	+	+	+	0,45±0,02	0,64±0,03	260±10	73±2
АКУ-2	+	+	-	0,48±0,02	0,52±0,02	220±8	69±2
АКУ-3	+	-	-	0,45±0,02	0,60±0,02	180±7	68±2
АКУ-4	+	-	+	0,39±0,02	0,60±0,02	250±10	73±2
АКУ-5	-	+	-	0,51±0,03	0,55±0,02	220±7	66±2
АКУ-6	-	-	-	0,69±0,04	0,54±0,02	160±6	69±2

Из таблицы 11 также видно, что в случае образца АКУ-1 как суммарный объем пор, так и предельный объем сорбционного пространства несколько уменьшаются при модифицировании (соответственно, на 12 % и 4 %). Данное явление, вероятно, связано с тем, что молекулы фуллеренов в растворе находятся в виде сольватов сравнительно больших размеров и могут блокировать входы в пористую структуру, которая для углей данного типа является древовидной. Адсорбция метиленового голубого дает представление об удельной поверхности сорбента, образованной порами с диаметрами более 1,5 нм [170]. В свою очередь поглощение молекул йода меньших по размеру в сравнении с метиленовым

голубым позволяет оценить объем микропор сорбента. Данные таблицы 11, полученные для образца АКУ-1, показывают, что модифицирование сорбента не оказывает существенного влияния на удельную поверхность АУ, адсорбционная емкость по метиленовому голубому снизилась лишь на 2 %. Наблюдаемое снижение значения адсорбционной способности по йоду при модифицировании дает возможность полагать, что молекулы фуллерена блокируют часть микропор, препятствуя тем самым протеканию процесса адсорбции йода [154].

По результатам анализа влияния методики на обеззараживающие свойства отмечаются аналогичные закономерности. Максимальная бактерицидная активность выявлена у образцов АКУ-1 и АКУ-4 согласно рисунку 17.

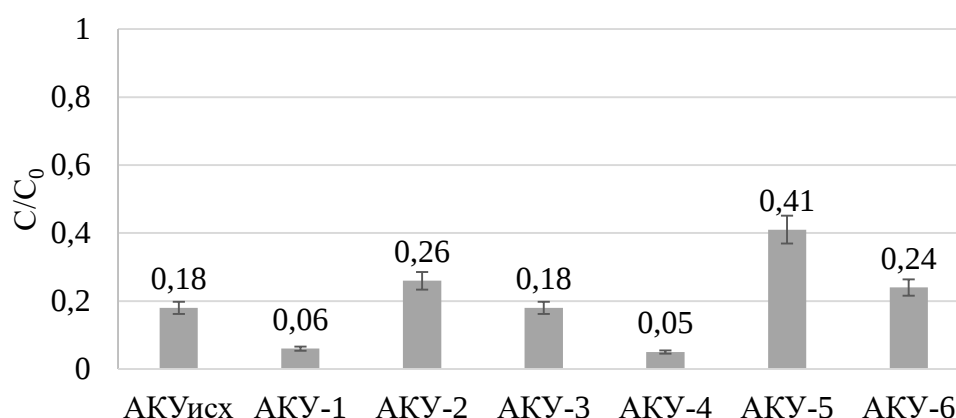


Рисунок 17 – Оценка влияния методики нанесения фуллеренов на АУ на обеззараживающие свойства материалов ($C_0 = 2000 \pm 200$ КОЕ/см³)

Таким образом, можно сделать вывод, что при проведении модифицирования для получения материала с обеззараживающими свойствами необходимо сохранять в первую очередь адсорбционную способность по йоду, что достигается путем введения фуллеренов в материал с использованием стабилизатора с последующим его удалением. Следует отметить, что УЗ-обработка не способствует усилению обеззараживающих свойств, однако, ввиду необходимости данной стадии для сохранения сорбционных характеристик, исключение ее из процесса не представляется возможным.

Следующим этапом исследований углей, модифицированных фуллеренами, явилось изучение влияния вида молекулы фуллеренов на свойства получаемого материала. Анализировались фуллерены C_{60} (содержание C_{60} – 92 %) и фуллерены C_{70} (содержание C_{70} – 90 %), чьи обеззараживающие свойства первоначально сравнивались в водных системах. Для получения водного раствора фуллеренов применялась методика, описанная ранее, включающая в себя все основные стадии. Для получения суспензии фуллеренов навеска фуллерена вводилась непосредственно в объем воды, без использования стабилизатора и УЗ-воздействия. Концентрация раствора *E. coli* в начальный момент времени составляла 17800 ± 2300 КОЕ/см³. Концентрация фуллеренов в исследуемых водных системах – 4 мкг/см³. Соотношение объема водной системы фуллеренов к объему раствора *E. coli* составляло 1 см³ к 10 см³. Время экспозиции объектов исследования – 2 ч. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Микробиологические исследования водных систем фуллеренов

Объект исследования		C/C_0
Водный раствор фуллеренов	C_{60}	$0,47 \pm 0,05$
	C_{70}	$0,54 \pm 0,05$
Суспензия фуллеренов	C_{60}	$0,65 \pm 0,07$
	C_{70}	$0,71 \pm 0,07$

Из приведенной таблицы видно, что бактерицидная активность водного раствора выше, чем суспензии. Это объясняется, вероятно, более высокой дисперсностью фуллеренов в растворе и, как следствие, их более высокой поверхностью взаимодействия с кишечной палочкой. При этом механизм воздействия молекул фуллерена на кишечную палочку заключается в проникновении фуллеренов через защитную оболочку бактерии, с оказанием на нее цитотоксического действия и подавлением жизнедеятельности. Более низкая

активность фуллерена C_{70} по сравнению с C_{60} , по всей вероятности, объясняется затрудненной диффузией более крупного агломерата через мембрану клетки [154].

В связи с данными полученными в ходе вышеописанного эксперимента было принято решение проводить модифицирование АУ водными растворами фуллеренов как C_{60} , так и C_{70} . В результате были получены угли, модифицированные фуллеренами с концентрацией агента 0,002 % масс. Были проведены микробиологические исследования полученных материалов в статических условиях (таблица 13). Время экспозиции составляло 2 ч и 24 ч. Исходное содержание бактерий – 8000 ± 800 КОЕ/см³. Полученные данные демонстрируют зависимость аналогичную водным системам. В целом, более эффективные бактерицидные свойства проявил АУ, модифицированный фуллеренами C_{60} .

Ввиду не существенного изменения обеззараживающих свойств АУ, модифицированного фуллеренами C_{70} (в сравнении с C_{60}) и увеличения экономических затрат на получение материала, можно сделать вывод о нецелесообразности применения данного вида фуллеренов в качестве модифицирующего агента.

Таблица 13 – Результаты сравнения бактерицидной активности АКУ, модифицированного фуллеренами C_{60} и C_{70} , в статических условиях

Образец	C/C ₀	
	2 ч	24 ч
АКУ _{исх}	0,60±0,06	0,63±0,06
АКУ _{C60}	0,61±0,06	0,30±0,03
АКУ _{C70}	0,85±0,09	0,28±0,03

Эффективность модифицированного материала может зависеть не только от вида модификатора, но и от концентрации добавки, обуславливающей изменение свойств. В связи с этим в работе анализировалось влияние содержания фуллеренов

на углеродном сорбенте на бактерицидные свойства модифицированного материала. На основании рисунка 10 первоначально была предпринята попытка получить АУ, содержащий 0,001 % масс., однако в ходе экспериментов было обнаружено, что данный образец не проявляет обеззараживающих свойств отличных от АУ, не подвергавшегося модифицированию. В соответствии с вышеизложенным было принято решение провести модифицирование с целью получения образцов с большим содержанием агента. Был рассмотрен диапазон концентраций (0,002 – 0,006) % масс. Результаты исследования пористой структуры и сорбционных характеристик, полученных образцов представлены в таблице 14. При анализе данных таблицы 14 можно отметить, что увеличение количества вводимой добавки способствует закономерному снижению сорбционных характеристик АУ. Наблюдается уменьшение адсорбционной емкости по йоду, что, как отмечалось ранее, вызвано блокировкой модификатором части пористой структуры.

Таблица 14 – Сорбционные характеристики АУ, содержащих различное количество фуллеренов C_{60}

Обозначение образца	Содержание модификатора в материале, % масс.	W_s , см ³ /г	V_Σ , см ³ /г	I_2 , %
АКУ _{исх}	-	0,47±0,02	0,72±0,03	73±2
АКУ _{0,002}	0,002	0,47±0,02	1,06±0,04	73±2
АКУ _{0,004}	0,004	0,48±0,02	0,91±0,04	71±2
АКУ _{0,006}	0,006	0,48±0,02	0,76±0,03	70±2

Представленные образцы также подвергались и микробиологическим исследованиям в отношении воды, обогащенной бактериями в количестве 1000 ± 100 КОЕ/см³. В ходе эксперимента в статических условиях (таблица 15) было выявлено, что полученные АУ обладают высокой бактерицидной активностью. При этом особое внимание стоит уделить тому, что зависимость изменения обеззараживающих свойств от концентрации агента по аналогии с водными

растворами (рисунок 10) имеет экспоненциальный характер. Таким образом, материалы, содержащие 0,002 % масс. и 0,006 % масс. в целом проявляют бактерицидные свойства слабее, чем АУ, содержащий 0,004 % масс. фуллеренов.

Таблица 15 – Характеристика исходного АКУ и модифицированного растворами фуллеренов ($C_0 = 1000 \pm 100$ КОЕ/см³)

Обозначение образца	Содержание модификатора в материале, % масс.	C/C ₀	
		1 ч	24 ч
АКУ _{исх}	-	1,30±0,13	0,40±0,04
АКУ _{0,002}	0,002	0,60±0,06	0,20±0,02
АКУ _{0,004}	0,004	0,40±0,04	0,10±0,01
АКУ _{0,006}	0,006	1,00±0,10	0,10±0,01

При рассмотрении кинетических зависимостей (рисунок 18) отмечается аналогичная зависимость. Максимальные обеззараживающие свойства проявляет образец АКУ_{0,004}. В случае использования данного образца наблюдается снижение количества микроорганизмов в среднем на 95 %, что превышает эффективность других модифицированных материалов, рассматриваемых на рисунке 19, на 15 % и немодифицированного АУ – на 65 %. Исходя из сравнения кинетических зависимостей для образцов АКУ_{0,002} и АКУ_{0,006} можно в целом отметить более эффективную работу материала, содержащего 0,002% масс. фуллеренов, обеспечивающего уменьшение концентрации бактерий в среднем на 85 %.

Как видно из результатов проведенных исследований, образец с максимальным для данной работы содержанием фуллеренов (0,006 % масс.) уступает по эффективности образцам АКУ_{0,002} и АКУ_{0,004}, в связи с чем далее в опытах не рассматривался.

Введение модификаторов в АУ, непосредственно взаимодействующий с водой, может нести потенциальную угрозу для здоровья человека. На основании чего был проведен эксперимент для оценки смывки агента. По результатам анализа

модифицированного фуллеренами материала на степень закрепления модификатора было выявлено, что фуллерены не смываются в воду. Концентрация фуллеренов, определяемая спектрофотометрическим способом с использованием о-ксилола, на АУ после взаимодействия с водой не изменялась.

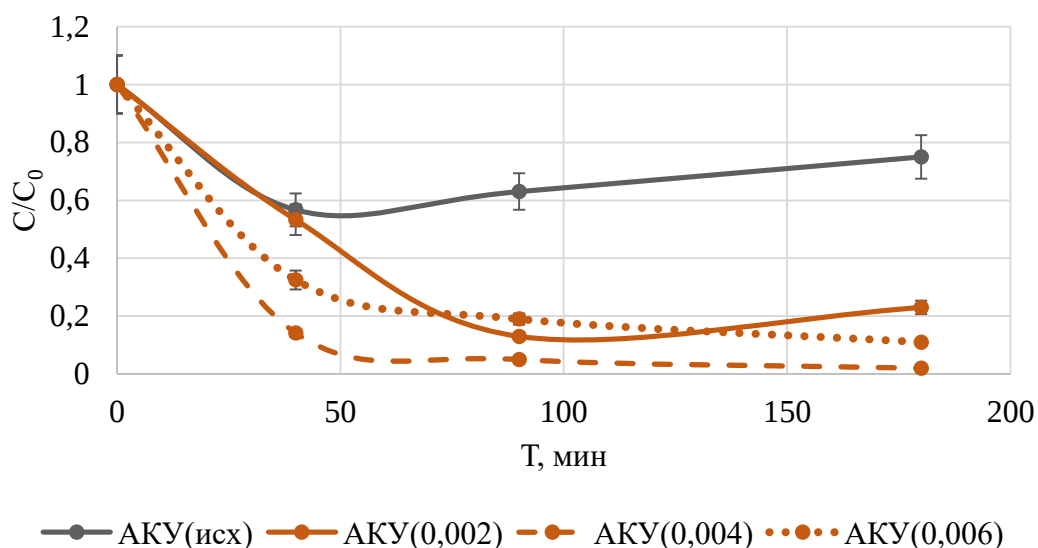


Рисунок 18 – Кинетические зависимости процесса обеззараживания воды в статических условиях с использованием АУ, модифицированных фуллеренами ($C_0 = 2000 \pm 200$ КОЕ/см³)

Далее анализировалась бактерицидная активность выбранных образцов в сравнении с серебросодержащим материалом. Результаты отражены на рисунках 19 и 20. Испытания, проведенные в статических условиях (рисунок 19) демонстрируют бактерицидную активность материалов, модифицированных фуллеренами, выступающую наравне, а в первый момент времени (время экспозиции 1 ч) даже превосходящую свойства АУ, импрегнированного серебром.

Динамические испытания выбранных образцов, представленные на рисунке 20, наглядно показывают, что эффективность материала, содержащего 0,004 % масс. выше эффективности, образца, модифицированного меньшим количеством фуллеренов. Высота слоя сорбента составляла 8 см. Остальные параметры процесса приведены в п. 2.2.3.

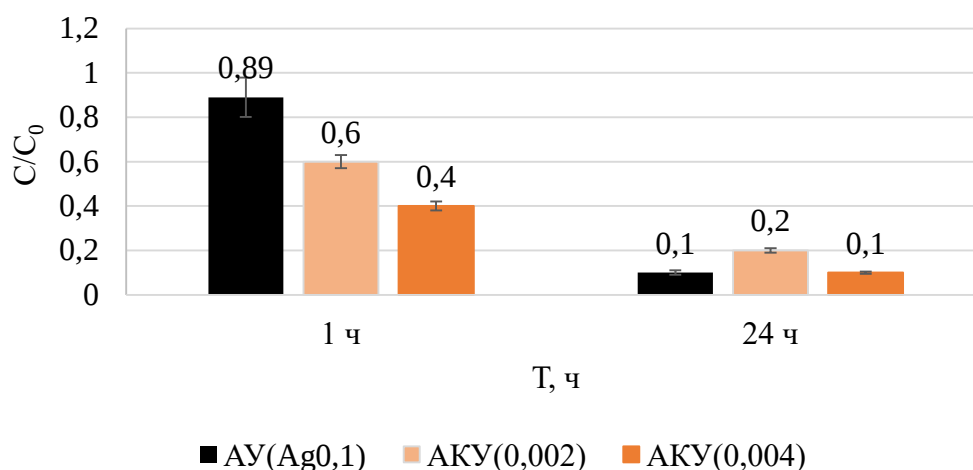


Рисунок 19 – Результаты сравнения бактерицидной активности материалов, модифицированных фуллеренами, с серебросодержащим образцом в статических условиях ($C_0 = (3000 - 4000)$ КОЕ/см³)

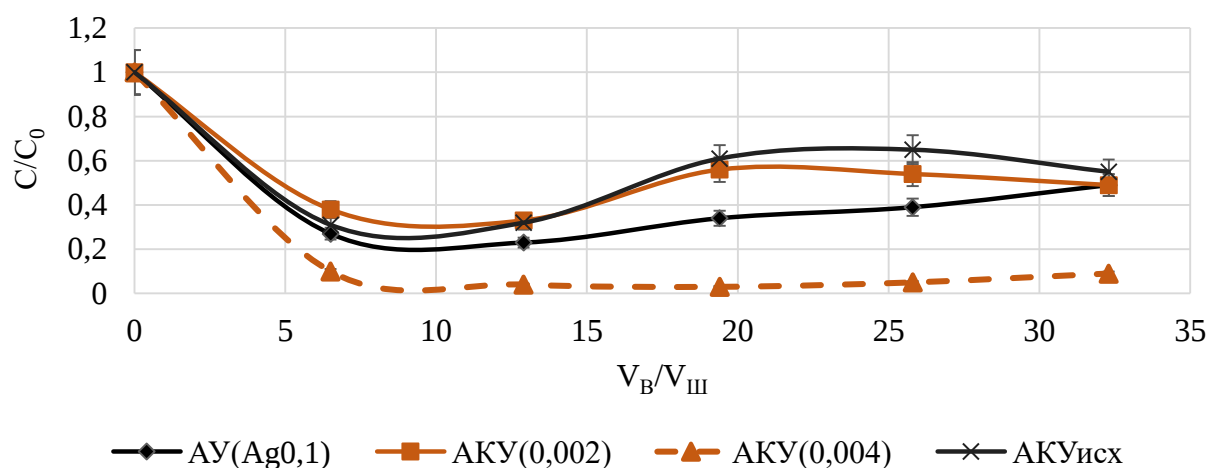


Рисунок 20 – Результаты сравнения бактерицидной активности материалов, модифицированных фуллеренами, в динамических условиях ($C_0 = (10000 - 30000)$ КОЕ/см³)

Выводы по третьей главе

Подводя некоторые итоги исследования, стоит отметить следующее:

- 1 Нанесение красителей и фуллеренов на АУ, позволяет получить материал с обеззараживающими свойствами.

2 Введение красителей целесообразно проводить методом поглощения из избытка водного раствора. Наибольшие обеззараживающие свойства проявляет АУ, модифицированный красителем БЗ в концентрации 0,001 % масс. Наблюдается снижение бактериального загрязнения воды (на примере *E.coli*) в среднем на 95 %, что превышает эффективность работы немодифицированного АУ на 70 %.

3 Выявлено, что оптимальная методика модифицирования АУ фуллеренами, для придания сорбенту обеззараживающих свойств с сохранением сорбционных характеристик, включает в себя следующие стадии:

- введение стабилизатора;
- УЗ-обработка;
- пропитка материала с последующей регенерацией от стабилизирующего агента.

При этом наиболее эффективная бактерицидная активность отмечается при проведении модифицирования АУ фуллеренами C_{60} в концентрации 0,004 % масс. Данный образец подавляет жизнедеятельность бактерий в среднем на 90 %, что превышает эффективность работы немодифицированного АУ на 65 %.

4 Выявленная способность модифицированного АУ активнее подавлять микрофлору воды в сравнении с исходным АУ дает основания полагать, что эффект обеззараживания достигается не только за счет процессов адсорбции, но и в результате высокой бактерицидной активности модификатора, что, вероятно, будет препятствовать размножению бактерий, скапливающихся в шихте сорбента.

ГЛАВА 4 ОЧИСТКА ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

В данной главе и последующих разделах рассматриваются модифицированные образцы, обладающие наиболее эффективными свойствами, выбранные на основании данных главы 3. А именно:

- Образец, модифицированный красителем БЗ с концентрацией агента 0,001 % масс. по методике поглощения модификатора из избытка водного раствора. Условное обозначение образца – «марка АУ(БЗ)».
- Образец, модифицированный фуллеренами C_{60} с концентрацией агента 0,004 % масс. по методике, включающей все основные стадии, подробно описанные в главе 3. Условное обозначение образца – «марка АУ(C_{60})».

4.1 Влияние пористой структуры углей на бактерицидные свойства модифицированных материалов

Для оценки возможности проведения модифицирования выбранными агентами (БЗ, C_{60}) различных марок АУ была проведена серия экспериментов, результаты которой продемонстрированы на рисунках 21 и 22. Эксперимент проводился в статических условиях. Содержание бактерий в анализируемой воде составляло (2000 – 4000) КОЕ/см³. Полученные данные показывают, что эффективность работы материала зависит в некоторой степени от пористости модифицируемого материала. Так, в случае введения фуллеренов в пористую структуру АУ марки АГ-3 наблюдается существенное ухудшение обеззараживающих свойств в сравнении с аналогичным модифицированием кокосовых марок АУ (NWC, АКУ).

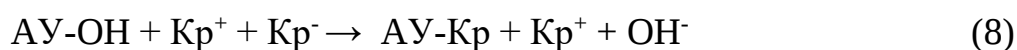
Данный эффект, вероятно, связан с разницей в характеристической энергии различным марок углей (таблица 3). В результате модифицирования АУ, полученного из кокосовой скорлупы, фуллерен, за счет высокой

характеристической энергии сорбента, выходит из сольватной оболочки и проникает в пористую структуру. В то время как в случае АУ марки АГ-3, обладающего более низкой энергией, при проведении модифицирования фуллерен преимущественно оседает в сольватированном виде в мезопористой структуре сорбента.

Механизм действия фуллеренов, нанесенных на АУ, предположительно, обусловлен его фотосенсибилизирующими свойствами. Сольватная оболочка молекулы фуллеренов ослабляет способность фуллеренов проявлять фотосенсибилизирующие свойства, ссужая итак небольшой радиус действия синглетного кислорода, и, как следствие, снижаются обеззараживающие свойства модифицированного образца.

При проведении модифицирования АУ красителем БЗ наблюдается несколько иная зависимость, что предположительно вызвано различиями в механизмах действия добавок.

Ввиду высокой каталитической способности АУ можно предположить, что краситель БЗ в присутствии сорбента распадается на ионы. В водной среде согласно электрохимической теории Фрумкина внешнюю поверхность АУ покрывают ионы гидроксила [171]. При распаде красителя образуется ион оксалата, который в результате ионного обмена вытесняет часть гидроксил-ионов и притягивается к поверхности АУ.



Учитывая, что поверхность бактериальных клеток носит отрицательный заряд [149], можно предположить, что катион красителя притягивается к молекуле, вытесняя атомы водорода из жизненно важных центров бактерии.

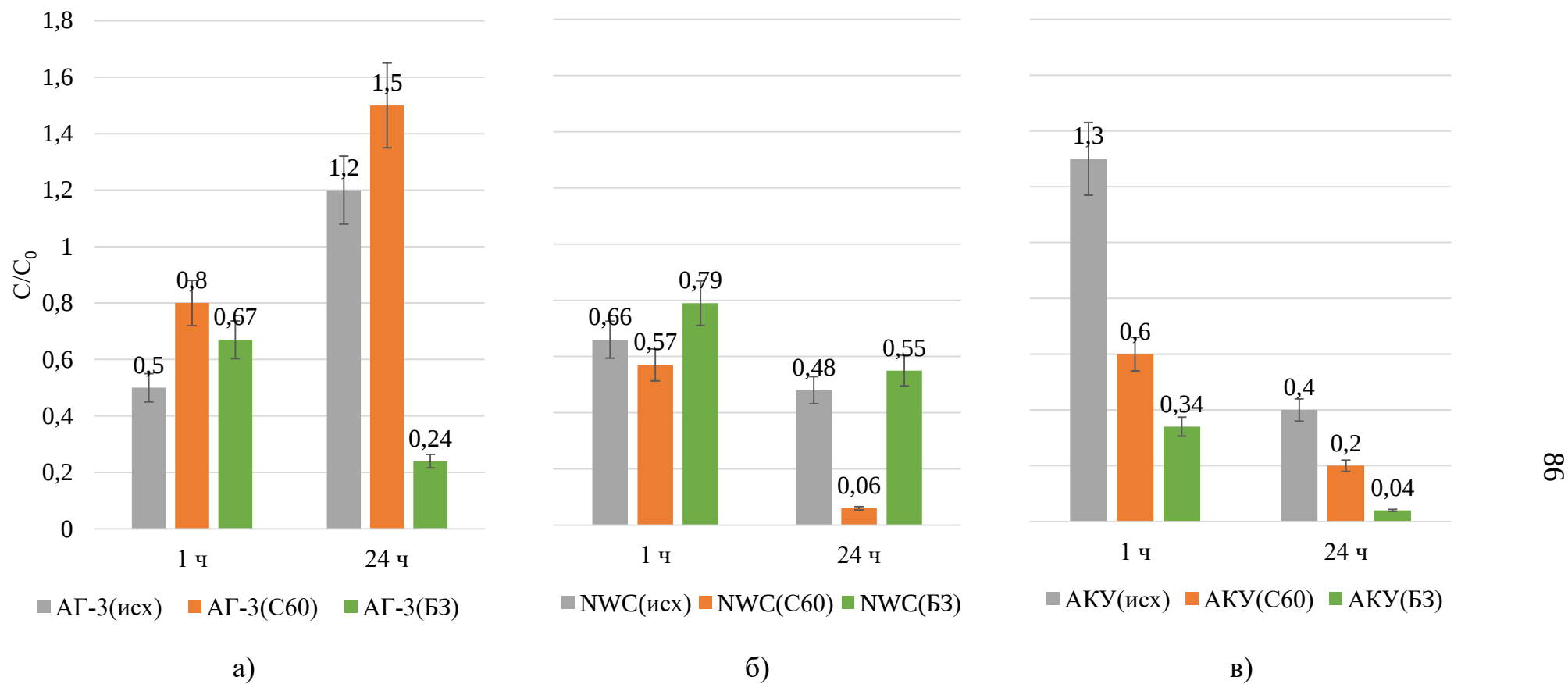
При этом возможно частичное присоединение атомов водорода к поверхности АУ, что в итоге приводит к перезарядке его поверхности. Данное

предположение не исключает скопления бактериальных клеток вдоль поверхности (положительно заряженной) АУ, как и в случае немодифицированного образца, однако за счет добавки происходит подавление жизнедеятельности бактерий, что обеспечивает более качественный обеззараживающий эффект.

При этом из литературных источников известно, что красители, в частности и БЗ, обладают фотосенсибилизирующими свойствами. Молекула кислорода в возбуждённом состоянии чрезвычайно активна и способна окислять жизненно важные соединения в мембранах бактериальных клеток (например, белки). Ввиду малого радиуса и, как следствия, локальности действия синглетного кислорода, предполагается, что эффект достигается за счет взаимного притяжения положительно заряженного сенсибилизатора (краситель) и отрицательно заряженной поверхности бактерий.

Зависимости рисунка 21 и 22 демонстрируют, что модифицирование угля АГ-3 дает возможность достигнуть обеззараживающего эффекта, однако он несколько ниже, чем в случае угля АКУ. Вероятно, это связано с более активным поглощением бактерий АУ марки АГ-3 ввиду наличия большего объема макропор, в которые способны проникать бактерии, и, как следствие, ослаблением взаимодействия бактерий и модификатора, располагающегося на поверхности. В случае АУ марки NWC отмечается в целом низкая способность к поглощению бактерий (на основании зависимости для немодифицированного образца), в связи с чем обеззараживающий эффект при введении добавки проявляется с меньшей силой, в сравнении с другими марками углей.

Учитывая полученную эффективность модифицированных материалов было сделано предположение о возможности усиления данного эффекта за счет проведения модифицирования АУ одновременно двумя добавками. Таким образом был получен образец АУ марки АКУ, модифицированный как красителем БЗ, так и фуллеренами ($\text{АКУ}_{\text{БЗ}+\text{C}_{60}}$). Концентрации использовались аналогичные получению материалов, модифицированных одной добавкой. Последовательность модифицирования не оказывала влияния на конечный результат, представленный на рисунке 23.



а) АГ-3; б) NWC; в) АКУ

Рисунок 21 – Зависимость бактерицидной активности материалов, модифицированных фуллеренами C_{60} и красителем БЗ, от пористой основы

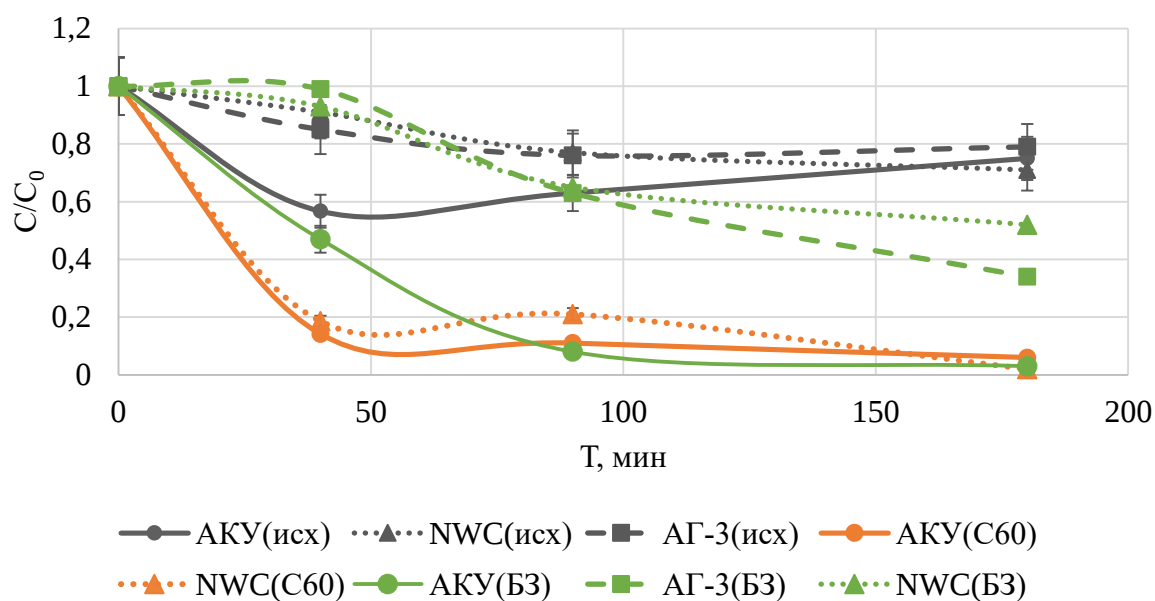


Рисунок 22 – Кинетические зависимости процесса обеззараживания воды в статических условиях с использованием модифицированных АУ различных марок ($C_0 = (2000 - 3000) \text{ КОЕ/см}^3$)

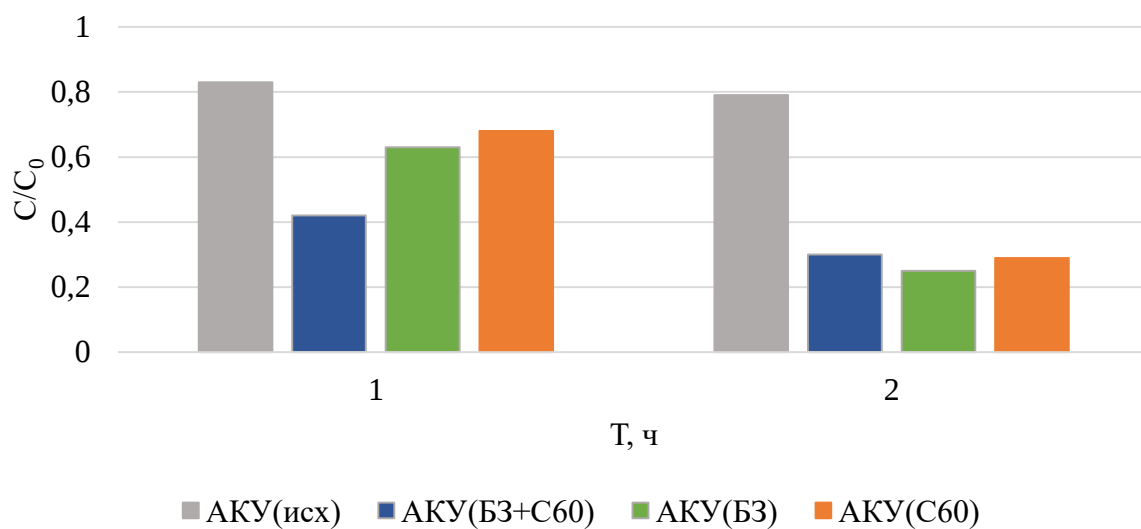


Рисунок 23 – Сравнение обеззараживающего эффекта модифицированных материалов в статических условиях ($C_0 = (4000 - 6000) \text{ КОЕ/см}^3$)

Путем микробиологических исследований полученного материала АКУ_{БЗ+С60} было выявлено, что обеззараживающий эффект проявляется практически в равной степени с образцами, модифицированными одной добавкой.

Образец АКУ_{БЗ+С₆₀} снизил количество бактерий в очищаемой воде на 3 % хуже, чем образец, содержащий фуллерены в количестве 0,004 % масс., что находится на уровне погрешности. При этом эффективность образца, модифицированного красителем БЗ в количестве 0,001 % масс. была выше, чем у образца АКУ_{БЗ+С₆₀} на 16 %, что вероятно обусловлено подавлением фуллеренами способности красителя оказывать антимикробное действие.

4.2 Влияние заполнения пористой структуры углей органическими соединениями, присутствующими в воде, на обеззараживающие свойства материалов

Угольные фильтры способны удалять из воды растворенные органические примеси. В связи с этим отслеживалось влияние заполнения пористой структуры (α) АУ органическими соединениями, присутствующими в воде, на обеззараживающие свойства модифицированного АУ.

Уголь подвергался загрязнению раствором органических веществ согласно п. 2.2.2, после чего оценивалась эффективность бактерицидных свойств загрязненных образцов в статических условиях по отношению к воде, содержащей 15000 ± 1800 КОЕ/см³. Результаты эксперимента проиллюстрированы на рисунке 24.

Зависимости, представленные на рисунке 24, показывают, что АУ с введенными бактерицидными агентами, несмотря на частичную отработку по целевым компонентам, превышают по эффективности работу немодифицированного АУ в отношении бактериального загрязнения. Показано, что увеличение степени отработки материала, модифицированного фуллеренами, приводит к постепенному снижению бактерицидных свойств, что связано с более интенсивным размножением бактерий на угле с адсорбированными органическими веществами. Аналогичная зависимость наблюдается и для немодифицированного угля. Невысокая бактерицидная активность образца, содержащего фуллерены может быть вызвана специфическими взаимодействиями с органическими веществами [172]. Однако в целом можно отметить, что эффективность АКУ(С₆₀)

выше на 30 % по отношению к бактерицидным свойствам, проявляемым исходным АУ. В случае БЗ отмечается высокая бактерицидная активность: при отработке АУ на 22 % эффективность снижения количества бактерий в воде выше способности исходного АУ на 65 %. При этом можно отметить, что бактерицидные свойства АКУ(БЗ) проявляются наравне с образцом, содержащим серебро.

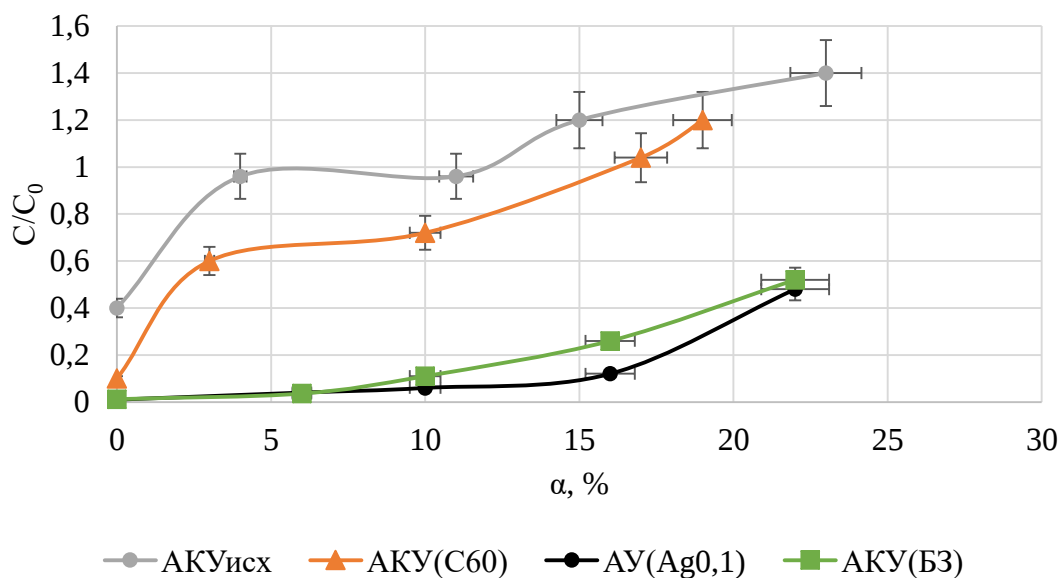


Рисунок 24 – Зависимость изменения бактерицидной активности модифицированных материалов от степени заполнения пористой структуры АУ органическими веществами

4.3 Изменение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в зависимости от исходного содержания бактерий в воде

Также немаловажным является влияние исходной концентрации бактерий в воде на эффективность работы модифицированных материалов. Таким образом, было выявлено и показано на рисунке 25, что образец, модифицированный БЗ, подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*) на 80 % вплоть до концентрации бактерий 25000 КОЕ/см³, что превышает работу немодифицированного АУ на 60 %. В то время, как образец, модифицированный фуллеренами, снижает количество

бактерий с аналогичной эффективностью при исходном содержании бактерий до 20000 КОЕ/см³.

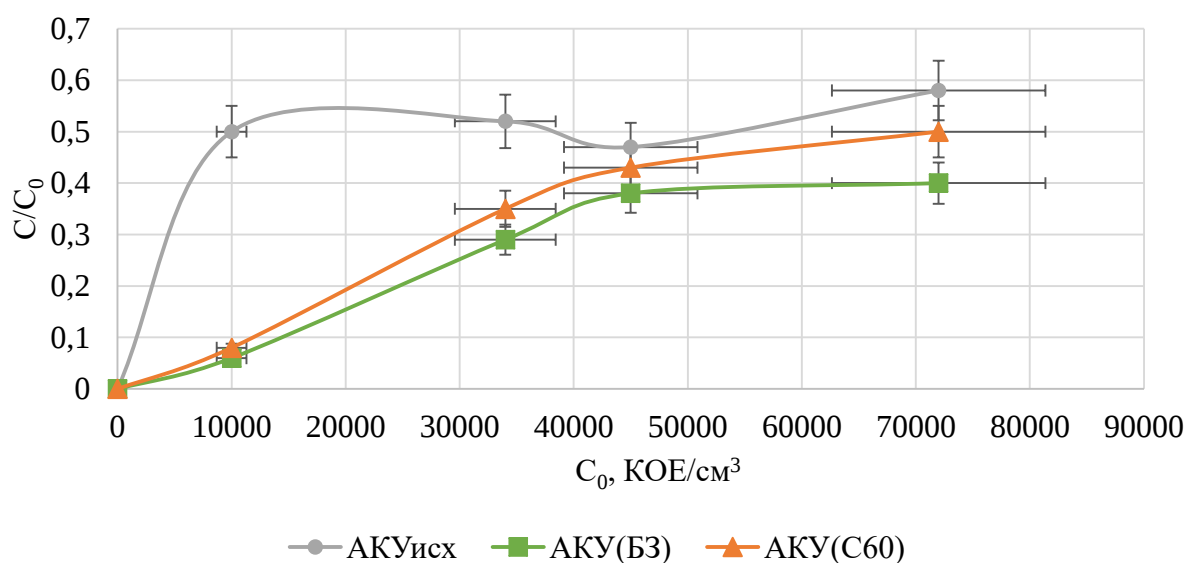


Рисунок 25 – Зависимость изменения обеззараживающих свойств модифицированных материалов от исходного содержания бактерий в воде (Т= 24 ч)

При этом стоит отметить, что вода, подходящая к стадии сорбционной очистки в реальных условиях будет содержать в разы меньшее количество микроорганизмов. На основании этого был проведен микробиологический анализ материалов по отношению к микрофлоре воды из природного источника (таблица 16). Из данных таблицы 16 видно, что при пониженных концентрациях способность материалов подавлять жизнедеятельность микроорганизмов составляет 100 %, что соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [20].

Немаловажным является оценка способности бактерицидных материалов оказывать пролонгированное обеззараживающее действие на воду. Для этого после взаимодействия АУ с водой, обогащенной микроорганизмами (содержание клеток микроорганизмов - 4000 ± 200 КОЕ/см³), с контрольным анализом фекального загрязнения в статических условиях через 28 ч, провели определение КОЕ в воде через сутки после удаления из нее сорбента.

Таблица 16 – Анализ обеззараживающих свойств материалов по отношению к воде из природного источника (оз. Долгое, $C_0 = 100 \pm 10$ КОЕ/см³)

Обозначение образца	C/C_0	
	1 ч	24 ч
АКУ _{исх}	$0,10 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$
АКУ(БЗ)	0	0
АКУ(C_{60})	0	0
АУ($Ag_{0,1}$)	0	0

При анализе воды после удаления образцов, результаты оценивались по отношению количества бактерий в воде без сорбента к содержанию бактерий в воде после контактного взаимодействия с образцами в течение 28 часов. Такое соотношение позволяет судить о бактериостатических свойствах модифицированного материала, то есть способности подавлять размножение бактерий, не приводя к их гибели, и о выходе модифицирующей добавки в раствор, оказывающей бактерицидное действие [173].

При проведении микробиологических исследований воды после удаления из нее сорбентов для всех рассматриваемых образцов отмечается различные изменения содержания микроорганизмов по сравнению с результатами, полученными после 28-часовой экспозиции.

В воде после взаимодействия с немодифицированным АУ наблюдалось увеличение числа микроорганизмов. Максимальное снижение числа бактерий (на 59%) выявлено в случае серебра. Поскольку при 28-часовой экспозиции наблюдается активное подавление жизнедеятельности микроорганизмов с последующим снижением их количества при удалении модифицированного АУ, можно отметить, что серебро переходит с пористой основы в воду. В случае использования серебра, губительное влияние на живые клетки достигается при его концентрации (0,05 – 0,30) мг/дм³, что находится на границе ПДК серебра в питьевой воде, которая составляет 0,05 мг/дм³ [20]. Так как при использовании

образца с содержанием серебра 0,1 % масс. наблюдалось снижение КОЕ/см³ в воде, даже после удаления материала, следует заключить, что концентрация ионов серебра в воде превышала ПДК.

При использовании в качестве модификатора красителя БЗ наблюдался незначительный рост числа микроорганизмов (на уровне погрешности) после удаления углеродного материала из исследуемой среды. Высокая бактерицидная активность данного материала обеспечила низкую концентрацию бактерий в анализируемой воде, как в присутствии модифицированного сорбента, так и в его отсутствии, что явилось причиной не существенного изменения количества бактерий в воде. По-видимому, для более интенсивного развития микроорганизмов требуется большее количество времени.

После удаления АУ, импрегнированного фуллеренами, как и в случае немодифицированного АУ, наблюдалось активное развитие микрофлоры воды (на примере *E.coli*). Данный эффект свидетельствует об отсутствии бактериостатических свойств у образцов.

В связи со склонностью АУ к биообрастанию, о чем говорилось в первой главе, был проведен опыт по анализу биообрастания представляемых материалов. Эксперимент заключался в выдержке образцов в обсеменённой воде ($C_0=400\pm 20$ КОЕ/см³) при нормальных условиях и длился в течение 30 дней. Эксперимент проводился в статических условиях и модуле, обеспечивающем соотношение внешней поверхности образца (см²) к объему воды (см³) равное 1:1 [174]. Спустя заданный период времени по результатам визуального определения была выявлена пленка биологического происхождения на поверхности немодифицированного АУ (АКУисх). При этом на образцах, импрегнированных бактерицидными агентами (АКУ(БЗ), АКУ(C₆₀)) подобных образований не наблюдалось.

Повторный микробиологический анализ воды показал, что в случае немодифицированного АУ количество клеток кишечной палочки снизилось, однако не наблюдалось их полное отсутствие, как в случае модифицированных образцов. Таким образом, можно отметить, что введение бактерицидных агентов

способствует снижению биообрастания материала, тем самым улучшая свойства очищаемой воды и продлевая срок службы шихты.

4.4 Определение работоспособности модифицированных материалов в динамическом режиме

Были проведены динамические испытания выбранных образцов. Высота слоя сорбента – 12 см. Скорость пропускания составляла от 0,7 до 1,4 м/ч. Остальные параметры процесса совпадают с данными, приведенными в п. 2.2.3. Через слой АУ пропусклась вода, обогащенная клетками кишечной палочки с концентрацией бактерий (1000 – 3000) КОЕ/см³. Результаты отражены на рисунке 26.

Модифицированные образцы снижают количество бактерий в очищаемой воде в целом эффективнее исходного АУ. Первоначально бактерицидная активность материалов проявляется в равной степени, однако при более длительном времени работы фильтров в случае немодифицированного АУ отмечалось постепенное ухудшение обеззараживающих свойств. Наблюдаемое изменение качества воды на выходе с фильтра обусловлено плавным «насыщением» АУ бактериальными клетками, которые при дальнейшем взаимодействии с водой постепенно начинают вымываться. Описанный эффект неуклонно ведет к снижению качества воды на выходе с фильтра. В случае модифицированных образцов эффект обеззараживания связан не только с процессом адсорбции, что и обуславливает увеличение ресурса работы фильтра на основе такого рода материалов. При использовании АКУ(БЗ) наблюдаются более эффективные бактерицидные свойства в сравнении с АКУ(С₆₀). Образец АУ, импрегнированного серебром первоначально эффективно подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*), однако постепенно по эффективности сравнивается с немодифицированным образцом. Выявленная зависимость говорит о не высокой эффективности АУ с наиболее распространенной и допустимой концентрацией серебра 0,1% масс. Образцы АКУ(БЗ) и АКУ(С₆₀) более активно снижают количество бактерий в сравнении с серебрясодержащим материалом.

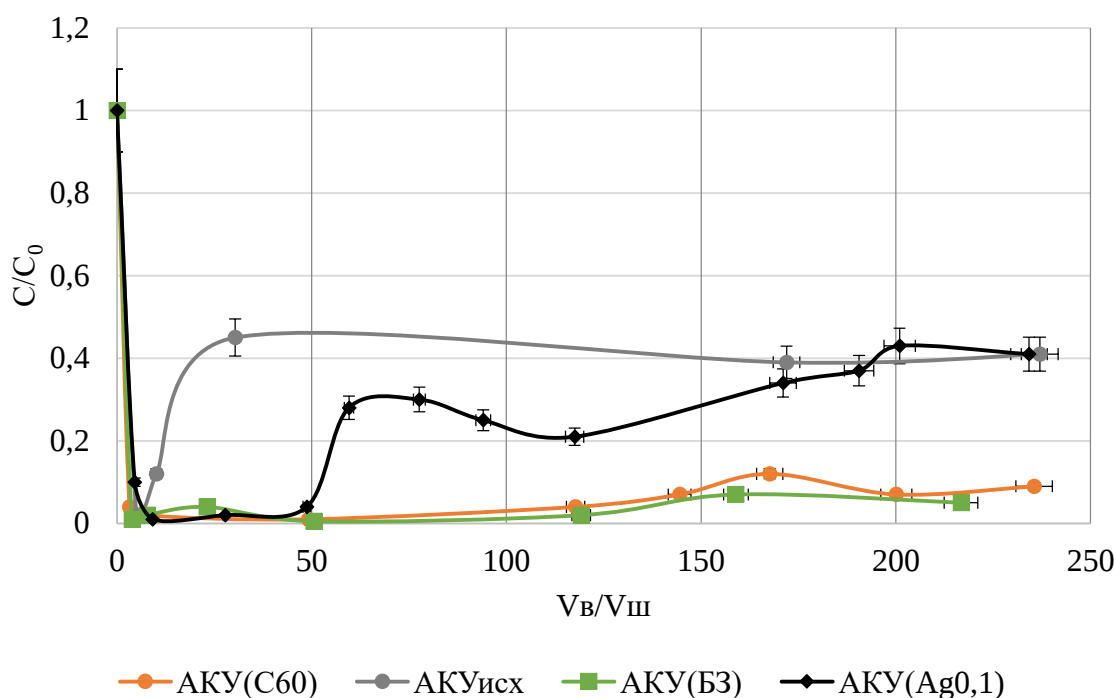


Рисунок 26 – Изучение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в динамических условиях

Введение БЗ в загрузку позволяет повысить ресурс работы фильтра на основе АУ в два раза в сравнении с серебросодержащим материалом, введение фуллеренов – в 1,5 раза.

Проводился также эксперимент по оценке ресурса работы материалов в аналогичных динамических условиях. По итогам исследований было выявлено, что за счет введения обеззараживающего агента появляется возможность продлить срок службы фильтра на основе АУ. Было выявлено, что фильтр на основе АКУ(БЗ) удаляет до 85 % бактериального загрязнения (на примере *E. coli*) при пропускании через слой свыше 35 дм³ воды, обогащенной бактериями в количестве до 3000 КОЕ/см³. Образец АКУ(С₆₀) с аналогичной эффективностью удаляет микрофлору воды при пропускании 32 дм³ воды. При пропускании через немодифицированный АУ свыше 20 дм³ воды наблюдалось значительное ухудшение качества воды на

выходе с фильтра и к 35 дм³ содержание бактерий на выходе приближалось к их исходной концентрации.

4.5 Влияние жесткости и цветности воды на обеззараживающие свойства модифицированных материалов

В работе была проведена оценка влияния цветности и жесткости воды на бактерицидную активность материалов, а также проанализировано влияния модифицированных материалов на данные показатели.

Первоначально создавались модельные растворы с последующим определением их цветности, путем растворения в воде гумата натрия в заданных количествах. Помимо этого, отслеживалось содержание бактерий в полученных растворах. В связи с тем, что гумат натрия является источником бактериального загрязнения, количество бактерий пропорционально росло с увеличением цветности модельных растворов в соответствии с данными таблицы 17.

Таблица 17 – Содержание бактерий в модельных растворах с заданной цветностью

Цветность, град	КОЕ/см ³
50±10	29000±2500
60±6	42200±3400
150±15	44800±3000
260±26	58500±5000

Результаты по анализу влияния цветности очищаемой воды на обеззараживающие свойства образцов приведены на рисунке 27. Из зависимостей можно отметить, что с увеличением цветности обеззараживающие свойства образцов несколько снижаются, ввиду соответствующего увеличения концентрации бактерий в очищаемой воде.

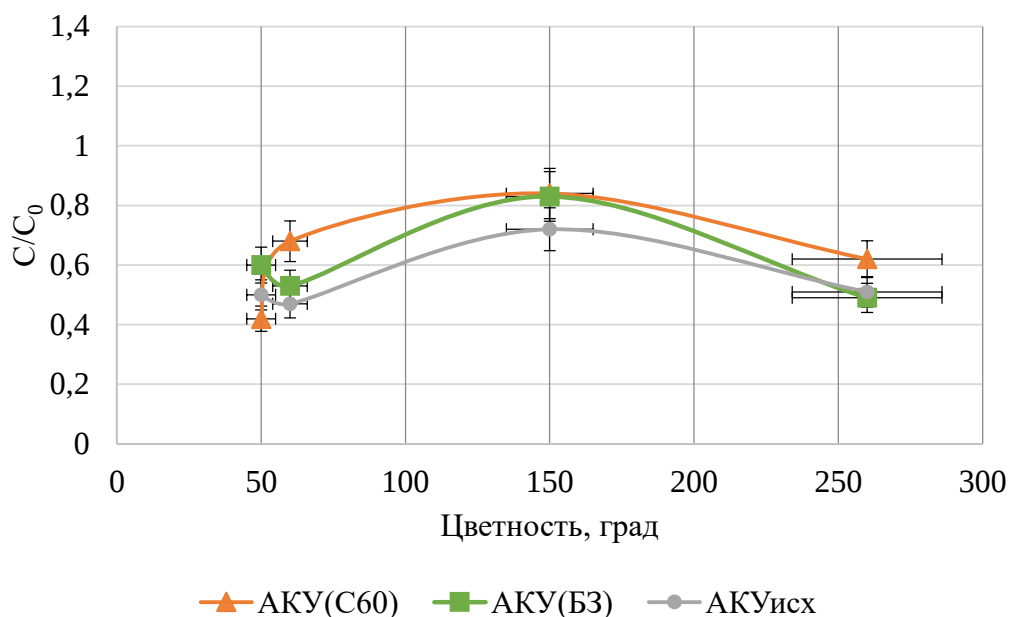


Рисунок 27 – Изменение обеззараживающих свойств материалов в зависимости от цветности воды

При этом надо отметить, что использование материала, модифицированного БЗ, позволяет не только снижать количество бактериальных клеток в воде, но и уменьшать цветность воды (таблица 18).

Таблица 18 – Результаты анализа влияния обработки воды АУ на цветность воды

Обозначение образца	Цветность, град	
Исходная вода	150±15	260±26
АКУ _{исх}	130±13	250±25
АКУ(БЗ)	120±12	170±17
АКУ(С ₆₀)	100±10	260±26

Образец АКУ(С₆₀) проявляет несколько худшие обеззараживающие свойства, чем образец АКУ(БЗ). Способность АУ, модифицированного фуллеренами, снижать цветность отмечается при ее значениях до 150 градусов. С увеличением цветности воды свойства образца АКУ(С₆₀) ухудшаются.

На втором этапе исследований был проведен анализ влияния жесткости воды на способность материалов подавлять волную микрофлору (на примере *E.coli*). Модельные растворы с различной жесткостью создавались с использованием хлорида кальция. Путем микробиологических исследований было установлено, что с увеличением жесткости воды количество микроорганизмов в ней растет (таблица 19).

Таблица 19 – Влияние жесткости на количество бактерий в воде

Жесткость, мг-экв/дм ³	КОЕ/см ³
1,5±0,2	4400±400
3,0±0,5	5800±500
10,0±1,5	24500±2100
17,0±2,6	32000±3000

Зависимости изменения обеззараживающих свойств исследуемых материалов продемонстрированы на рисунке 28, из данных которого наглядно видно, что при соответствии жесткости нормам СанПиН 2.1.4.1074-01 (7 – 10) мг-экв/дм³ [20] эффективность модифицированных образцов выше в сравнении с исходным АУ. При этом также отмечается, что образец АКУ(БЗ) подавляет жизнедеятельность микроорганизмов в среднем эффективнее, чем фуллеренсодержащий образец, на 30 %. При уровне жесткости воды свыше 10 мг-экв/дм³ обеззараживающий эффект постепенно ослабевает, что вероятно может быть обусловлено ингибированием процесса колонизации бактериальных клеток, вызванное увеличением концентрации ионов кальция [175].

Влияние цветности и жесткости также оценивалось на реальном объекте – воде из р. Фонтанки г. Санкт-Петербурга. Вода отбиралась в весенний период и подвергалась анализу без каких-либо предварительных процедур очистки. Результаты оценки качества отобранной воды по показателям цветности и жесткости представлены в таблице 20.

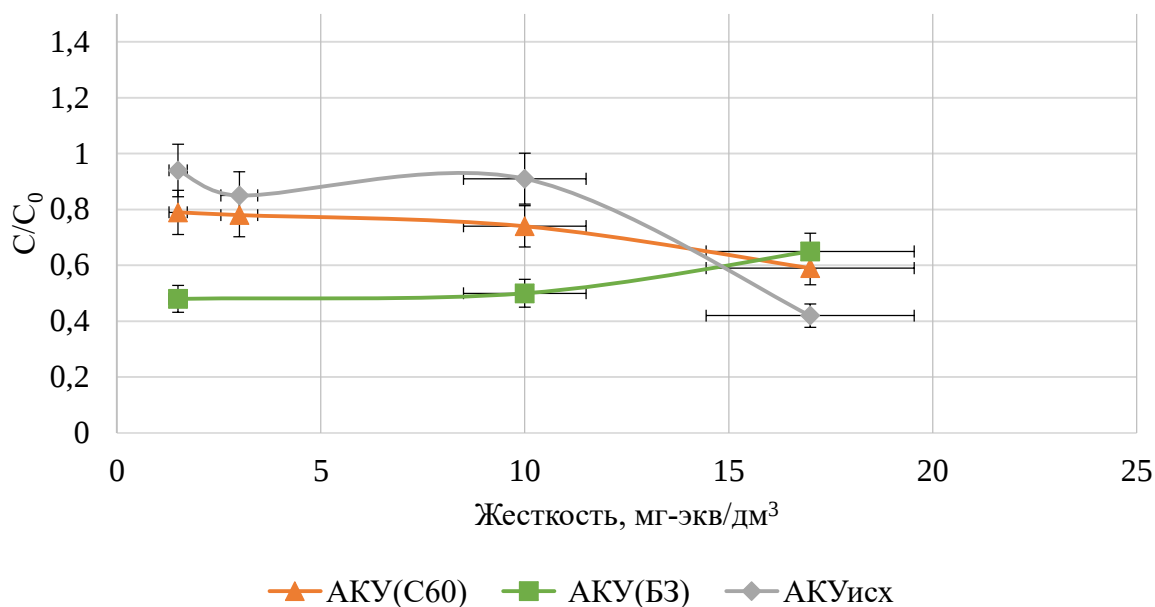


Рисунок 28 – Изменение обеззараживающих свойств материалов в зависимости от жесткости воды

Исходное содержание бактерий составляло 1800 ± 200 КОЕ/см³. После взаимодействия с исследуемыми образцами было установлено, что жесткость воды не изменяется, остается также на прежнем уровне – 11 мг-экв/дм³. Однако наблюдалось снижение цветности в случае модифицированных образцов на 11 %.

Таблица 20 – Показатели качества воды, взятой из р. Фонтанки г. Санкт-Петербурга

Образцы углей	Цветность, град	Жесткость, мг-экв/дм ³	C/C ₀	
			1 ч	24 ч
Исходная вода	45,0±4,5	11,0±1,6	-	-
АКУисх	45,0±4,5	11,0±1,6	0,53±0,05	0,28±0,05
АКУ(БЗ)	40,0±4,0	11,0±1,6	0,27±0,03	0,08±0,01
АКУ(С ₆₀)	40,0±4,0	11,0±1,6	0,29±0,03	0,09±0,01

Как видно из таблицы 20 в области значений показателей цветности и жесткости, не значительно превышающих ПДК, эффективность представленных

образцов проявляется в равной степени, как и в исследованиях на модельных растворах бактерий.

4.6 Регенерация модифицированных материалов

Свойства некоторых материалов в процессе хранения могут терять свою силу, либо же окончательно утрачиваться. Для оценки эффективности разрабатываемых материалов в таблицу 21 были сведены данные по предельному объему сорбционного пространства (W_s), адсорбционной активности по йоду (I_2) и способности к обеззараживанию представляемых образцов за несколько лет хранения. Оценка обеззараживающих свойств проводилась в статических условиях при варьируемом исходном содержании бактерий от 4000 ± 200 до 8000 ± 300 КОЕ/см³. При этом время экспозиции составляло 24 ч.

Таблица 21 – Сорбционные и обеззараживающие свойства материалов в зависимости от срока хранения

Образец	Срок хранения	W_s , см ³ /г	I_2 , %	C/C_0
АКУ _{исх}	исх.	$0,47 \pm 0,02$	74 ± 2	$0,72 \pm 0,07$
	2 года	$0,46 \pm 0,02$	75 ± 2	$0,76 \pm 0,07$
	3 года	$0,47 \pm 0,02$	73 ± 2	$0,69 \pm 0,07$
АКУ(БЗ)	исх.	$0,45 \pm 0,02$	71 ± 2	$0,10 \pm 0,01$
	2 года	$0,42 \pm 0,01$	70 ± 2	$0,12 \pm 0,01$
	3 года	$0,45 \pm 0,02$	72 ± 2	$0,08 \pm 0,01$
АКУ(C_{60})	исх.	$0,43 \pm 0,02$	73 ± 2	$0,15 \pm 0,01$
	2 года	$0,45 \pm 0,02$	71 ± 2	$0,20 \pm 0,02$
	3 года	$0,48 \pm 0,02$	71 ± 2	$0,10 \pm 0,01$

По результатам исследований, приведенных в таблице 21 можно сделать вывод о сохранении выявленных свойств у материалов в течение длительного срока хранения.

Однако, в ходе использования материалов в технологических процессах неизбежно будут утрачиваться, например, сорбционные свойства, по мере увеличения количества поглощенных веществ. Ранее проведенные исследования продемонстрировали, что по мере насыщения АУ органическими веществами, отмечается постепенное снижение и бактерицидной активности такого материала. Ввиду этого было решено провести исследования по определению среднего ресурса работы фильтра на основе модифицированных материалов и возможных способов регенерации представленных образцов.

Первоначально для выбранных образцов была определена величина сорбции a микроорганизмов, выраженная как количество поглощенных клеток микроорганизмов, при взаимодействии с 1 г адсорбента. Величину a определяли по разности концентраций клеточной суспензии до и после контакта с материалом. Время контакта клеток *E. coli* с адсорбентом составляло 3 часа. Результаты отражены на рисунке 29.

Представленные зависимости демонстрируют повышенную величину сорбции для модифицированных образцов при выбранных концентрациях бактериальных клеток в воде. Учитывая, что величина сорбции для немодифицированного АУ независимо от концентрации остается в пределах 300-600 КОЕ/г, вероятно можно сделать заключение о том, что при наличии в пористой структуре модификатора (БЗ или фуллерены), дополнительно происходит подавление жизнедеятельности бактерий за счет бактерицидной активности самого агента [176].

Следует отметить, что на практике в распределительных сетях, а также при заборе воды из природного водного источника, приходится сталкиваться с менее сильным микробиологическим загрязнением. Установки, предназначенные для обеззараживания воды в полевых условиях и построенные на принципе УФ-облучения рассчитаны на коли-индекс не более 5000 клеток/дм³ [177].

Таким образом в воде, поступающей на стадию сорбционной очистки количество микроорганизмов стремится к 0. Учитывая концентрации,

используемые на рисунке 29, можно отметить, что введение модификатора усиливает обеззараживающий эффект в среднем на 30 % (до $C_0=5000$ КОЕ/см³).

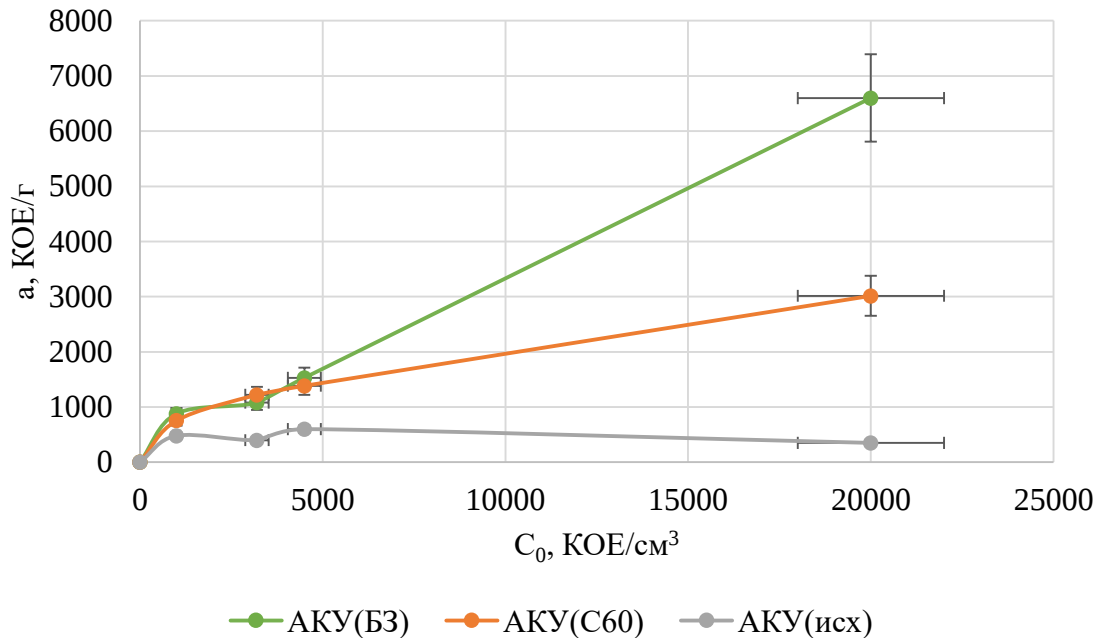


Рисунок 29 – Сорбция *E.coli* на исследованных образцах в водной фазе

Возвращаясь к рисунку 24 (п.4.2) и выявленным зависимостям, также можно утверждать, что эффективность работы фильтра по органическим веществам не изменяется в результате введения модификатора. При этом в ходе насыщения АУ органическими веществами у модифицированных образцов сохраняются обеззараживающие свойства.

Из вышеизложенного следует, что нанесение модификатора на АУ не оказывает существенного влияния на длительность работы фильтра на его основе в отношении органических веществ. При этом модифицированный АУ способствует увеличению ресурса работы загрузки, за счет приобретения обеззараживающих свойств, что наглядно продемонстрировано на рисунке 26 (п. 4.4).

Длительность сохранения обеззараживающего эффекта кроме вышеперечисленного также может зависеть от скорости смывания модификатора. Проведенные опыты, как было описано ранее, показали, что фуллерены не

смываются с АУ, в то время как краситель может смываться, но в количествах, не превышающих $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. Принимая это во внимание можно провести следующий расчет.

10 г АУ, модифицированного красителем БЗ, содержит $1 \cdot 10^{-4}$ г красителя. Если предположить, что смывка модификатора при пропускании через 10 г АУ 1 дм³ будет составлять $6 \cdot 10^{-3}$ мг, то такой загрузки хватит всего лишь на очистку 2 дм³ воды. Однако, как следует из п. 4.4 эффективность работы материала сохраняется даже при пропускании 35 дм³ воды. Выводом из вышеизложенного является то, что модификатор если и смывается, то в количествах значительно меньших, чем $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. Учитывая, что лишь с момента пропускания (30 – 32) дм³ обеззараживающие свойства сорбента начали постепенно ослабляться можно произвести следующий расчет. Предположим, что к моменту пропускания 32 дм³ смылось количество $6 \cdot 10^{-3}$ мг модификатора, из чего следует, что краситель вымывается в количестве $1,9 \cdot 10^{-4}$ мг при пропускании 1 дм³. Подобный расчет позволяет предположить, что с таким показателем смывки загрузка из модифицированного материала в количестве 10 г (или 50 см³) способна очистить 526 дм³ воды.

Для сравнения ресурс бытовых фильтров кувшинного типа составляет до 350 дм³, при этом такого рода фильтр содержит АУ в количестве не более 200 см³ [178].

Таким образом, можно предположить, что обеззараживающие свойства будут сохраняться дольше, чем сорбционные характеристики, и регенерацию целесообразно проводить по мере заполнения пористой структуры органическими веществами.

Однако, различные способы регенерации АУ, используемые для восстановления сорбционных характеристик сорбента [2], могут оказывать влияние на модификатор и соответственно на сохранение обеззараживающей способности.

В рамках данной работы проводилась регенерация образцов двумя способами:

– водяным паром при температуре 150 °С;

– водяным паром при температуре 600 °С в инертной среде.

Исследовались образцы АКУ(БЗ), АКУ(С₆₀) и АКУисх. Обеззараживающие свойства материалов оценивались до и после процесса регенерации. В результате, было выявлено, что высокотемпературная обработка АУ оказывает неблагоприятное действие на вводимые добавки. Обеззараживающий эффект регенерированных модифицированных образцов проявлялся в равной степени со свойствами немодифицированного образца после регенерации.

Регенерация водяным паром при температуре 150 °С позволяет сохранить бактерицидную активность модифицированных материалов. Таким образом, данный способ регенерации АУ с введенными добавками красителя или фуллеренов, является более предпочтительным.

Выводы по четвертой главе

На основании проведенных исследований можно отметить следующее:

1 Установлено, что при модифицировании АУ фуллеренами пористая структура углеродного сорбента оказывает влияние на обеззараживающие свойства получаемого материала. Пористая структура АУ, модифицируемых красителем БЗ, в меньшей степени оказывает влияние на способность материала подавлять жизнедеятельность бактерий в воде, что делает его более универсальным модификатором, чем фуллерены.

2 Совместное применение бактерицидных добавок (краситель БЗ и фуллерены) для модифицирования АУ не позволяет усилить обеззараживающий эффект получаемого материала.

3 По мере заполнения пористой структуры АУ органическими соединениями, присутствующими в воде, наблюдается постепенное ослабление обеззараживающих свойств модифицированных материалов. Данное явление вызвано более интенсивным развитием бактерий за счет наличия питательных веществ в слое АУ. При этом введение модифицирующей добавки позволяет

снижать количество бактерий в воде на 65 %, в случае БЗ, и на 30 %, в случае фуллеренов, эффективнее, чем при использовании немодифицированного АУ.

4 Выявлено изменение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в зависимости от исходного содержания бактерий в воде. Показано, что образец, модифицированный БЗ, подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*) на 80 % вплоть до концентрации бактерий 25000 КОЕ/см³, что превышает работу немодифицированного АУ на 60 %. В то время, как образец, модифицированный фуллеренами, снижает количество бактерий с аналогичной эффективностью при исходном содержании бактерий до 20000 КОЕ/см³.

5 Показано, что в динамическом режиме испытаний бактерицидная активность образцов, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами, выше, чем у немодифицированного АУ. Наблюдаемый эффект обеззараживания связан не только с процессом адсорбции, но и с действием бактерицидного агента, что и обуславливает увеличение ресурса работы фильтра на основе модифицированных материалов.

6 Показатели жесткости и цветности воды при значениях, незначительно превышающих ПДК, не оказывают влияние на эффективность работы модифицированных материалов.

7 Установлено, что свойства модифицированных материалов не утрачиваются при хранении их сроком до трех лет в комнатных условиях. Для восстановления сорбционных характеристик отработавшего модифицированного АУ с сохранением обеззараживающих свойств целесообразно проводить регенерацию водяным паром при температуре 150 °С.

ГЛАВА 5 ФОТООБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

На основании проведенного аналитического обзора было выявлено, что как красители, так и фуллерены обладают фотосенсибилизирующими свойствами. Таким образом, было выдвинуто предположение, что использование модифицированных материалов с дополнительным световым воздействием позволит создать новый способ фотообеззараживания воды. Источники излучения, рассматриваемые в работе приведены в п. 2.2.4.

5.1 Влияние основных характеристик светового излучения на водную микрофлору

Первоначально определялось влияние выбранных источников светового излучения на микрофлору воды. Воздействие света оценивалось в сравнении с УФ-излучением, обладающим обеззараживающим эффектом [179], а также по отношению к содержанию бактерий в воде, не подвергавшейся световому облучению. Вода, обогащенная клетками кишечной палочки, облучалась в течении 3 ч с параллельным контролем содержания бактерий в воде, после чего источник света устранялся и проводился повторный микробиологический анализ, когда общее время эксперимента составило 24 ч. Содержание бактерий в исходной воде – 2000 ± 200 КОЕ/см³. Результаты данного исследования приведены на рисунке 30.

Как видно из диаграммы в процессе облучения (3 ч) для всех источников света, кроме СЛН и БЛН, характерно снижение числа микроорганизмов. При этом после устранения источника излучения (24 ч) картина несколько изменяется. Наиболее ярко выраженное снижение отмечалось для БС и КЛН. После удаления БС и КЛН рост числа микроорганизмов усиливался. В свою очередь для СЛН даже после удаления источника наблюдалось снижение количества бактерий, которое по-прежнему превышало исходную концентрацию. УФ-излучение, как и предполагалось, приводит к полному подавлению *E.coli* во время облучения.

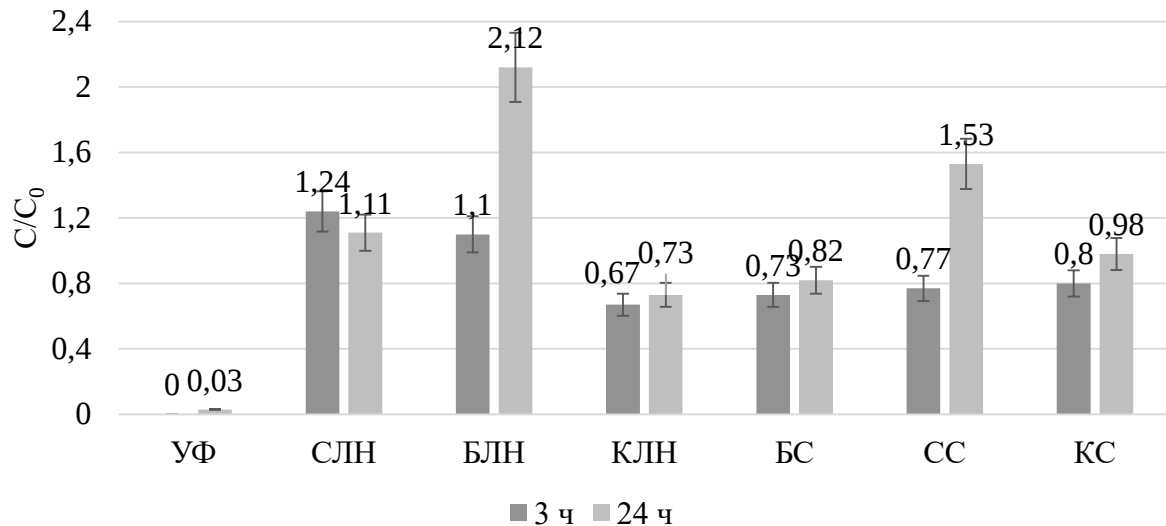


Рисунок 30 – Влияние светового излучения на микрофлору воды

Лампа накаливания излучает практически все длины волн, однако коротковолновых в ее спектре меньше. Белый свет представляет собой смесь всех цветов видимого диапазона спектра, при этом только относительно короткая длина волны способна подавлять рост и жизнедеятельность многих микроорганизмов, что может стать причиной активного роста микрофлоры воды под воздействием БЛН. Также стоит отметить, что лампы накаливания и светодиоды в отличие от источника УФ-облучения сами по себе не обладают бактерицидными свойствами, в связи с чем существенного подавления микрофлоры воды не наблюдалось.

5.2 Влияние основных характеристик светового излучения на обеззараживающие свойства модифицированных углей в водной среде

Далее исследовались бактерицидные свойства немодифицированного АУ под воздействием различных источников по отношению к *E. coli*. В эксперименте образец выдерживался в обсемененной воде в статических условиях под воздействием света в течение 3 ч. Для наглядности результаты микробиологического анализа представлены на рисунке 31.

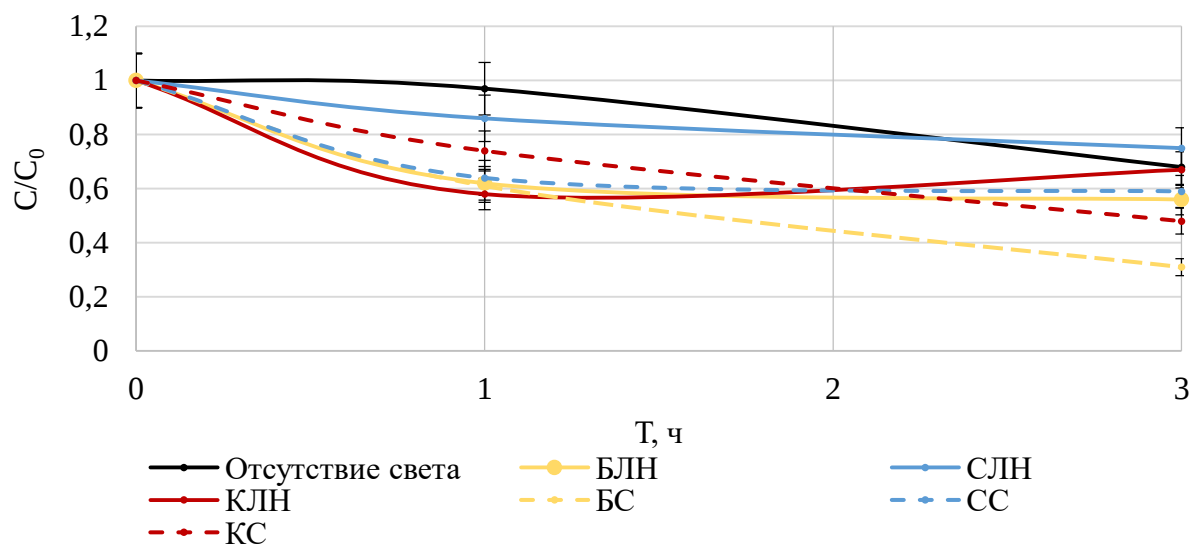


Рисунок 31 – Зависимость изменения способности АУ поглощать бактерии под действием света

Из рисунка 31 видно, что спустя первый час выдержки образцов в исследуемых растворах под воздействием источников излучения происходит несколько более активное подавление жизнедеятельности микроорганизмов, нежели в условиях, где свет отсутствовал. Увеличение времени выдержки до 3 ч приводит к выравниванию способности поглощать бактерии в случае всех образцов. При этом отмечается наиболее ярко выраженное снижение количества бактерий при облучении образца светом БС и КС, что, вероятно, обусловлено более интенсивным влиянием данных источников на бактерии в сравнении с другими световыми излучениями (рисунок 30).

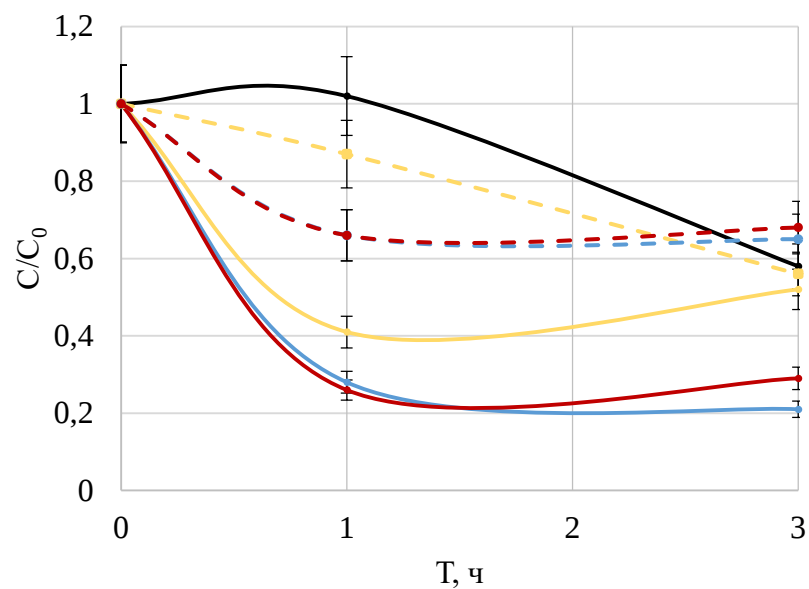
Далее оценивалось изменение обеззараживающих свойств угля с введенными добавками под действием света. Эксперимент проводился в два этапа. Первоначально образцы в статических условиях взаимодействовали с исследуемой водой под воздействием света в течении 3 ч. Результаты представлены на рисунке 32. Затем источник излучения устранялся и по истечении 24 ч от начала эксперимента проводился контрольный микробиологический анализ (таблица 22).

Рассматривая рисунок 32, а) спустя 1 ч выдержки под воздействием источников света наблюдается уменьшение числа бактерий. В свою очередь, отсутствие света привело к росту патогенной микрофлоры. Дальнейшее увеличение времени выдержки под источником позволило снизить количество бактерий лишь под воздействием СЛН и БС. После удаления синего светового воздействия (лампа накаливания и светодиод) у угля, модифицированного фуллеренами с содержанием 0,004 % масс., наблюдается пониженная бактерицидная активность в сравнении с условиями его присутствия. Однако удаление остальных источников света позволило снизить количество бактерий у образца. Наилучшим образом фотосенсибилизирующее действие проявил уголь с фуллеренами под воздействием БЛН и БС, снизив количество бактерий, в среднем на (91 – 95) %.

Согласно данным рисунка 32, б) видно, что образец АКУ(БЗ) обладает фотосенсибилизирующими свойствами, и с увеличением времени выдержки под различными источниками, фотосвойства усиливаются. При увеличении времени экспозиции образца в исследуемой воде под всеми представленными световыми источниками наблюдается значительное снижение количества бактерий, аналогичная зависимость прослеживается и у образца в отсутствии света. После удаления источников излучения наблюдается дальнейшее усиление обеззараживающих свойств (таблица 22).

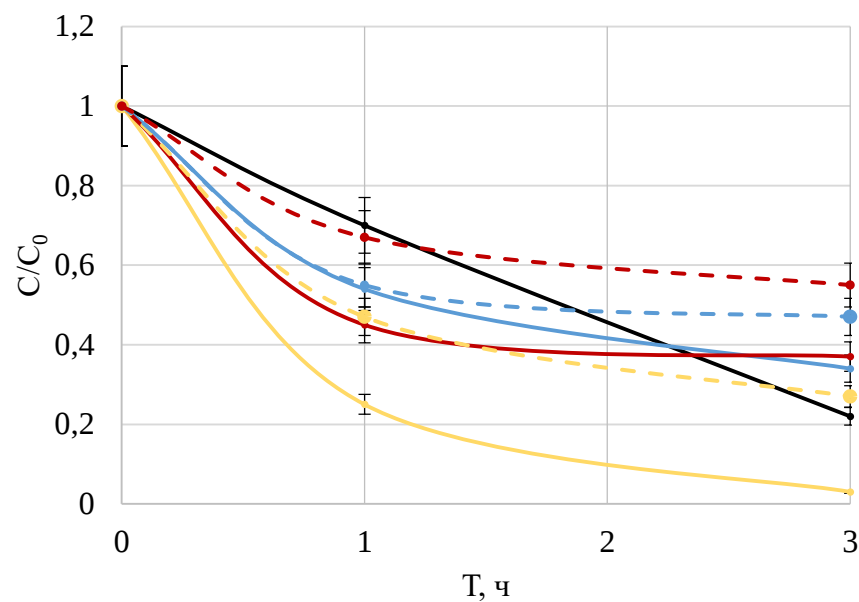
Стоит отметить, что наиболее ярко выраженное фотосенсибилизирующее действие образец АКУ(БЗ) проявляет под воздействием БЛН, подавляя патогенную микрофлору воды на 99,5 %. При этом фотосенсибилизирующее действие БЛН на 5 % выше, чем у БС.

Основываясь на полученных результатах свет от БЛН был выбран как наиболее оптимальный для усиления обеззараживающих свойств представленных модифицированных материалов. Вероятно, подобный эффект связан с высокой энергетической освещенностью, создаваемой БЛН и обеспечивающей более интенсивное воздействие на фотосенсибилизаторы.



—●— Отсутствие света —●— БЛН
 —●— СЛН —●— КЛН
 —●— БС —●— СС
 - - - - - КС

а)



—●— Отсутствие света —●— БЛН
 —●— СЛН —●— КЛН
 —●— БС —●— СС
 - - - - - КС

б)

а) C_{60} ; б) БЗ

Рисунок 32 – Зависимость изменения обеззараживающих свойств
 модифицированного АУ под действием света различной длины волны
 ($C_0 = (1000 - 8000) \text{ КОЕ/см}^3$)

Таблица 22 – Бактерицидная активность модифицированных материалов после облучения светом различной длины волны (Т= 24 ч)

Источник света	C/C ₀	
	АКУ(С ₆₀)	АКУ(БЗ)
Отсутствие света	0,39±0,04	0,14±0,01
БЛН	0,05±0,01	0,01±0,01
СЛН	0,26±0,02	0,14±0,01
КЛН	0,17±0,01	0,29±0,01
БС	0,08±0,01	0,11±0,01
СС	0,32±0,02	0,19±0,01
КС	0,23±0,01	0,51±0,01

Анализировалось изменение сорбционных свойств образцов под действием света на примере сорбционной емкости по бензолу. В ходе исследования, данные которого сведены в таблицу 23, видно, что дополнительное световое воздействие не оказывает существенного влияния на сорбционные свойства, как во время освещения, так и в отсутствии излучения.

Затем был построен график зависимости степени очистки водной среды модифицированными материалами от исходного содержания микроорганизмов в очищаемой воде, отображенный на рисунке 33. Время экспозиции образцов в исследуемой воде составляло 1 ч. На основании представленных на рисунке 33 данных следует, что под воздействием БЛН степень очистки у образца АКУ(БЗ) выше, чем в условиях, где свет отсутствовал. Образец АКУ(С₆₀) под воздействием источника света также активнее проявляет свои обеззараживающие свойства. При отсутствии светового воздействия уголь, модифицированный фуллеренами, при исходном содержании микроорганизмов свыше 15000 КОЕ/см³, практически не оказывает обеззараживающего действия ввиду слишком короткого времени экспозиции (1 ч). При этом введение дополнительного светового воздействия позволяет расширить область рабочих концентраций.

Таблица 23 – Сорбционная емкость по бензолу исследуемых образцов при наличии светового воздействия и без него

Образец		a_s , г/г		
		АКУ _{исх}	АКУ(C ₆₀)	АКУ(БЗ)
Отсутствие излучения	3 часа	0,42±0,02	0,43±0,02	0,41±0,01
	24 часа	0,43±0,02	0,43±0,02	0,41±0,01
БЛН	3 часа	0,35±0,01	0,42±0,02	0,43±0,02
	24 часа	0,35±0,01	0,42±0,01	0,43±0,01

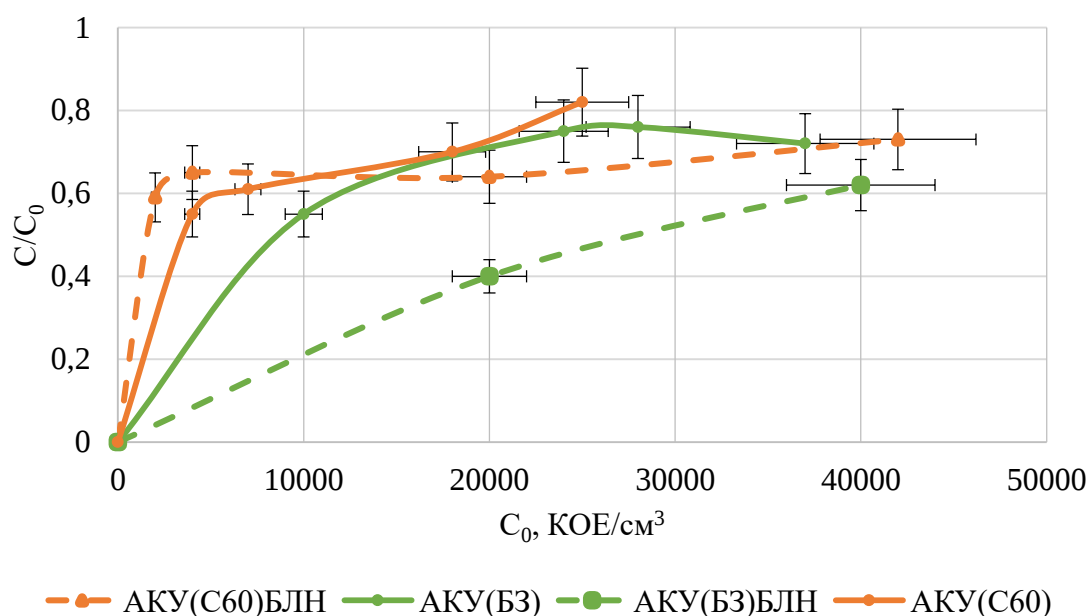


Рисунок 33 – Зависимость изменения обеззараживающих свойств материалов под действием света

5.3 Техничко-экономическое обоснование

На основании проведённых исследований можно отметить, что модифицированные материалы могут выступать альтернативной заменой широко используемому на настоящий момент серебросодержащему АУ. Так как технология получения модифицированных материалов не включает в себя стадии,

изменяющие процесс получения АУ, то можно заключить, что основные вложения требуются на приобретение модификаторов и дополнительного оборудования для проведения модифицирования. Кроме того, следует учитывать, что замена одного продукта другим влечет за собой определенные издержки освоения или переключения. Издержки освоения нового продукта или замещения им существующего товара включают в себя следующие элементы [180]:

- затраты на переподготовку персонала;
- затраты на приобретение нового вспомогательного оборудования;
- списание остаточной стоимости старой технологии (за вычетом ликвидационной стоимости);
- капиталовложения, необходимые для замены;
- затраты на инженерные функции и НИОКР, связанные с заменой;
- затраты на модификацию взаимосвязанных этапов производства или аспектов бизнеса.

В рамках представленной работы подобные издержки не будут учтены и будет проведен упрощенный расчет стоимости модифицированных материалов, представленный в таблице 24. Для АУ без добавок указана усредненная стоимость на основании данных современного рынка. Стоимость красителя БЗ и нитрата серебра приведены в соответствии с ценами, предоставленными поставщиками химических реактивов в г. Санкт-Петербурге. Стоимость фуллеренов C_{60} в таблице 24 указана в соответствии с [181].

Если не принимать во внимание затраты на оборудование и другие технологические издержки, то можно получить ориентировочную стоимость модифицированных материалов, продемонстрированную в таблице 24. Из этого следует, что введение красителя БЗ практически не изменяет стоимость АУ, в то время как нанесение серебра увеличивает стоимость АУ на 20 %, а фуллеренов – на 11 %. В целом, стоимость модифицированных образцов несколько ниже, чем в случае серебросодержащего материала. Марки и стоимость серебросодержащих АУ, предлагаемых современными поставщиками, представлены в таблице 25.

Таблица 24 – Расчет стоимости модифицированных АУ

Показатель	АУ без добавок	Серебро-содержащий АУ	АУ, модифицированный красителем БЗ	АУ, модифицированный фуллеренами C ₆₀
Стоимость модификатора, руб/кг	-	38550	2255	500000
Концентрация модификатора, % масс.	-	0,1	0,001	0,004
Стоимость модификатора, наносимого на 1 кг АУ, руб	-	38,55	0,03	20
Стоимость 1 кг АУ, руб	190	228,55	190,03	210

Таблица 25 – Марки АУ, импрегнированных серебром, представленные на российском рынке

Марка АУ	Изготовитель	Страна	Содержание серебра, %	Стоимость * за кг, руб
КАУСОРБ 213 КАУСОРБ 222	АО Сорбент	РФ	0,06-0,1	200
AquaSorb LS	Jacobi Carbons	Швеция	0,01; 0,05; 1,05	240
Уголь AGC	Chemviron Carbon	Бельгия	0,05; 0,1; 0,4	290
БАУ-А, импр. Ag	АО Сорбент	РФ	0,08-0,11	180

* - ориентировочная средняя стоимость в соответствии с курсом валют на начало 2016 года.

Согласно [182] гранулы АУ пропитывают раствором соли серебра (0,15 – 0,35) % масс., а именно водным раствором нитрата серебра при (30 – 50) °С в течение (10 – 15) мин и сушат газовой воздушной смесью при (150 – 200) °С. Технологии получения АУ, модифицированных фуллеренами и красителем БЗ были описаны ранее и представляют собой схожую технологию нанесения. Однако

учитывая стоимость красителя БЗ можно заключить, что основные затраты на проведение модифицирования будут составлять технологическое переоснащение, которое ввиду простоты технологии нанесения не значительно повысит стоимость конечного продукта. В связи с этим можно отметить, что в среднем стоимость АУ, модифицированного красителем БЗ будет на (15 – 20) % ниже, чем у серебросодержащего АУ. В случае модифицирования АУ фуллеренами, принимая во внимание стоимость модификатора и технологические издержки, конечный материал не будет существенно отличаться по стоимости от представленных серебросодержащих АУ.

Выводы по пятой главе

1 Рассмотрено действие различного светового излучения на микрофлору воды. Показано, что лампы накаливания и светодиоды в отличие от УФ-облучения сами по себе не обладают обеззараживающими свойствами по отношению к микрофлоре воды (на примере *E.coli*).

2 Выявлено, что световое воздействие не оказывает существенного влияния на процесс поглощения бактерий немодифицированным АУ.

3 Из проведенного анализа изменения свойств модифицированных углей, как в случае красителя БЗ, так и в случае фуллеренов, отмечалось усиление обеззараживающего эффекта под действие света. Учитывая отсутствие существенного влияния света на саму микрофлору воды и на способность поглощать бактерии посредством немодифицированного АУ, можно заключить, что усиление бактерицидной активности вызвано наличием у модификаторов фотосенсибилизирующих свойств. Наиболее значимый эффект отмечался при использовании света от БЛН, усиление свойств на 87 % в случае углей, модифицированных фуллеренами, и на 65 % при использовании красителя БЗ в качестве модификатора.

4 В ходе экспериментов было установлено, что введение дополнительного светового воздействия при очистке воды с помощью модифицированных углеродных материалов, позволяет достигать более эффективного бактерицидного действия за более короткий промежуток времени, а также расширить диапазон рабочих концентраций.

5 Выявлено, что модифицирование АУ красителем БЗ позволит снизить стоимость продукта в сравнении с серебросодержащим материалом в среднем на 15 %. При этом введение фуллеренов даст возможность получить модифицированный АУ по стоимости аналогичный серебросодержащим материалам, поставляемым на современный рынок.

Заключение

В ходе активного внедрения сорбционных фильтров в технологии питьевого водоснабжения, был выявлен недостаток, присущий фильтрационной загрузке сорбента. Ввиду накопления в слое сорбента органических веществ и поступления микроорганизмов на фильтрующую загрузку, было выявлено биообрастание загрузки с последующим ухудшением качества воды на выходе с фильтра. Для предотвращения подобного явления в сорбционную загрузку вводится серебро, которое ввиду ряда особенностей способно нанести вред здоровью человека. В результате поиска альтернативных решений возникшей проблемы, в ходе настоящего исследования был разработан способ глубокой очистки воды на АУ, модифицированных бактерицидными агентами, позволяющий доочищать воду от органических веществ и бактерий.

1 Предложено применение красителя БЗ и фуллеренов в качестве модифицирующих агентов АУ для придания ему дополнительных обеззараживающих свойств.

2 Установлено, что введение красителей целесообразно проводить «методом истощения ванны», который заключается в самопроизвольном поглощении красителя из водного раствора, обеспечивающим степень смывки агента, не превышающую $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. Наиболее эффективные обеззараживающие свойства проявляет АУ, модифицированный красителем БЗ в концентрации 0,001 % масс. Наблюдается снижение бактериального загрязнения воды (на примере *E.coli*) в среднем на 95 %, что превышает эффективность работы немодифицированного АУ на 70 %. Показано, что введение красителя БЗ не оказывает существенного влияния на сорбционные характеристики материала (сохранение адсорбционной способности по йоду, снижение предельного объема сорбционного пространства на 4 %), но при этом значительно повышает способность АУ к подавлению микрофлоры воды на примере *E.coli*.

3 Выявлено, что оптимальная методика модифицирования АУ фуллеренами, для придания сорбенту обеззараживающих свойств с сохранением сорбционных

характеристик, включает в себя следующие стадии: введение стабилизатора, УЗ-обработка, пропитка материала с последующей регенерацией от стабилизирующего агента. При этом наиболее эффективная бактерицидная активность отмечается при проведении модифицирования АУ фуллеренами C_{60} в концентрации 0,004 % масс. Данный образец подавляет жизнедеятельность бактерий в среднем на 90 %, что превышает эффективность работы немодифицированного АУ на 65 %.

4 На основании проведенных исследований отмечено, что АУ, модифицированный совместно, и красителем БЗ, и фуллеренами, не обладает более эффективными свойствами, в сравнении с образцами, модифицированными одной добавкой.

5 Выявлено изменение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в зависимости от исходного содержания бактерий в воде. Показано, что образец, модифицированный БЗ, подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*) на 80 % вплоть до концентрации бактерий 25000 КОЕ/см³, что превышает работу немодифицированного АУ на 60 %. В то время, как образец, содержащий фуллерены, снижает количество бактерий с аналогичной эффективностью при исходном содержании бактерий до 20000 КОЕ/см³.

6 В динамическом режиме испытаний установлено, что бактерицидная активность образцов, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами, выше, чем у немодифицированного АУ. Отмечено, что введение модификатора в структуру АУ позволяет увеличить ресурс работы фильтра на основе данного материала: в случае БЗ в два раза в сравнении с АУ, импрегнированным серебром (0,1% масс.), в случае фуллеренов – в 1,5 раза. При этом установлено, что на эффективность работы модифицированных материалов не оказывают влияние показатели жесткости и цветности воды при значениях на уровне ПДК.

7 В результате оценки влияния заполнения пористой структуры АУ органическими соединениями, присутствующими в воде, наблюдается постепенное ослабление обеззараживающих свойств модифицированных материалов. При этом эффективность модифицированных образцов в отношении

снижения количества бактерий в воде выше на 65 % в случае красителя БЗ и на 30 % в случае фуллеренов, в сравнении с использованием немодифицированного АУ.

8 Установлено, что свойства модифицированных материалов не утрачиваются при хранении их сроком до трех лет в комнатных условиях. Наиболее предпочтительным методом восстановления сорбционных характеристик отработавшего модифицированного АУ с сохранением обеззараживающих свойств является регенерация АУ водяным паром при температуре 150 °С.

9 Выявлено, что дополнительное прямое воздействие светом на модифицированные образцы дает возможность увеличить степень очистки воды от бактерий, как в случае красителя БЗ, так и фуллеренов. Максимальный эффект достигается при использовании света, создаваемого освещенность свыше 700 лк. Введение дополнительного светового облучения позволит повысить ресурс работы материала, а также усилить быстроедействие сорбента. Дополнительное световое воздействие при содержании микроорганизмов в очищаемой воде свыше 5000 КОЕ/см³ позволяет повысить степень очистки воды на 30 % по отношению к случаю использования модифицированных АУ, лишенных освещения. Таким образом, дополнительное световое воздействие позволяет достичь более эффективного обеззараживающего действия за более короткий промежуток времени, а также расширить диапазон рабочих концентраций.

10 Экономическая эффективность применения фильтра на основе модифицированных материалов заключается в проведении более глубокой очистки воды за счет удаления из воды не только органических загрязнителей, но также и бактерий. Введение модификаторов в среднем увеличит стоимость АУ на 10 %. При этом выявлено, что модифицирование АУ красителем БЗ позволит снизить стоимость продукта в сравнении с серебросодержащим материалом в среднем на 15 %. В то время, как введение фуллеренов даст возможность получить модифицированный АУ по стоимости аналогичный серебросодержащим материалам, поставляемым на современный рынок.

Список сокращений и условных обозначений

АУ – активированный уголь

E. coli – *Escherichia coli*

УФ – ультрафиолет

УЗ – ультразвук

БЗ – бриллиантовый зеленый

МС – метиленовый синий

КОЕ – колониеобразующая единица

Е – энергия адсорбции, кДж/моль

$V_{\text{ми}}$ – объем микропор, см³/г

$V_{\text{ме}}$ – объем мезопор, см³/г

$V_{\text{ма}}$ – объем макропор, см³/г

W_s – предельный объем сорбционного пространства, см³/г

I_2 – адсорбционная активность по йоду, %

МГ – адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г

V_{Σ} – суммарный объем пор, см³/г

С – содержание бактерий в воде в заданный момент времени, КОЕ/см³

C_0 – исходное содержание бактерий в очищаемой воде, КОЕ/см³

V_v – объем воды, см³

$V_{\text{ш}}$ – объем шихты, см³

a_s – величина сорбции по парам бензола, КОЕ/г

Т – время экспозиции, ч или мин

α – степень заполнения пористой структуры органическими веществами, %

БЛН – белая лампа накаливания

СЛН – синяя лампа накаливания

КЛН – красная лампа накаливания

БС – белый светодиод

СС – синий светодиод

КС – красный светодиод

Список литературы

1 Клушин, В. Н. Особенности доочистки сточных вод гальванических производств от дизельного топлива современными активными углями / В. Н. Клушин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14, №1.– С. 96-103.

2 Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л. : Химия, 1982. – 168 с.

3 ГОСТ Р 55874-2013 Уголь активированный. Термины и определения. – М. : Стандартинформ, 2014. – 9 с.

4 Чудновский, С. М. Оптимизация процессов управления традиционными технологиями подготовки питьевой воды / С. М. Чудновский, О. И. Лихачева, В. В. Одинцов// Евразийский союз ученых. – 2015. – № 5-3 (14). – С. 14-16.

5 Brikke, F. Linking technology choice with operation and maintenance in the context of community water supply and sanitation / F. Brikke, M. Bredero. - World Health Organization. – 2003. – 142 p.

6 Как очищают водопроводную воду в Москве. Рублевская станция водоподготовки [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://alexavr2.livejournal.com/156611.html>.

7 Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1. – СПб. : АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.

8 Андреев, И. Л. Пресная вода как глобальная социальная проблема / И. Л. Андреев // Вопросы философии. – 2010. – №12. – С. 55-67.

9 McFeters G. A. Bacteria Attached To Granular Activated Carbon In Drinking Water / G. A. McFeters / EPA/600/M-87/003 – 5 p.

10 Uhl, W. Bacterial regrowth and disinfection byproduct removal in granular activated carbon filters in pool water treatment [Электронный ресурс] / W. Uhl, C. Hartmann, B. Kreckel. – Режим доступа :

https://www.researchgate.net/publication/237450659_Bacterial_Regrowth_and_Disinfection_Byproduct_Removal_in_Granular_Activated_Carbon_Filters_in_Pool_Water_Treatment .

11 Introduction to water treatment [Электронный ресурс] / Режим доступа : <https://dec.alaska.gov/water/opcert/Docs/Chapter4.pdf/> .

12 Мишуков, Б. Г. Удаление азота и фосфора на канализационных очистных сооружениях / Б. Г. Мишуков, А. Н. Беляев, Б. В. Васильев, С. Е. Маскалева, Е. Д. Соловьева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 9. – С. 38-43.

13 Германов, Н. И. Микробиология / Н. И. Германов. – М. : Просвещение, 1969. – 227 с.

14 Голубовская, Э. К. Биологические основы очистки воды : учебное пособие для студентов строительных специальностей вузов / Э. К. Голубовская. – М. : Высшая школа, 1978. – 268 с.

15 Поздеев, О. К. Медицинская микробиология: учебник для вузов / О. К. Поздеев, В. И. Покровский. – М. : Геотар-мед, 2002. – 768 с.

16 Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / М. И. Алексеев [и др.]. – СПб. : Новый журнал, 2007. – Т. 1. – 780 с.

17 Мазаев, В. Т. Коммунальная гигиена. Ч. I / В. Т. Мазаев, А. А. Королев, Т. Г. Шлепнина. – 2-е изд., исп. и доп. – М. : Гэотар-Медиа, 2005. – 304 с.

18 Авраменко, И. Ф. Микробиология / И. Ф. Авраменко. – М. : Колос, 1972. – 192 с.

19 Андреев, И. Л. Пресная вода как глобальная социальная проблема/ И. Л. Андреев // Вопросы философии. – 2010. – №12. – С. 55-67.

20 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества : СанПиН 2.1.4.1074-01. : Утв. гл. гос. сан. врачом Рос. Федерации Онищенко Г. Г. 26.09.01 : ввод. в действие с 01.01.02. – М. : Рид Групп, 2012. – 128 с.

21 МУК 4.2.1018-01 Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. – М. : ФЦ Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. – 43 с.

- 22 Корш, Л. Е. Ускоренные методы санитарно-бактериологического исследования воды / Л. Е. Корш, Т. З. Артемов. – М. : Медицина. – 1978. – 272 с.
- 23 Таубе, П. Р. Химия и микробиология воды: учебник для студентов вузов / П. Р. Таубе, А. Г. Баранова. – М. : Высш. Шк., – 1983. – 280 с.
- 24 Schutte, F. Handbook for the operation of water treatment works / F. Schutte. – Water Research Commission. – 2006. – 242 p.
- 25 Cheremisinoff, N. P. Handbook of water and wastewater treatment technologies / N. P. Cheremisinoff. – Butterworth-Heinemann. – 2002. – 653 p.
- 26 Воробьев, А. А. Медицинская и санитарная микробиология / А. А. Воробьев, Ю. С. Кривошеин, В. П. Широбоков. – М. : Академия, 2003. – 464 с.
- 27 Беликов, С. Е. Водоподготовка: справочник / С. Е. Беликов. – М. : Аква-Терм, 2007. – 240 с.
- 28 Ультрафиолетовые технологии в современной мире : коллективная монография / Ф. В. Кармазинов [и др.]. – М. : Интеллект, 2012. – 392 с.
- 29 Гончарук, В. В. Современное состояние проблемы обеззараживания воды / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапченко // Науч. и техн. аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информ. ВИНТИ. – 1994. – Вып. 6. – С. 45-69.
- 30 Ким, А. Н. Развитие техники обеззараживания воды гипохлоритом натрия / А. Н. Ким, В. А. Гуссар, С. Ю. Исправников // Вода и экология: проблемы и решения. – 2000. – №2(3). – С. 2-9.
- 31 Решняк, В. И. Обеззараживание сточной воды / В. И. Решняк, С. Е. Посашкова // Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова. – 2012. – № 2. – С. 177-182.
- 32 Westerhoff, P. Chemistry and treatment of disinfection byproducts in drinking water / P. Westerhoff // Southwest Hydrology. – 2006. – November/December. – P. 20-33.
- 33 Драгинский, В. Л. Образование токсичных продуктов при использовании различных окислителей для очистки воды / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 2. – С. 9-14.

34 Гюнтер, Л. И. Влияние органических примесей в природной воде на образование токсичных галогеналканов при ее хлорировании / Л. И. Гюнтер, Л. П. Алексеева, Я. Л. Хромченко // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 87-89.

35 Xie, Y. Disinfection byproducts in drinking water : formation, analysis, and control / Yuefeng Xie. – Florida : CRC Press LLC, 2004 – 161 с.

36 Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. - М.: ДеЛи принт, 2004. - 328 с.

37 Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учебное пособие для ВУЗов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Издательство МГУ, 1996. – 680 с.

38 Гетманцев, С. В. Оценка эффективности применения различных типов коагулянтов для очистки волжской воды. / С. В. Гетманцев, А. А. Рученин, С. В. Снигирев, Ф. И. Чюрюков. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – №9. – С. 17-20.

39 Панков, О. Практика восстановления зрения при помощи света и цвета. Уникальный метод профессора Олега Панкова / О. Панков. – М. : Астрель, 2011. – 164 с.

40 Эмануэль, Н. М. Экспериментальные методы химической кинетики / Н. М. Эмануэль, М. Г. Кузьмина. – М.: Из-во Моск. ун-та, 1985. – 384 с.

41 Миронов, А. Ф. Фотодинамическая терапия рака – новый эффективный метод диагностики и лечения злокачественных опухолей / А. Ф. Миронов // СОЖ. – 1996. – № 8. – С. 32-40.

42 Иванова - Радкевич, В. И. Скрининговые исследования *in vivo* новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии злокачественных новообразований : автореф. дис. ... канд. биол. наук: 15.00.02 / Иванова - Радкевич Вероника Игоревна. – М., 2009. – 27 с.

43 Макаров, Д. А. Физико-химические основы сенсibilизированной производными фталоцианина и акридина фотоинактивации микроорганизмов в

водных средах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Макаров Дмитрий Александрович. – М., 2011. – 128 с.

44 Пат. 2358909 Российская Федерация, МПК⁷ 51 C02F1/30, A23L2/50, B01J19/08, C02F103/04. Способ фотообеззараживания воды / Н. А. Кузнецова [и др.] ; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей». – № 2008114162/15 ; заявл. 15.04.2008 ; опубл. 20.06.2009.

45 Пат. 2281953 Российская Федерация, МПК⁷ 51 C07F 5/06, C07F 3/06, C07D 487/22, C02F 1/30, C09B 47/06. Кватернизованные фталоцианины и способ фотообеззараживания воды / Г. Н. Ворожцов [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей». – № 2005116330/04 ; заявл. 31.05.2005 ; опубл. 20.08.2006.

46 Пат. 2375371 Российская Федерация, МПК⁶ 51 C07F 7/28. Сенсibilизатор и способ фотообеззараживания воды / Н. А. Кузнецова [и др.] ; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей». – № 2008139527/04 ; заявл. 07.10.2008 ; опубл. 10.12.2009.

47 Пат. 2340615 Российская Федерация, МПК⁷ C07D487/22 C07F003/06 A61K033/30 A61K031/409 A61P035/00. Алкилтиозамещенные фталоцианины, их лекарственные формы и способ проведения фотодинамической терапии / С. В. Барканова [и др.] ; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей». – № 2007122940/04 ; заявл 20.06.2007 ; опубл. 10.12.2008.

48 Тейлор, Д. Биология: В 3-х т. Т.2. / Д. Тейлор, Н. Грин, У. Стаут . Пер. с англ. / под ред. Р. Сопера – 3-е изд. – М. : Мир, 2004. – 436 с.

49 Пат. 1000415 Российская Федерация, МПК⁷ C02F003/04. Устройство для биохимической очистки сточных вод / Ю. А. Феофанов, Н. С. Ройф ; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. – № 3358312/23-26.

50 Генералова, К. Н. Адсорбция клеток бактерий на углеродных сорбентах / К. Н. Генералова, А. А. Минькова, В. Ф. Олонцев // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – №2. – С. 53-62.

51 Самонин, В. В. Изучение закономерностей адсорбции бактериальных клеток на пористых носителях / В. В. Самонин, Е. Е. Еликова // Микробиология. – 2004. – Т.73, № 6. – С. 810-816.

52 Пащенко, О. В. Основы микробиологии : учебное пособие / О. В. Пащенко, А. В. Морозов. – Волгоград : РГТЭУ, 2011. – 139 с.

53 Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.

54 Нетрусов, А. И. Микробиология / А. И. Нетрусов, И. Б. Котова. – 3-е изд., испр. – М. : Академия, 2006. – 352 с.

55 Генералова, К. Н. Изотермы адсорбции нерастущих клеток бактерий на углеродных материалах / К. Н. Генералова, А. А. Минькова, В. Ф. Олонцев // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – №3. – С. 55-64.

56 Савин, А. В. Сорбционное связывание углеводов и условно патогенных микроорганизмов неорганическими сорбентами (на примере бензола и *e. coli*) / А. В. Савин, А. П. Денисова, Р. Х. Хузиахметов, С. А. Неклюдов, В. А. Бреус // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, №19. – С. 123-126.

57 Зинин-Бермес, Н. Н. Механизм взаимодействия бактерий с волокнистыми углеродными материалами по данным фазово-контрастной микроскопии / Н. Н. Зинин-Бермес, Н. Ю. Шишлянникова, В. П. Ковтун // Медицина в кузбассе. – 2004. – №3. – С. 24-26.

58 Разработка научно-методических основ использования природных минеральных сорбентов (кремней) для улучшения качества питьевой воды, усиления ее биологического действия : отчет о НИР / Панов П. Б. – СПб. : Военно-медицинская академия, 2002. – 75 с.

59 Доочистка сточных вод с использованием природного минерала шунгита : научное издание / А. И. Калинин [и др.] ; Ленингр. ин-т информат. и автоматиз. // Препр. – 1989. – №109. – С. 1-22.

60 Калинин, Ю. К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование : дис. ... д-ра. тех. наук : 05.17.11 / Калинин Юрий Клавдиевич. – М., 2002. – 316 с.

61 Панов, П. Б. Использование шунгитов для очистки питьевой воды / П. Б. Панов //Всероссийской Научно-практической Конференции «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека», 3-5 октября 2006 г. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2007. – С.103.

62 Васильева, О. Ю. Физико-химические свойства, стандартизация и контроль качества нового биологически активного вещества шунлит : дис. ... канд. хим. наук : 14.04.02 / Васильева Ольга Юрьевна. – М., 2010. – 138 с.

63 Перспективы использования шунгитовых пород при водоочистке и водоподготовке / Е. Ф. Дюккиев [и др.] // Геология и охрана недр Карелии. – Петрозаводск : Карелия, 1992. – С. 20-42.

64 Дриаева, М. Д. Изучение влияния свойств шунгита на микроорганизмы / М. Д. Дриаева, А. Я. Сыпченко., И. Ш. Туктамышев, Н. В. Удина, А. А. Хадарцев // ВНМТ.– 2003.– № 4.– С. 60–61.

65 Рожкова, Н. Н. Шунгитовый углерод и его модифицирование / Н. Н. Рожкова, Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, В. В. Лунин // Российский химический журнал. – 2004. – Т.68, №5. – С.107-115.

66 Мосин, О. Минерал шунгит. Структура и свойства / О. Мосин, И. Игнатов // Наноиндустрия. – 2013. – №3/41/2013. – С. 32-39.

67 Шельдешов, Н. В. Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов / Н. В. Шельдешов [и др.] // Электрохимия. – 2011. – Т.47, №2. – С. 213-221.

68 Пат. 2172720 Российская Федерация: МПК⁷ C02F1/50, C02F103:04 Способ обеззараживания питьевой воды (варианты) / А. В. Пименов, А. Г. Митилинеос ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Аквафор». – № 2000110095/12 ; заявл. 19.04.2000 ; опубл. 27.08.2001.

69 Пат. 2221641 Российская Федерация, МПК⁷ B01J20/26, B01J20/20 C02F1/50. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды / А. В. Пименов, А. Г. Митилинеос ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Аквафор». – № 2002109152/15 ; заявл. 08.04.2002 ; опубл. 20.01.2004.

70 Пат. 2254163 Российская Федерация, МПК⁷ B01J020/08 B01J020/02 B01J020/06. Сорбционный материал с бактерицидными свойствами на основе оксида алюминия / А. П. Иванов ; заявитель и патентообладатель А. П. Иванов. – № 2003131603/15 ; заявл. 29.10.2003 ; опубл. 20.06.2005.

71 Пат. 2315649 Российская Федерация, МПК⁷ B01D039/00 A61P031/04. Композиционный фильтрующий материал и способ его приготовления / А. С. Парфенов, Д. Н. Манохин, Д. В. Круглова ; заявитель и патентообладатель А. С. Парфенов, Д. Н. Манохин, Д. В. Круглова. – № 2006136078/15 ; заявл. 12.10.2006 ; опубл. 27.01.2008.

72 Пат. 2426557 Российская Федерация, МПК⁶ A61L015/18 A61F013/00 A61K009/70 B82B001/00. Сорбционно-бактерицидный материал, способ его получения, способ фильтрования жидких или газообразных сред, медицинский сорбент / М. И. Лернер [и др.] ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН. – №2009145229/15 ; заявл. 07.12.2009 ; опубл. 20.08.2011.

73 Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский. – 3-е изд., перераб. и доп. – Киев : Наук. думка, 1980. – 564 с.

74 Кульский, Л. А. Серебряная вода / Л. А. Кульский. – 5-е изд. перераб. и доп. – Киев : Наук.думка, 1968. – 104 с.

75 Букина, Ю. А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 14 / том 15 / 2012. – С.170-172.

76 Савадян, Э. Ш. Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков / Э. Ш. Савадян, В. М. Мельникова, Г. П. Беликова // Антибиотики и химиотерапия. –1989. – №11. – С. 874-878.

77 Пат. 2150320 Российская Федерация, МПК⁷ B01J020/20 C01B031/08 C01B031/16. Способ получения бактериостатического сорбента для очистки питьевой воды / Е. А. Галкин, Ю. А. Романов, Л. Н. Кузнецов, С. И. Нестеров ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Сорбент-Центр Внедрение». – № 98120200/12 ; заявл. 10.11.1998 ; опубл. 10.06.2000.

78 Активированный уголь. Рекомендуемый уровень насыщения серебром. – Режим доступа: http://akvaprom24.pulscen.ru/goods/10593962-aktivirovanny_ugol_agc .

79 Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. III т. Неорганические и элементарорганические соединения / под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной. – Изд.7-е, пер. и доп. – Л. : Химия, 1977. – 608 с.

80 Виноградов, Д. Л. Аргироз. Обзор литературы и описание случая / Д. Л. Виноградов, В. В. Василенко, И. А. Лопатина // Русский медицинский журнал. – 2009. – №2. – С.85-89.

81 Пат. 2049053 Российская Федерация, МПК⁷ C01B031/08 C02F001/28. Фильтрующий материал для доочистки питьевой воды / М. П. Брагина, О. А. Кудрин, С. С. Курасова, А. Г. Сидоренко, Т. П. Трясунова ; заявитель и

патентообладатель Специальное проектно-конструкторское бюро «Природа», О. А. Кудрин. – № 92011832/26 ; заявл. 14.12.1992 ; опубл. 27.11.1995.

82 Новиков, М. А. Биологические эффекты нового серебросодержащего полимерного нанокомпозита / Н. И. Новиков, Е. А. Титов, В. А. Вокина // Бюллетень восточно - сибирского научного центра СО РАМН. – 2012. – № 4. – С.121-122.

83 Роскошная, А. С. Наночастицы и новые свойства известных материалов [Электронный ресурс] / А. С. Рокошная. – Режим доступа: <http://nanotechnology.org/novoe/nanochastitsyi-i-novyie-svoystva-izvestnyih-materialov.html> .

84 Chmielowiec-korzeniowska A. Bactericidal, fungicidal and virucidal properties of nanosilver. Mode of action and potential application. A review / A. Chmielowiec-korzeniowska, L. Krzosek, L. Tymczyna, M. Pyrz, A. Drabik // Annales universitatis Mariae Curie-Sklodowska. – 2013. – Vol. XXXI (2). – P. 1-11.

85 Пат. на полезную модель 87098 Российская Федерация, МПК⁷ B01D. Фильтр очистки воздуха от токсических примесей и микробиологических загрязнений / В. П. Герасименя [и др.] ; заявитель и патентообладатель В. П. Герасименя. – опубл. 27.09.2009.

86 Пат. 2400286 Российская Федерация, МПК⁶ B01D039/00 B82B003/00. Фильтрующий материал для очистки жидких и газообразных веществ и способ его получения / В. П. Герасименя [и др.] ; заявитель и патентообладатель В. П. Герасименя. – № 2009109042/05 ; заявл. 13.03.2009 ; опубл. 27.09.2010.

87 Пат. 2202400 Российская Федерация, МПК⁷ B01J20 / 20, B01D39. Способ получения модифицированного наночастицами серебра углеродного материала с биоцидными свойствами / Е. М. Егорова [и др.] ; заявитель и патентообладатель А. А. Ревина, Д. И. Шишков, Е. М. Егорова. – № 2002117940/12 ; заявл. 05.07.2002 ; опубл. 20.04.2003.

88 Фатхутдинова, Л. М. Токсичность искусственных наночастиц / Л. М. Фатхутдинова, Т. О. Халиуллин, Р. Р. Залялов // Казанский медицинский журнал. – 2009. – Т. 90, № 4. – С. 578-584.

89 Картридж к кувшину с KDF универсальный K991 [Электронный ресурс] / Prio Новая Вода. – 2016. – Режим доступа: https://www.filter.ru/index.php?act=show&prod_id=188 .

90 Сменный модуль для фильтра-кувшина Аквафор В100-5 [Электронный ресурс] / ООО «Аквафор». – 2016. – Режим доступа: <http://www.aquaphor.ru/filters/cartridge/b100-5-bact> .

91 Сменные картриджи для фильтра-кувшина Гейзер / ООО «Гейзер». – 2016. – Режим доступа: <http://geizer.com/catalog/house/replacements/> .

92 Кац, Е. А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей / Е. А. Кац. – 2-е изд. – М. : Либроком, 2009. – 296 с.

93 Сидоров, Л. Н. Фуллерены: Учебное пособие / Л. Н. Сидоров [и др.] – М. : Издательство «Экзамен», 2005. – 688 с.

94 Gusev, A. I. Nanocrystalline Materials / A. I. Gusev, A. A. Rempel. – Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2004. – 351 p.

95 Скворцевич, Е. Г. Биологические эффекты фуллеренов / Е. Г. Скворцевич, Р. В. Романов // Вопросы биологической медицины и фармацевтической химии. – 2002. – № 1. – С. 34-46.

96 Shinazi, R. F. Synthesis and virucidal activity of a water-soluble, configurationally stable, derivatized C₆₀ fullerene / R. F. Shinazi, R. Sijbesma, G. Srdanov, C. L. Hill, F. Wudl // Antimicrobial Agents and Chemotherapy. – 1993. – V.37, № 8. – P.1707-1710.

97 Фуллерены убивают бактерии [Электронный ресурс] / Наука и жизнь. – 2005. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru/news/302/>.

98 Исследование взаимодействия углеродных наноматериалов с клетками *Escherichia coli* методом атомно-силовой микроскопии/ Д. Г. Дерябин [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – № 11-12. – С. 136-141.

99 Мchedлов-Петросян, Н. О. Растворы фуллерена C₆₀ : коллоидный аспект / Н. О. Мchedлов-Петросян // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 19-37.

100 Sheka, E. Fullerenes: nanochemistry, nanomagnetism, nanomedicine, nanophotonics / E. Sheka. – USA : Taylor and Francis Group, 2011. – 295 p.

101 Токсичность углеродных наноматериалов в отношении *Escherichia coli* зависит от степени дисперсности их водных суспензий / Д. Г. Дерябин, Е. С. Алешина, А. С. Васильченко, Л. В. Ефремова, О. С. Клокова // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т.8, № 7-8. – С. 120-127.

102 Сердюк, И. Э. Получение и биологическая активность водных коллоидных растворов смесей фуллеренов C_{60} и C_{70} / И. Э. Сердюк [и др.] // Биотехнология. – 2011. – Т.4, №5. – С. 64-70.

103 Darwish, A. D. Fragmentation of the [60]fullerene cage during bromination / A. D. Darwish, P. R. Birkett, G. J. Langley, R. Taylor // Chem. Phys. Lett. – 2005. – № 408. – P.279–283.

104 Самонин, В. В. Материалы на основе фуллеренов для комплексной очистки воды / В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова, М. Л. Подвязников // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – Т. 44, № 6. – С. 34-38.

105 Самонин, В. В. Модифицирование активных углей фуллеренами и их исследование в процессах кондиционирования водопроводной воды в режиме сорбция – регенерация / В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, А. Н. Ким // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2010. – № 8(34). – С. 77-80.

106 Ким, А. Н. Совершенствование сорбционной дообработки водопроводной воды / А. Н. Ким, Н. А. Грун, Ю. В. Романова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2014. – №3(59). – С. 4-20.

107 Самонин, В. В. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции / В. В. Самонин, М. Л. Подвязников, В. Ю. Никонова. – СПб: Наука, 2009. – 271 с.

108 Самонин, В. В. Очистка воды от *Escherichia coli* путем ее обработки силикагелями с различным расположением фуллеренов / В. В. Самонин, М. Л. Подвязников, Е. А. Спиридонова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2011. – № 11 (37). – С. 57-59.

109 Самонин, В. В. Влияние модифицирующих фуллереновых добавок на бактерицидные свойства активированных углей // В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – №2. – С.59-62.

110 Панов, В. П. Экологические проблемы производства наноматериалов и нанокompозитов/ В. П. Панов // Дизайн. Материалы. Технология. – 5(30). – 2013. – С.79-81.

111 Aschberger, K. Review of fullerene toxicity and exposure - Appraisal of a human health risk assessment, based on open literature / K. Aschberger [et al.] // Reg. Toxicol. Pharmacol. – 2010. – V. 58, N 3. – P. 455-473.

112 Kolosnjaj, J. Toxicity studies of fullerenes and derivatives / J. Kolosnjaj, H. Szwarc, F. Moussa // Adv. Experim. Med. Biol. – 2007. – V.620. – P. 168-180.

113 Baker, G. L. Inhalation toxicity and lung toxicokinetics of C₆₀ fullerene nanoparticles and microparticles / G. L. Baker [et al.] // Toxicol. Scie. – 2008. –V. 101, N 1. – P. 122-131.

114 Ostiguy, C. Health effects of nanoparticles / C. Ostiguy, G. Lapointe, M. Trottier, L. Menard // Studies and research projects IRSST. – 2006. – R-589. – 52 p.

115 Пат. 2335291 Российская Федерация, МПК⁷ A61P25/28, A61K35/08. Способ лечения больных с нарушением функции памяти / С. В. Ширинкин; заявитель и патентообладатель С. В. Ширинкин. – №2006127945/14 ; заявл. 28.07.2006 ; опубл. 10.10.2008.

116 Пиотровский, Л. Б. Механизмы биологического действия фуллеренов - зависимость от агрегатного состояния / Л. Б. Пиотровский, М. Ю. Еропкин, Е. М. Еропкина, М. А. Думпис, О. И. Киселев // Психофармакология и биологическая наркология. – 2007 –Т. 7, вып. 2 – С. 1548-1554.

117 Андриевский, Г. В. Токсична ли молекула фуллерена C₆₀? Или к вопросу: «какой свет будет дан фуллереновым нанотехнологиям - красный или все-таки зеленый?» [Электронный ресурс]/ Г. В. Андриевский, В. К. Ключков, Л. И. Деревянченко. – 2014. – Режим доступа: <http://www.medlinks.ru/article.php?sid=18488> .

118 Смолина, А. В. Физико-химические механизмы действия водорастворимых производных фуллерена C_{60} на терапевтические мишени болезни Альцгеймера: дис. ... канд. биол. наук : 03.01.02 / Смолина Анастасия Васильевна. – Черногоровка, 2015. – 143 с.

119 Шипелин, В. А. Изучение тканевого распределения фуллеренов в эксперименте и их токсиколого-гигиеническая характеристика : дис. ... канд. мед. наук : 14.02.01 / Шипелин Владимир Александрович. – М., 2014. – 138 с.

120 Питьевая вода, активированная фуллеренами [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://svetla.com/ru/> .

121 Генина, Э. А. Методы биофотоники: Фототерапия : учебное пособие / Э. А. Генина. – Саратов: Новый ветер, 2012. – 119 с.

122 Урванов, С. А. Исследование механических свойств углеродного волокна при его модификации фуллеренами/ С. А. Урванов [и др.] // Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, вып.8. – С.13-17.

123 Ширинкин, С. В. Обзор данных о механизмах влияния гидратированных фуллеренов на биологические системы / С. В. Ширинкин, Т. О. Волкова, А. А. Шапошников // Научные ведомости. – №21(116).Вып.17. – 2011. – С.64-70.

124 Ширинкин, С. В. Гидратированный фуллерен как инструмент для понимания роли особых структурных свойств водной среды живого организма для его нормального функционирования/ С. В. Ширинкин, А. А. Шапошников, Т. О. Волкова, Г. В. Андриевский, А. Г. Давыдовский // Научные ведомости. – №9(128).Вып.19. – 2012. – С.122-129.

125 Andrievsky, G. V. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes / G. V. Andrievsky [et al.] // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1995. – №12. – p. 1281-1282.

126 De Ros, T. Twenty Years of Promises: Fullerene in Medicinal Chemistry. Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes. / T. De Ros. – Springer Netherlands, 2008. – 21 p.

127 Крисько, Т. К. Твердофазные фотосенсибилизаторы на основе фуллеренов для генерации синглетного кислорода в водных средах : дис. ... канд.

физ.-матем. наук : 01.04.05 / Крисько Татьяна Константиновна. – СПб., 2009. – 144 с.

128 Пат. 2329061 Российская Федерация, МПК⁷ 51A61K 41/00, A61P 35/00, C01B 31/02, C01B 33/02. Нанокompозитный фотосенсибилизатор для метода фотодинамического воздействия на клетки / В. А. Гуртов, С. Н. Кузнецов, В. Б. Пикулев ; заявитель и патентообладатель Петрозаводский государственный университет. – № 2006137542/15 ; заявл. 23.10.2006 ; опубл. 20.07.2008.

129 Ксенофонтова, О. И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. Вып.1. – С. 67-77.

130 Бородкин, В. Ф. Химия красителей / В. Ф. Бородкин. – М. : Химия, 1981. – 248 с.

131 Коган, И. М. Химия красителей / И. М. Коган, А. И. Королев. – 3-е изд. – М. : Госхимиздат, 1956. – 696 с.

132 Халецкий, А. М. Фармацевтическая химия / А. М. Халецкий. – Л. : Медицина, 1966. – 751 с.

133 Венкатараман, К. Химия синтетических красителей, т. 2. / К. Венкатараман ; пер. с англ. под ред. А. Н. Евдокимова-Скорпинского. – Л. : Химия, 1957. – 423 с.

134 Степанов, Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.

135 Аликбаева, Л. А. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Л. А. Аликбаева, М. А. Афонин, А. П. Ермолаева-Маковская. – СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. – 1142 с.

136 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования : ГН 2.1.5.1315-03 : Утв. гл. гос. сан. врачом Рос. Федерации Онищенко Г. Г. 27.04.03 : ввод. в действие 15.06.03. – М. : Минздрав России, 2003. – 90 с.

137 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны : ГН 2.2.5.1313-03 : Утв. гл. гос. сан. врачом Рос. Федерации Онищенко Г. Г. 27.04.03 : ввод. в действие 15.06.03. – М. : Минздрав России, 2003. – 90 с.

138 Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. – Изд. десятое, перераб. и доп. – СПб. : АО «НИИ Атмосфера», 2015. – 422 с.

139 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / Г. П. Беспятова [и др.]. – Л. : Химия, 1975. – 456 с.

140 Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – 16-е изд., перераб., испр. и доп. – М. : Новая волна, 2012. – 1216 с.

141 Венкатараман, К. Химия синтетических красителей, т. 6. / К. Венкатараман; пер. с англ. под ред. проф. Л. С. Эфроса. – Л. : Химия, 1977. – 465 с.

142 Михеев, В. В. Химия красителей и крашения : учебное пособие / В. В. Михеев, М. М. Миронов, В. Х. Абдуллина. – Казань. : КГТУ, 2009. – 81 с.

143 Пат. 2070438 Российская Федерация, МПК⁷ B01J20/20 . Адсорбционно-бактерицидный углеродный материал и способ его изготовления / А. В. Пименов, А. И. Либерман, Д. Л. Шмидт ; заявитель и патентообладатель Совместное российско-американское предприятие - Акционерное общество закрытого типа «Аквафор» – № 94024925/26 ; заявл. 04.07.1994; опубл. 20.12.1996.

144 Пат. 2236869 Российская Федерация, МПК⁷ 7А 61L 2/18 А, 7А 61К 31/5415 В . Способ обработки хирургического шовного материала / В. А. Распопов [и др.] ; заявитель и патентообладатель В. А. Распопов. – № 2003120323/15 ; заявл. 02.07.2003; опубл. 27.09.2004.

145 Минуллина, Р. Т. Оценка токсичности наноматериалов с использованием микроорганизмов : дис. ... канд. биолог. наук : 03.02.03 / Минуллина Рената Тавкилевна. – Казань, 2014. – 141 с.

146 Пат. 2488395 Российская Федерация, МПК⁷ А61К31/473, А61К9/58, А61К47/32, А61J3/07, В01J13/02, А61Р31/02, А61Р31/10 . Способ получения микрокапсул риванола в водорастворимых полимерах / Е. Е. Быковская, А. А. Кролевец ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное

бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет». – № 2012100243/15 ; заявл. 10.01.2012; опубл. 27.07.2013.

147 Конев, С. В. Фотобиология / С. В. Конев, И. Д. Волотовский. –Изд. 2-е, перераб. и доп. – Мн. : БГУ им. В. И. Ленина, 1979. – 385 с.

148 Узденский, А. Б. Клеточно-молекулярные механизмы фотодинамической терапии / А. Б. Узденский. – СПб. : Наука, 2010. – 327 с.

149 Макаров, Д. А. Физико-химические основы сенсibilизированной производными фталоцианина и акридина фотоинактивации микроорганизмов в водных средах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Макаров Дмитрий Александрович. – М., 2011. – 128 с.

150 Мухин, В. М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. В. М. Мухина. – М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.

151 Никонова, В. Ю. Получение, свойства и применение модифицированных фуллеренами адсорбентов : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.21 / Никонова Вера Юрьевна. – СПб., 2008. – 119 с.

152 Пат. 2322288 Российская Федерация, МКИ³ В 01 J 20/20. Сорбент на основе активного угля, содержащего фуллерен, и способ его получения / В. В. Самонин, М. Л. Подвязников, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова ; заявитель и патентообладатель В. В. Самонин. – № 2006122887/15 ; заявл. 27.06.2006 ; опубл. 20.04.2008.

153 Справочник химика. Том 1. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника / Под ред. Б. П. Никольского. – М.-Л. : Химия, 1966. – 1071 с.

154 Самонин, В. В. Исследование сорбционных и бактерицидных свойств углеродных адсорбентов и фуллеренов / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, М. Л. Подвязников, А. Д. Тихомирова // Журнал Прикладной Химии. – 2014. – Т.87. – Вып.7. – С. 994-997.

155 ГОСТ 17219-71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 4 с.

156 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 12 с.

157 ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.

158 ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости. – М. : Стандартиформ, 2013. – 12 с.

159 ГОСТ 31868-2012 Вода. Методы определения цветности. – М. : Стандартиформ, 2014. – 8 с.

160 Методы микробиологических исследований: метод. указ. для студентов дневного и вечернего факультетов СПбГТИ (ТУ). – СПб., 1997. – 59 с.

161 Бойкова, Г. И. Методы измерения адсорбции из растворов (исследование осветляющих активных углей) / Г. И. Бойкова, Л. Б. Севрюгов – Л. : Изд. ЛТИ им.Ленсовета, 1972. – 26 с.

162 Мекалова, Н.В. Методы количественного определения фуллеренов C_{60} и C_{70} в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой области спектра / Н.В. Мекалова // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – Уфа: УГНТУ. – 1998. – №1. – С. 109-129.

163 Седов, В. П. Спектрофотометрический анализ растворов фуллеренов / В. П. Седов, Ю. С. Грушко. – Гатчина : ПИЯФ, 2001. – 23 с.

164 Lungile, P. L. Application of Silver Impregnated Carbon Nanotubes and Cyclodextrin Polymers, for the Destruction of Bacteria in Water : dis. master of science in chemistry [Электронный ресурс] / Lungile Patricia Lukhele. Режим доступа: <https://ujdigispace.uj.ac.za/bitstream/handle/10210/3592/Lukhele.pdf?sequence=1>

165 Российская Федерация. Законы. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения : федер. закон : [принят Гос. Думой 12 марта 1999 г. : одобр. Советом Федерации 17 марта 1999 г.]. – М. : Омега-Л, 2014. – 32 с.

166 Бойкова, Г. И. Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в статических условиях: метод. указ. к лаб. работам / Г. И. Бойкова, М. Я. Пулереvич. – Л. : Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1983. – 28 с.

167 Обработка экспериментальных данных в программе Excel [Электронный ресурс] / Г. М. Можавев. Режим доступа: http://kontren.narod.ru/lttrs/exp_excel.htm

168 Светозаров, В. В. Основы статистической обработки результатов измерений : учебное пособие / В. В. Светозаров. – М.: Изд. МИФИ, 2005. – 40 с.

169 Тихомирова, А. Д. Изучение бактерицидной активности углеродных материалов, модифицированных красителями / А. Д. Тихомирова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 33(59). – С. 77-80.

170 Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер ; пер. с нем. под ред. Т. Г. Плаченова, С. Д. Колосенцева. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.

171 Тарковская, И. А. Окисленный уголь / И. А. Тарковская. – Киев : Наук. думка, 1981. – 200 с.

172 Тихомирова, А. Д. Влияние введения фуллеренов в воду на ее поглотительную способность по отношению к органическим соединениям / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, А. Д. Тихомирова, М. Л. Подвязников // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – №21. – С.63-69.

173 Тихомирова, А. Д. Получение и исследование активных углей, модифицированных различными бактерицидными агентами / А. Д. Тихомирова, Е. А. Спиридонова, В. В. Самонин, М. Л. Подвязников // Журнал Прикладной Химии. – 2015. – Т.88. – Вып.8. – С. 1197-1202.

174 МУ 2.1.4.2898-11.2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки / КонсультантПлюс. – Дата сохранения: 24.10.2015. – 14 с.

175 Ерошенко, Д. В. Влияние ионов двухвалентных металлов на адгезию и образование биопленок бактериями *Staphylococcus epidermidis* / Д. В. Ерошенко, В. П. Коробов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-8. – С. 1663-1667.

176 Тихомирова, А. Д. Изучение бактерицидной активности углеродных материалов, модифицированных красителями / А. Д. Тихомирова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 33(59). – С. 77-80.

177 Малышев, В. В. Ультрафиолетовое обеззараживание воды и воздуха. Справочное пособие. – СПб. – 2001. – 32 с.

178 Экспертиза фильтров для воды [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://roscontrol.com/journal/tests/ekspertiza-filtrov-dlya-vodi-skorost-ili-kachestvo/#>

179 Ульянов, А. Н. Обеззараживание питьевой воды и сточной воды ультрафиолетовым излучением и ультразвуком / А. Н. Ульянов. – М. : 2010. – 4 с.

180 Портер, М. Е. Конкурентная стратегия: Методика анализа отраслей и конкурентов / М. Е. Портер. – Пер. с англ. – М. : Альпина Бизнес Букс, 2005. – 454 с.

181 ООО «Научно-производственная компания «НеоТекПродакт», прайс на фуллерены [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.neotechproduct.ru/pricelist> .

182 Пат. 2023662 Российская Федерация, МПК⁸ C01B31/08. способ получения модифицированного активного угля / А. Н. Тамамьян, В. П. Голубев, М. Н. Солин, В. М. Мухин; заявитель и патентообладатель Дзержинское производственное объединение «Заря». – № 93045350/26 ; заявл. 23.09.1993; опубл. 30.11.1994.

Приложение А



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

30.09.2016 № 2209

Утверждаю

Ректор СПбГТИ(ТУ)

А. П. Шевчик



АКТ

внедрения в учебный процесс

результатов диссертационной работы

«Глубокая очистка воды углеродными адсорбентами, модифицированными
бактерицидными агентами»

Тихомировой Анастасии Дмитриевны

Комиссия в составе: председатель В.В. Самонин, члены комиссии: Е.А. Спиридонова, Л.В. Григорьева, В.В. Далидович составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Глубокая очистка воды углеродными адсорбентами, модифицированными бактерицидными агентами» аспирантки кафедры «Химической технологии материалов и изделий сорбционной техники» СПбГТИ(ТУ) А.Д. Тихомировой внедрены в учебный процесс СПбГТИ(ТУ). С участием Тихомировой А.Д. подготовлены и изданы методические разработки, а именно:

Спиридонова, Е.А. Использование модифицированных сорбционно-активных материалов для обеззараживания воды: практикум / Е.А. Спиридонова, А.Д. Тихомирова, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.Д. Хрылова – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2016. – 56 с.

Разработанный практикум используется в учебном процессе для подготовки бакалавров по направлению «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической

технологии, нефтехимии и биотехнологии», направленность «Химическая технология очистки и рационального использования водных ресурсов» и соответствует рабочим программам дисциплин «Химия воды», «Новое в химии и технологии процессов водоочистки и водоподготовки», «Биотехнология очистки воды», «Технология сорбционной очистки природных и сточных вод».

Председатель комиссии

Заведующий кафедрой химической технологии материалов
и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ),
профессор, д.т.н.
В. В. Самонин



Члены комиссии



Доцент кафедры химической технологии материалов
и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), к.т.н.
Е. А. Спиридонова



Доцент кафедры химической технологии материалов
и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), к.т.н.
Л. В. Григорьева



Доцент кафедры химической технологии материалов
и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), к.х.н.
В. В. Далидович

Приложение Б

**Инновации
Строительных Решений**

ООО "Инновации Строительных Решений" тел.: +7 (812) 645 63 43

Адрес: 195213, г. Санкт-Петербург, Проспект Новочеркасский, 52, литер Б, помещение 7-Н

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «ИСП»

Лебедев В. С.

АКТ

испытания материалов, разработанных в

диссертационной работе Тихомировой Анастасии Дмитриевны на тему:

«Глубокая очистка воды углеродными адсорбентами, модифицированными
бактерицидными агентами»

от 08.09.2016

Настоящий акт составлен в том, что обеззараживающий материал, а именно активированный уголь, модифицированный красителем бриллиантовым зеленым, разработанный в диссертационной работе Тихомировой Анастасии Дмитриевны был исследован на пилотной установке ООО «ИСП» с целью дальнейшего его применения в процессах водоподготовки.

Модифицированный образец исследовался в соответствии с ГОСТ 31952-2012.

Испытания имитировали процесс эксплуатации шихты сорбента в реальных режимах с перерывами в работе. Длительность исследований составила 7 дней.

Суточный цикл работы фильтра представлял собой следующее:

- 16 ч фильтр находился в проточном режиме с периодическими остановками, составляющими 50% от данного времени;

- 8 ч фильтр находился в режиме с перекрытым потоком воды.

На установку подавалась вода со следующими микробиологическими показателями: общее микробное число (ОМЧ) 120 КОЕ/см³, термотолератные колиформные бактерии (ТКБ) 22 КОЕ/см³, общие колиформные бактерии (ОКБ) 176 КОЕ/см³. Температура воды составляла 23°C, pH 7,5.

В ходе испытаний шихты сорбента с высотой слоя 15 см, площадью сечения слоя 28 см², объемной скоростью пропускания воды 17 л/час и линейной скоростью 6 м/ч было выявлено, что активированный уголь, содержащий 0,001% (масс.доли) красителя бриллиантового зеленого обладает значительным обеззараживающим эффектом. В результате проведенного процесса очистки на колонке с модифицированным активированным углем ОМЧ воды, а также содержание в ней ОКБ и ТКБ составило 0 КОЕ/см³, что соответствует нормативам, установленным в национальных санитарных нормах и правилах.

Для оценки вероятности внесения микроорганизмов в очищаемую воду из шихты сорбента вследствие его биообрастания, проводилась промывка слоя сорбента чистой водой. В результате на выходе из фильтрующей установки вода сохраняла нулевое значение показателя ОМЧ, ОКБ и ТКБ.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что активированный уголь, модифицированный красителем бриллиантовым зеленым пригоден для использования в процессах очистки питьевой воды от микробного загрязнения в фильтрах малой производительности (бытовые фильтры, переносные портативные сорбционные фильтры, патроны для обеззараживания питьевой воды).

ООО «ИСПР» рекомендует данный материал для применения в средствах водоочистки и планирует его внедрять при проектировании и строительстве объектов коммунальной инфраструктуры.

Генеральный директор

ООО «ИСПР»



Лебедев В. С.