

Synergická inaktivace mikroorganismů za použití kombinace vodného roztoku chloru a UV záření

Ing. Lubomír Macek, CSc., MBA

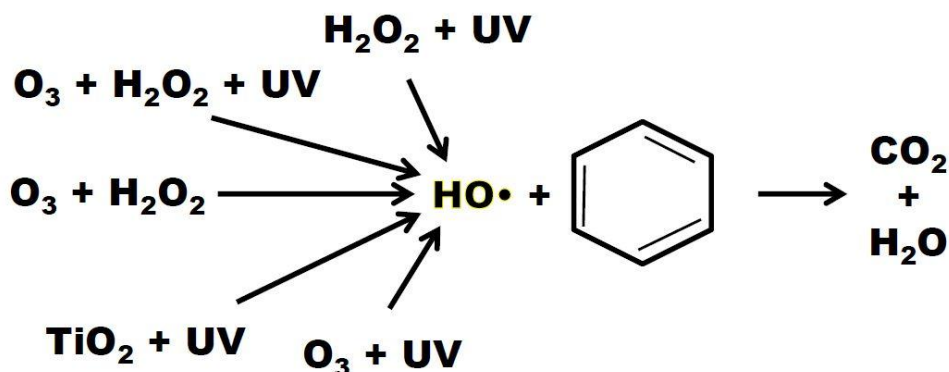
Aquion, s.r.o. lubomir.macek@aquion.cz

Při úpravě vody hledáme takové technologie, které jsou provozně a finančně nenáročné a zároveň mají dobrý účinek. Pokročilé oxidační techniky zahrnují kombinaci chemického oxidantu a ultrafialového záření pro vytvoření hydroxylového radikálu (HO^\bullet), který je extrémně účinný při odbourávání organického znečištění vody. V příspěvku bych se chtěl zaměřit na jeden aspekt pokročilých oxidačních technik, který nebyl zatím příliš studován, a to na jejich vliv na inaktivaci mikroorganismů. Pokud bude mít pokročilá oxidační technika měřitelný dopad na dezinfekci vody, bude možné větší uplatnění těchto technik ve vodárenství. Příspěvek se zabývá výhodou pokročilých oxidačních technik a příkladem inaktivace spor *Bacillus globigii* za použití kombinace roztoku chlornanu sodného, vodného roztoku chloru vyrobeného elektrolýzou solanky a roztoku peroxidu vodíku a UV záření za různých podmínek. Výsledky ukazují, že ve většině případů je pro inaktivaci nejúčinnější kombinace roztoku vyrobeného elektrolýzou soli a UV záření.

Pokročilé oxidační procesy

Pokročilé oxidační procesy se často využívají při čištění odpadních vod. Využívají se ke snížení či odstranění organického a anorganického znečištění z odpadních vod. Znečištění je odstraňováno za použití ozónu, peroxidu vodíku, kyslíku a vzduchu a může být kombinováno s UV zářením a specifickými katalyzátory. Tyto procesy se používají pro čištění biologicky toxických nebo biologicky nedegradovatelných materiálů jako polyaromatických látek, pesticidů, složek ropy apod. Kontaminanty jsou rozloženy na stabilní organické složky jako voda, oxid uhličitý, soli atd. Tyto technologie jsou označovány jako technologie pro devadesátá léta.

Mezi pokročilé oxidační procesy, které můžeme využít při úpravě pitných vod, lze zařadit kombinaci fyzikální dezinfekce vody a chemické dezinfekce a hygienického zabezpečení vody dávkováním vodného roztoku chloru. Kombinace UV záření a chemického oxidantu má za následek tvorbu hydroxylových radikálů (HO^\bullet), což jsou extrémně silné oxidanty schopné rozkládat organické znečištění ve vodě (viz obr. 1)



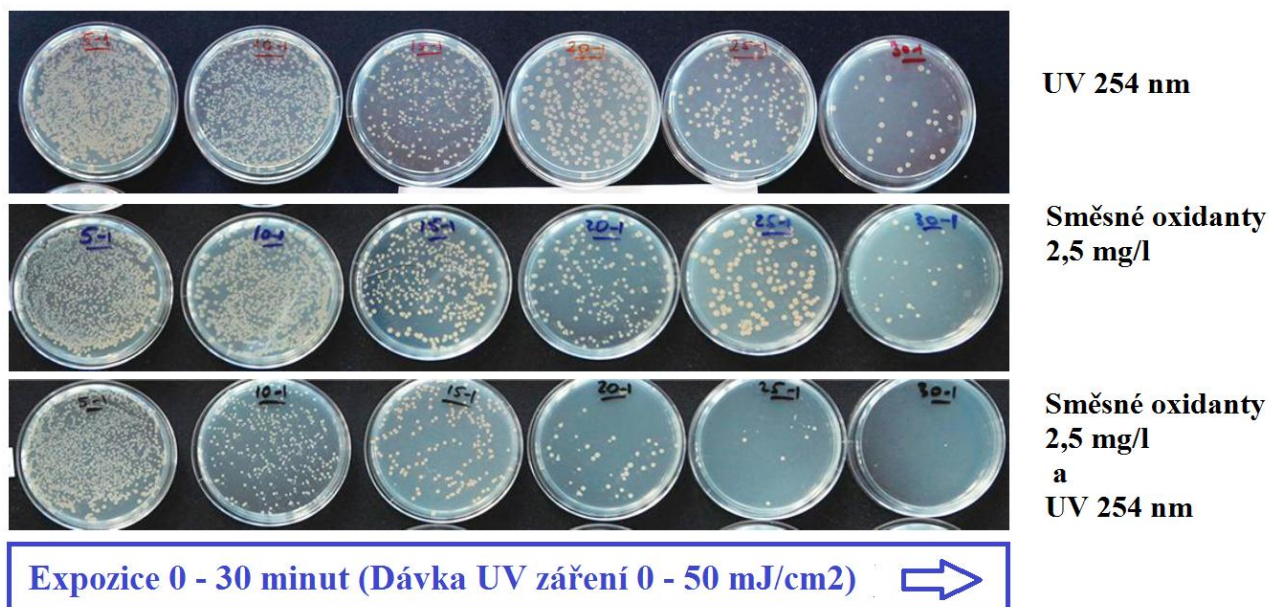
Obr. 1 Schéma pokročilého oxidačního procesu

Ačkoliv se obecně předpokládají výhody kombinovaného působení fyzikálních a chemických faktorů, jeden z aspektů, který není zvláště prozkoumaný, je vliv pokročilých oxidačních procesů na inaktivaci mikroorganismů.

V současné době výzkumníci studují možnosti využití vodného roztoku na bázi chloru v kombinaci s UV zářením jako alternativní pokročilý oxidační proces (AOP, advanced oxidation proces), který má několik provozních a technických výhod oproti tradičním AOP, včetně:

- Množství hydroxylových radikálů je vyšší u vodného roztoku chloru než peroxidu vodíku
- Počáteční poměr hydroxylové radikály/počáteční koncentrace oxidantu je nižší u vodného roztoku chloru (chlornan) než u peroxidu vodíku
- Vodný roztok chloru je levnější než peroxid vodíku.
- Pro mnoho aplikací je nutné po dokončení pokročilého oxidačního procesu peroxid vodíku odstranit, což není nutné v případě pokročilých oxidačních procesů s použitím vodného roztoku chloru.
- Vodný roztok chloru je již používán v úpravě vody pro její dezinfekci a hygienické zabezpečení.

S podporou National Science Foundation Small Business Innovation Research Program (NSF SBIR) studuje firma MIOX pokročilé oxidační procesy se silným důrazem na aplikační výzkum. To znamená možnost použití v běžné vodárenské praxi, jednoduchost, nízké náklady a účinnost. V tomto článku uvádíme výsledky rozšířené inaktivace bakteriálních spor za použití kombinace vodného roztoku chloru a UV záření.



Obr. 2 Porovnání účinnosti inaktivace *B. globigii* za různých podmínek. Horní řada pouze UV záření, střední řada pouze směsné oxidanty s dávkou 2,5 mg.l⁻¹ volného chloru a spodní řada kombinace. Expozice 5, 10, 15, 20, 25 a 30 minut.

Experimentální metodologie

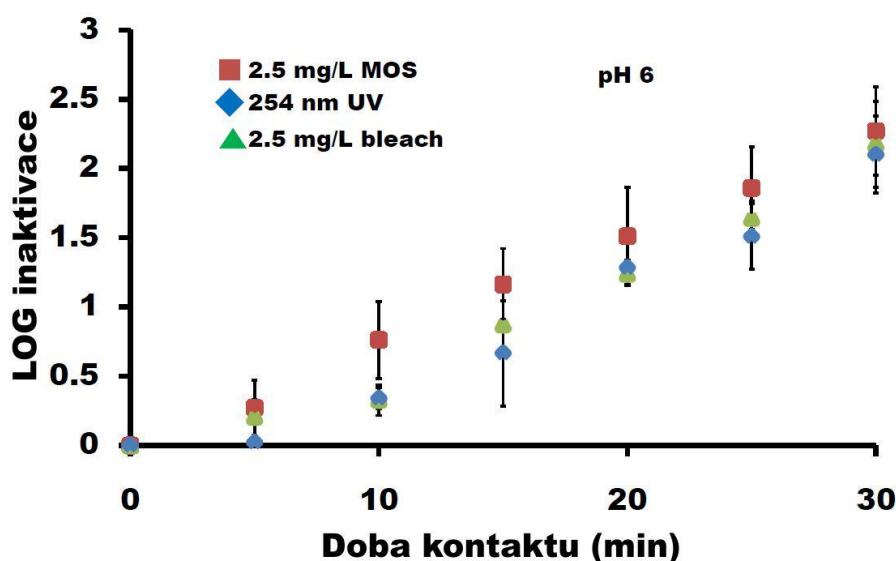
Inaktivace spór *B. globigii* bylo studováno za různých expozičních podmínek. Ověřované oxidanty byly: chlornan sodný, roztok směsných oxidantů a peroxid vodíku samotné nebo v kombinaci s UV zářením o vlnové délce 254 nm. Účinek dezinfekce pouze UV zářením byl také vyhodnocován pro srovnání.

Roztok oxidantů byl připraven tak, aby výsledná dávka byla $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH upraveno na 6, 7,5 a 9. K těmto roztokům byla přidána kvantifikovaná suspenze *B. globigii*. Tyto roztoky byly potom ozařovány UV zářením o vlnové délce 254 nm až po dobu 30 minut, což vyústilo v celkové dávce až 46 mJ.cm^{-2} . Během doby vystavení UV záření byly z testovacích vzorků odebírány alikvótní objemy roztoku. Následně byl počet přeživších jedinců stanoven jako počet kolonie tvořících jedinců.

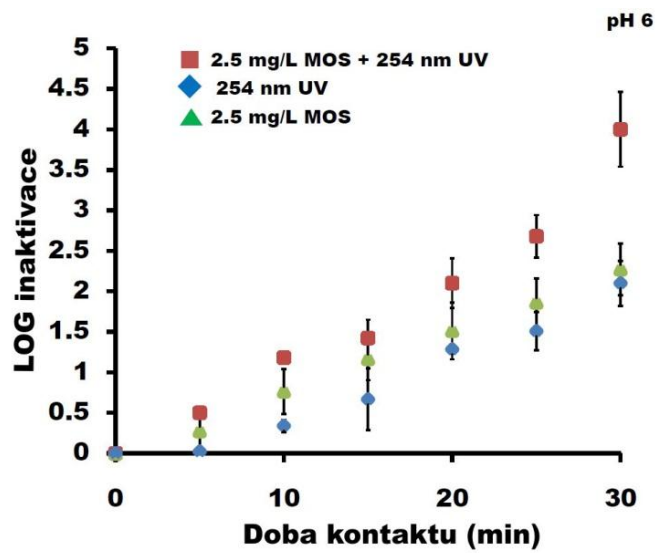
Směsné oxidanty je proprietární roztok oxidantu na bázi chloru, který je vyráběn elektrolyzou roztoku chloridu sodného. Rozsáhlý výzkum ukazuje, že mezi jinými jedinečnými vlastnostmi, směsné oxidanty představují kvalitnější dezinfekční prostředek, když je porovnáváme s ekvivalentní koncentrací volného chloru komerčního roztoku chlornanu sodného.

Bacillus globigii

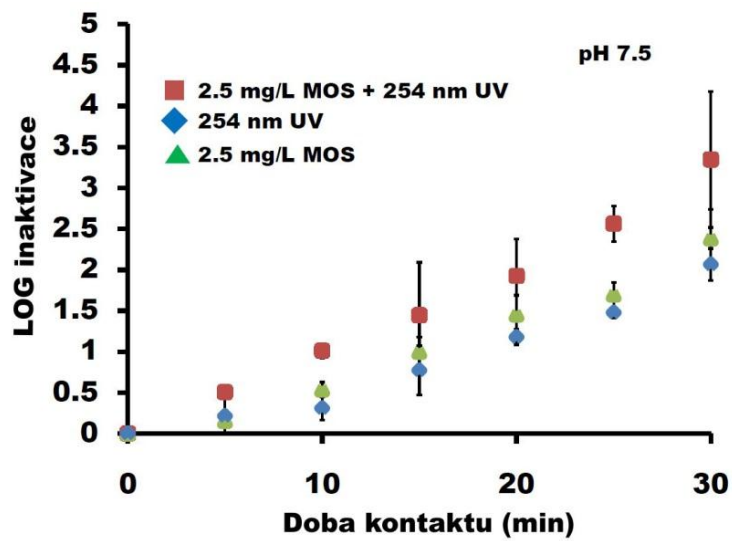
Bacillus globigii (BG) byl nazýván *B. subtilis* var *niger*, *B. licheniformis* a v nedávné době, *B. atrophaeus*. Jedná se o Gram-pozitivní, spory tvořícího, fakultativního anaeroba, který se běžně se nachází v prachu, zemi a vodě. Je široce používán jako biologický tracer a vykazuje produkci látek, které vykazují antimikrobiální aktivitu. V minulosti byl *B. globigii* použit jako simulant biologických bojových prostředků, protože byl považován za kontaminant s malými zdravotními následky pro lidi. Tento mikroorganismus byl používán pro testování jako náhrada *B. anthrax*, pro své jinak podobné vlastnosti. Od konce druhé světové války až do šedesátých let, kdy byl používán ve vojenském výzkumu pro simulaci šíření biologického znečištění, byl považován za neškodný.



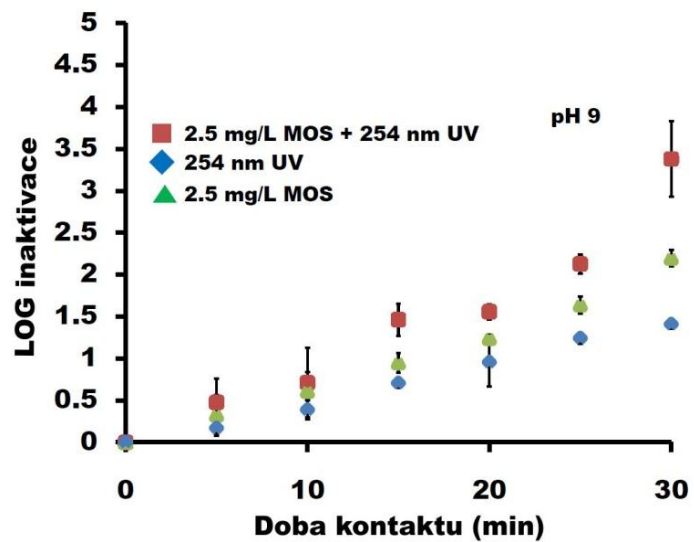
Obr. 3 Porovnání inaktivace za použití samostatně UV záření, chlornanu sodného a roztoku směsných oxidantů



a)



b)



c)

Obr. 4 Porovnání inaktivace UV zářením, roztoku směsných oxidantů a v kombinaci při pH 6; 7,5 a 9

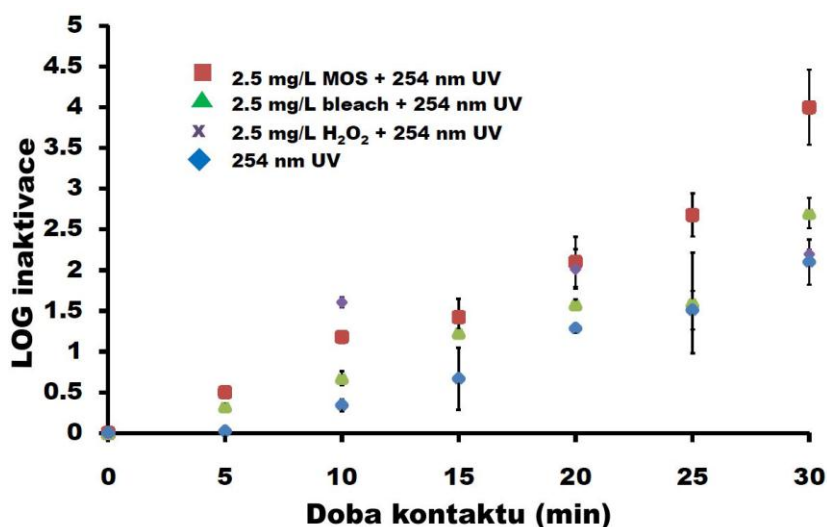
V současné době je *B. globigii* považován za patogenní mikroorganismus. Většina infekcí je spojená s masivním traumatem (např. katetry, chirurgické zákroky) nebo se špatným zdravotním stavem a často se považuje za nosokomiální patogen. BG je také dobře známou příčinou otrav jídla, jejichž výsledkem je průjem a zvracení. Infekce u zdravých lidí jsou velmi zřídka fatální. *B. globigii* může způsobovat infekce u imunosupresivních osob, např. po transplantacích orgánů, u nemocných HIV nebo po léčbě rakoviny.

Na druhou stranu *B. globigii* je také používán pro fermentaci sojových bobů pro výrobu nattō. V Japonsku se setkáváme s názorem, že nattō zlepšuje zdraví, např. snižuje nebezpečí trombózy nebo pomáhá v prevenci před vznikem Alzheimerovy choroby.

Výsledky inaktivace spor *B. globigii*

Na obr. 3 jsou vyneseny inaktivační účinnosti tří sledovaných dezinfekčních prostředků. Doba kontaktu až 30 minut představuje celkovou dávku UV záření $46 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. H_2O_2 sám o sobě při koncentraci 2,5 mg/l nedokáže spóry *B. globigii* inaktivovat. Nezávisle na sobě všechny tři dezinfekční metody ukazují podobnou účinnost inaktivace s tím, směsné oxidanty mají o něco lepší inaktivační účinnost.

Na obr. 4 a, b a c jsou vyneseny výsledky inaktivace UV zářením, směsnými oxidanty a v jejich kombinaci. Kombinací roztoku směsných oxidantů a UV záření došlo ke zdvojnásobení inaktivačního procesu spór *B. globigii*. Dezinfekce byla efektivnější při nižším pH, ale ke zvýšení dezinfekčního účinku došlo i při pH 9.



Obr. 5 Kombinace oxidantu a UV záření (pokročilý oxidační proces). Porovnání inaktivace UV zářením, a kombinace chlornanu sodného, peroxidu vodíku a roztoku směsných oxidantů s UV zářením (MOS - směsné oxidanty, bleach – chlornan sodný)

Na obr. 5 jsou vyneseny výsledky testů inaktivace spor *B. globigii* a to jen UV zářením a v kombinaci UV záření a chlornanu sodného, směsných oxidantů a peroxidu vodíku. Ke zvýšené inaktivaci spor dochází při kombinaci roztoku směsných oxidantů a UV záření a také při kombinaci UV a chlornanu sodného. Roztok směsných oxidantů se jeví jako nejvhodnější synergista pro UV záření s největší inaktivací ze sledovaných kombinací.

Mírné zvýšení inaktivace spor bylo pozorováno při kombinování H₂O₂ a UV záření a to při nízkých dávkách UV. Toto zvýšení vymizelo při dosažení dávky UV záření ~ 50 mJ.cm⁻².

Celkově se ukázal roztok směsných oxidantů v kombinaci s UV zářením jako nejlepší ze sledovaných kombinací.

Závěry

Pokročilý oxidační proces založený na kombinaci vodného roztoku na bázi chloru a UV záření ukázal zlepšení inaktivace spor *B. globigii*, v porovnání pouze s oxidantem nebo UV zářením.

Pokročilý oxidační proces založený na kombinaci roztoku směsných oxidantů a UV záření zdvojnásobil rychlost inaktivace spor *B. globigii* v porovnání se samotnými směsnými oxidanty nebo samotným UV zářením.

Zlepšená inaktivace nebyla pozorována v testech kombinující peroxid vodíku a UV záření.

Mechanismy zodpovědné za lepší inaktivaci v kombinaci vodného roztoku chloru a UV záření jsou dále studovány.

Literatura

Olson, B. E.; Bajszar, G. Snyder, S. A., Stanford, B. D. a Rivera, S. B. (2011): Synergistic inactivation of *Bacillus globigii* Spores using combined aqueous chlorine and ultraviolet light.

Comninellis, Ch.; Kapalka, A.; Malato, S. Parsons, S. A.; Poullos, I. a Mantzavinos, D. (2008): Perspectives advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chem. Technol. and Biotechnol.* 83: 769-776.

Biological Warfare (BW) Simulants – *Bacillus globigii* (BG). <http://nightferry.wordpress.com/biological-warfare-bw-simulants-bacillus-globigii-bg/>, 13.1.2012

Nattō, Wikipedia, 13. 1. 2012

Liu, W.; Andrews, S. A.; Stefan, M. I. A Bolton, J. R. (2003): Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, 37, p. 3697-3703.

Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D. a Kalogerakis, N. (2007): Use of advanced oxidation processes for the inactivation of *E. coli* bacteria water suspension. *Proc. 10th Int. Conf. Of Env. Sci. And Technology*, 8 stran.

Page, W. (2004): Health effects of project SHAD biological agent: *B. globigii*. *Institute of Medicine, the National Academies.* 52 stran.