

Рис. 3. График активности муравьев *F. rufa*

жаркий день наблюдается перерыв активности в середине дня, обусловленный высокой температурой приземного слоя воздуха.

Список литературы

1. Длусский Г. М. Муравьи рода Формика. М. : Наука, 1967. 236 с.
2. Дунаев Е. А. Муравьи Подмосковья : методы экологических исследований. М. : МосгорСЮН, 1997. 96 с.
3. Гилев А. В., Зрянин В. А., Федосеева Е. Б. Методы сбора, хранения и морфометрии муравьев // Муравьи и защита леса : материалы XIII Всерос. мирмекол. симп. Н. Новгород, 26–30 августа 2009 г. Н. Новгород : Изд-во Нижегород. госун-та, 2009. С. 263–271.
4. Захаров А. А., Горюнов Д. Н. Общие методы полевых экологических исследований // Муравьи и защита леса : материалы XIII Всерос. мирмекол. симп. Н. Новгород, 26–30 августа 2009 г. Н. Новгород : Изд-во Нижегород. госун-та, 2009. С. 247–256.
5. Длусский Г. М. Муравьи пустынь. М. : Наука, 1981. 230 с.

УДК 579.63

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Н. В. Веденева, О. В. Нечаева¹

Саратовский государственный технический университет
¹Саратовский государственный медицинский университет
E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

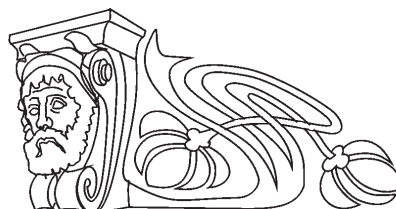
В работе исследована фильтрующая способность наноструктурированных материалов, применяемых при создании фильтрующих систем нового поколения. Целью явилась проверка сорбционной и дезинфицирующей способностей фильтрующих компонентов. Качество дезинфекции определялось уровнем задержки микроорганизмов в фильтрующих элементах. В качестве экспериментальной модели был выбран штамм *E. coli* 113-13 в концентрации рабочей 1 × 10³ м.к./мл. Установлена эффективность применения биополимера по сравнению с распространенными дезинфектантами. Также установлено, что дезинфицирующая способность фильтрующей системы зависит от биополимера субстрата нанесения. Проведено исследование сорбционной активности наноструктурированных природных материалов на примере тяжелых металлов.

Ключевые слова: водоподготовка, обеззараживание воды, бентонитовые гранулы, санитарно-показательные микроорганизмы, полиазилидинаммоний ионгидрат.

The Use of Innovative Filter Materials for Decontamination of Surface Water

N. V. Vedeneva, O. V. Nechaeva

The filtration capacity of nanostructured materials used for creation of new generation filter systems was studied. The goal of our study was testing adsorbing and disinfecting capabilities of filtering components. Quality of filtration was determined by the level of microorganisms trapped in the filter. The strain of *E. coli* 113-13 at the concentration of





10^3 microbial colonies per ml was chosen as the experimental model. Efficiency of biopolymer application in comparison with common disinfectant was established. Also, we found that the disinfecting capacity of filter system depends on a biopolymer substrate coating. The research of the sorption activity of natural nanostructured materials such as heavy metals was studied.

Key words: water treatment, water disinfection, bentonite granules, coliform bacteria, indicator bacteria, poly azolidine ammonium hydrate ion.

Проблема качества питьевой воды остается актуальной на сегодняшний день. Специфика проблемы обеспечения населения России питьевой водой заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении и деградации. Эффективность ее решения не только непосредственно влияет на состояние здоровья граждан, но и определяет уровень экологической безопасности в ряде регионов страны, обуславливает возникновение в некоторых из них социальной напряженности, превращается в важнейший фактор национальной безопасности страны.

Среди множества методов водоподготовки наиболее распространенными являются фильтрование через сорбционные материалы и обработка сильными окислителями (хлор, хлорсодержащие реагенты, озон), однако применение данных способов (в случае обеззараживания) часто является опасным для здоровья населения и окружающей среды [1].

При использовании хлора в процессе подготовки питьевой воды велика вероятность образования большого количества канцерогенных и мутагенных веществ опасных для здоровья человека [2]. Установлено, что при хлорировании часто образуются вторичные хлорорганические соединения, которые при попадании в водные объекты долго сохраняют свою структуру и могут значительно превышать предельно допустимые концентрации [3]. Данные способы обеззараживания также требуют обеспечения повышенных мер безопасности при перевозках и хранении, так как его высокая реакционная способность и коррозионная активность водных растворов хлора и подобных окислителей служат дополнительным источником экологической опасности в жилой зоне городов [4]. Поэтому поиск перспективных химических соединений, которые могут быть использованы для дезинфекции воды одновременно с сорбционными материалами, эффективно очищающими от химических загрязнителей, является актуальным и востребованным в практике водоподготовки и водоочистки.

В ходе работы изучали сорбционные свойства компонентов, используемых в современной водоочистке, а также антибактериальную активность инновационных наноматериалов.

В качестве основного сорбционного материала рассматривали бентонитовые гранулы, получаемые путем отжига наноструктурированного бентонита. Технология отжига разработана специалистами ООО НПП «Лисскон» (г. Саратов) и защищена патентами РФ [5, 6]. Бентонит – природный глинистый минерал, имеющий свойство разбухать при гидратации в 14–16 раз, обладает своеобразной кристаллической структурой с наличием на поверхности бентонита ионообменных катионов. Отрицательный заряд на поверхности молекулы в избытке, поэтому он компенсирует обмен катионов в межслоевом пространстве, тем самым обеспечивая высокую гидрофильность бентонита [7].

В результате отжига мелкодисперсного бентонита образуются гранулы с размером 0,5–1 мм с очень высокой удельной площадью поверхности (около 40 м^2 на 1 г), что обуславливает ее высокие адсорбционные свойства. Гранула способна как к катионному, так и анионному обмену, но преобладает катионный обмен.

На физические свойства гранул значительно влияют температура и время отжига. При температуре $540 \text{ }^\circ\text{C}$ добавлением при замешивании 40% раствора глицерина, в соотношении 6 : 1, получаются гранулы с очень высокой удельной поверхностью: $37 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор $0,092 \text{ см}^3/\text{г}$. Данные гранулы обладают очень хорошими сорбционными свойствами, но не способны к длительному сохранению своей структуры. При температуре обжига $800 \text{ }^\circ\text{C}$ структура получаемого гранулята обладает высокой механической прочностью, однако удельная поверхность значительно снижается – около $12 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор составляет $0,031 \text{ см}^3/\text{г}$. В ходе проведенного исследования проверялась не только сорбционная активность гранул, но и возможность их использования в качестве основы для нанесения наноструктурированного полимера, обладающего антибактериальными свойствами.

В качестве инновационного бактерицидного средства использовали полиазолидинаммоний ионгидрат. Это полиэлектролит с высокой плотностью заряда. В противовес полимерной цепочке, имеющей положительный заряд, ионгидраты имеют заряд противоположного знака и в обычных условиях обеспечивают электронейтральность молекулы. При растворении в



воде и нанесении на поверхность какого-либо материала глобулы полимера разворачиваются, и часть противоионов высвобождается [8]. Чем меньше концентрация полимера, тем больше разворачиваются глобулярные цепи. Так как бактерии имеют отрицательный заряд мембраны, а полимер – положительный, то образуется сильная электростатическая связь между полимером и мембраной бактерии. Вторым действующим фактором – это ионгидраты, которые сами по себе обладают активностью и эффективны в борьбе с микрофлорой. Ранее проведенными исследованиями установлена его экологическая безопасность: биополимер относится к IV классу токсичности и является малоопасным соединением.

На первом этапе нашей работы были проведены сравнительные исследования биологической активности водных растворов стабилизированного диоксида хлора и полиазолидинаммоний ионгидрата.

В качестве экспериментальной модели мы использовали стандартный штамм грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* 113-13. Для определения биологической активности соединений использовали метод серийных разведений. Препараты разводили в стерильной дистиллированной воде до получения рабочей концентрации 1000 мкг/мл; затем готовили двукратные разведения в мясо-пептонном бульоне до концентрации 15 мкг/мл. Взвесь суточной культуры *E.coli* 113-13 добавляли в концентрации 2×10^5 м.кл./мл в пробирки с исследуемыми препаратами и инкубировали в термостате при температуре 37 °C в течение 24 часов.

Далее из каждой пробирки производили высев по 0,1 мл бульонной культуры на чашки Петри с мясо-пептонным агаром (МПА) методом газона. Посевы инкубировали при температуре 37 °C в течение 24 часов, после чего подсчитывали количество выросших колоний (КОЕ). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние исследуемых веществ на выживаемость *E.coli* 113-13

Показатель	Количество КОЕ							
	1000	500	250	120	60	30	15	К
Концентрация веществ, мг/л	1000	500	250	120	60	30	15	К
Стабилизированный диоксид хлора	–	–	–	–	СР	СР	СР	СР
Полиазолидин-аммоний ионгидрат	–	–	–	–	–	–	15±4	СР

Примечание. «–» – отсутствие роста, «СР» – сплошной рост.

Из табл. 1 видно, что биополимер оказался эффективным при более низких концентрациях, чем раствор диоксида хлора. Минимальная действующая концентрация диоксида хлора составила, в нашем случае 120 мг/л (согласно данным производителя 100 мг/л). У полиазолидинаммоний ионгидрата эта величина составила 30 мг/л, а более низкие концентрации препарата оказывали на исследуемый микроорганизм бактерицидное действие. Хотелось бы еще отметить, что биополимер относится к IV классу токсичности и является малоопасным соединением, в отличие от популярного диоксида хлора, который относится к III классу токсичности и считается умеренно опасным.

Далее нами были проведены исследования по изучению дезинфицирующей способности полиазолидинаммония ионгидрата в зависимости от субстрата для нанесения. В качестве основы для нанесения полимера были выбраны кокосовый активированный уголь Calgon (основной компонент фильтрующих загрузок) и модификации отожженных бентонитовых гранул с разной

температурой обжига (при 540 °C и 800 °C). Сорбенты в объеме 0,1 дм³ заливали 1% раствором полимера и выдерживали в течение 24 часов, после чего помещали их в химическую колонку. Для проверки бактерицидной способности модифицированных сорбентов фильтровали взвесь суточной культуры *E.coli* 113-13 в концентрации 5×10^4 м.кл./мл. Профильтрованную взвесь высеивали на МПА в объеме 0,1 мл методом газона. После инкубации подсчитывали количество выросших колоний (КОЕ). Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние площади поверхности субстрата на бактерицидные свойства полимера

Субстрат	Фильтрат, КОЕ/мл ($M \pm m$)
Контроль	$4,8 \pm 0,4 \times 10^4$
Активированный уголь	$4,4 \pm 0,34 \times 10^4$
Бентонитовые гранулы (540 °C)	$8,8 \pm 0,8 \times 10^{3*}$
Бентонитовые гранулы (800 °C)	$3 \pm 1,2 \times 10^*$

Примечание. * – наличие достоверности при уровне значимости $p < 0,05$ по отношению к контролю.



Установлено, что дезинфицирующая способность фильтрующей системы зависит от субстрата, на который наносится полимер. Так, наиболее выраженный антибактериальный эффект наблюдался при нанесении полимера на бентонитовые гранулы, отожженные при 800 °С (99,9% дезинфекция). Хороший бактерицидный эффект связан со структурой данных гранул: твердая поверхность с небольшим количеством пор дала возможность полимеру закрепиться на поверхности гранул и развернуть свою цепочку. При пропускании взвеси бактерий через бентонитовые гранулы, полученные путем отжига при температуре 540 °С, наблюдалось снижение количества микроорганизмов приблизительно в 5 раза по сравнению с контролем. Также нам удалось установить, что поверхность активированного угля марки Calgon не может выступать в качестве основы для нанесения оболочки полимера, так как у угля очень развитая удельная поверхность – около 900 м²/г, полимер проникает внутрь структуры сорбента и не может закрепиться с поверхности носителя. Этим и объясняется незначительный дезинфицирующий эффект активированного угля, обработанного полимером.

Таким образом, в ходе проведенного исследования нами установлено, что наиболее выраженным дезинфицирующим эффектом обладала фильтрующая система, в которой полиазолидидаммоний, модифицированный гидрат ионами галогенов, наносили на бентонитовые гранулы, полученные путем отжига при температуре 800 °С. При комбинации дезинфицирующего и адсорбционного слоев возможно создание фильтрующей системы, которая является инновационной и перспективной для целей водоподготовки, особенно из поверхностных источников водоснабжения.

Список литературы

1. Демидова И. А., Гутенев В. В. Дезинфектанты для технологий водоподготовки в чрезвычайных экологических ситуациях: проблема выбора // Экономика природопользования. 2005. № 6. С. 86–105.
2. Николадзе Г. И. Технология очистки природных вод. М. : Высш. шк., 1987.
3. Прокопов В. А., Мактаз Э. Д., Толстопятова Г. В. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде // Химия и технология воды. 1993. Т. 15, № 9/10. С. 633–640.
4. Слипченко А. В., Кульский Л. А., Мацкевич Е. С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 4. С. 326–346.
5. Пат. 2428249 РФ, МПК В01J20/20 / В01J20/16 / В82В3/00 Гранулированный наносорбент и способ его получения / Сержантов В. Г., Скиданов Е. В., заявители Закрытое акционерное общество «Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР» (RU), Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «ЛИССКОН» (RU), заявл. 13.07.09, опубл. 10.09.11, Бюл. № 25. 10 с.
6. Пат. 2429906 РФ, МПК В01J20/20 / В01J20/16 / В82В3/00 Комплексный гранулированный наносорбент / Сержантов В. Г., Скиданов Е. В., Гороховский А. В., заявители Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «ЛИССКОН» (RU), заявл. 29.12.09, опубл. 27.09.2011, Бюл. № 27. 9 с.
7. Бродский Ю. А. Органобентонит – ключ к повышению качества целого ряда технологий // Координатор инноваций. 2003. № 1. С. 27–28.
8. Зяярский Д. А., Портнов С. А., Горин Д. А. Формирование покрытий на основе микрочастиц трис(8-гидроксихинолина)алюминия с наноразмерной полиэлектролитной оболочкой методом электрофоретического осаждения // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 33–37.