

Досліджено процес окиснення клітин дріжджів у водному розчині глюкози в умовах акустичної кавітації. Отримані результати показують, що процес окиснення біологічного забруднення за відсутності глюкози описується рівнянням першого порядку, за наявності глюкози – описується рівнянням, близьким до другого порядку, оскільки дисперсії мікроорганізмів є гетерогенними системами і глюкоза інгібує процес радикально-ланцюгового окиснення

Ключові слова: дисперсії дріжджів, акустична кавітація, ультразвукове руйнування, біологічне забруднення, глюкоза, кінетика реакції

Исследован процесс окисления клеток дрожжей в водном растворе глюкозы в условиях акустической кавитации. Полученные результаты показывают, что процесс окисления биологического загрязнения при отсутствии глюкозы описывается уравнением первого порядка, при наличии глюкозы - описывается уравнением, близким ко второму порядку, поскольку дисперсии микроорганизмов – гетерогенные системы и глюкоза ингибирует процесс радикально-цепного окисления

Ключевые слова: дисперсии дрожжей, акустическая кавитация, ультразвуковое разрушение, биологическое загрязнение, глюкоза, кинетика реакции

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ РАЗРУШЕНИЯ ДРОЖЖЕЙ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ

Н. Л. Бернацкая

Младший научный сотрудник*

E-mail: maksymiv.natali@gmail.com

В. Л. Старчевский

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

*Кафедра общей химии

Национальный университет

«Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, Украина, 79013

1. Введение

Энергию ультразвука применяют в промышленности для интенсификации многих химико-технологических процессов: экстракции, диспергирования, эмульгирования, активации гетерогенных катализаторов и гетерогенно-каталитических реакций, интенсификации окислительных процессов и т. п. Особый интерес вызывает исследование влияния ультразвука в биохимических процессах, особенно их воздействие на живые микроорганизмы, что может стать основой для процессов водоочистки и водоподготовки. Однако данные, содержащиеся в литературе, достаточно разрозненные и недостаточные для формирования целостной картины о механизме химической и физической воздействия акустической кавитации на живые микроорганизмы.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

На сегодняшний день особый интерес вызывает исследование влияния УЗ на биохимические процессы, особенно влияние на живые микроорганизмы с целью его использования в процессах водоочистки и водоподготовки [1–3]. Однако литературные данные по кинетике процессов одновременного разрушения химических и биологических загрязнений воды под

влиянием ультразвука отсутствуют. В большинстве случаев исследования проводились отдельно для химических примесей [4] и отдельно для биологического загрязнения воды [5]. Процессы разрушения органических веществ [6, 7] и клеток микроорганизмов под влиянием ультразвука проходят по реакции первого порядка [8, 9]. Вода, которая содержит органические соединения и микроорганизмы, является сложным объектом для исследования, поскольку под влиянием ультразвука в воде происходят самовольные процессы окисления органических соединений микроорганизмами, автолиз клеток микроорганизмов с выделением органических соединений различного состава, развитие патогенных микроорганизмов на продуктах распада непатогенных микроорганизмов и другие процессы, разделить которые практически невозможно [10].

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы было установление кинетических закономерностей процессов ультразвукового разрушения клеток микроорганизмов у водной дисперсии и окисления продуктов их распада; определение оптимальных условий УЗ обработки водных дрожжевых дисперсий с целью разработки научных основ ее применения для процессов водоочистки и водоподготовки.

Для исследований использовали дисперсии сухих хлебопекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с концентрациями от 1,6 до 40 г/л. Навеску дрожжей диспергировали в дистиллированной воде в течение 0,5 часа и затем разбавляли дистиллированной водой или раствором глюкозы марки «хч» до необходимой концентрации. Обработку полученных дисперсий ультразвуком проводили непосредственно после их приготовления. Для акустической обработки дисперсий использовали магнитоотриционный облучатель, волновод которого, присоединенный к генератору ультразвука УЗДН-2Т, опускали в стеклянный реактор, заполненный 80 мл дисперсии. Реактор непрерывно охлаждали водой для поддержания постоянной температуры дисперсии 25 °С с точностью ±3 °С. Частота колебаний 22 кГц. Концентрацию дрожжевых клеток в дисперсии (МЧ) определяли методом глубинного высевания клеток на чашках Петри с суловым агаром [9]. Число макроколоний подсчитывали через 48 часов инкубации при 37 °С. ХПК дисперсии определяли стандартным бихроматным методом [9] путем обратного титрования раствора непрореагировавшего бихромата сульфатом железа(II). Концентрацию пероксидов в системе определяли иодометрическим методом [10]. Концентрацию кислорода в системе определяли методом газо-жидкостной хроматографии на молекулярных ситах 5А на хроматографе ЛХМ-8МД. Длина колонки 2 м, газ носитель – гелий, скорость 30 мл/мин, температура колонки – 50 °С, детектор – катарометр.

4. Экспериментальные данные по кинетике окисления продуктов разрушения клеток дрожжей и их обработка

Скорость распада микроорганизмов под действием ультразвука описывается уравнением первого порядка (рис. 1), причем в некоторых случаях наблюдается индукционный период, обусловленный, очевидно, диспергированием колоний микроорганизмов с образованием единичных клеток и их набуханием в воде. Рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой (рис. 1) константа скорости процесса оказалась равной $(1,87 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

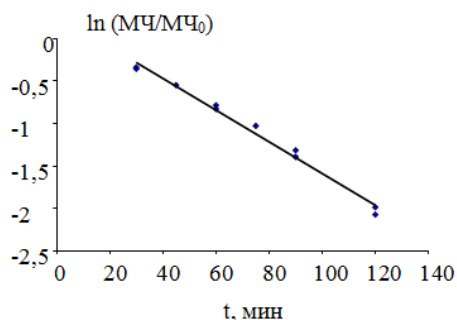


Рис. 1. Изменение концентрации клеток дрожжей во времени в водной дисперсии при акустической кавитации в координатах уравнения первого порядка. Начальная концентрация дрожжей в дисперсии в диапазоне от 1,6 до 4 г/л

Окисление органических веществ, которые содержат микроорганизмы, в основном, очевидно, протекает

после распада клеток и растворения этих соединений в воде, так как скорость диффузии кислорода через клеточную мембрану значительно ниже, чем в водной среде. Следует отметить, что наблюдается интенсивное перемешивание водных систем при их обработке ультразвуком. Скорость окисления дрожжевых клеток оценивали по изменению ХПК (химического эквивалента поглощения кислорода) дисперсии дрожжей, поскольку клетки содержат смесь различных по стойкости к окислению органических соединений, разделение которых представляет значительные трудности. Изменение ХПК дисперсии дрожжей во времени под действием акустической кавитации описывается кинетическим уравнением второго порядка (рис. 2–3, прямые 1), причем экспериментальные данные ложатся на одну прямую для концентрации дрожжей в дисперсии в диапазоне от 1,6 до 40 г/л.

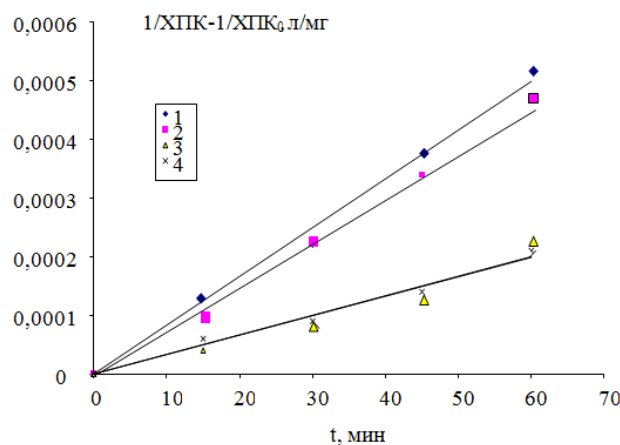


Рис. 2. Изменение ХПК дисперсии дрожжей в воде (1) и растворах глюкозы (2-4) при акустической кавитации в координатах уравнения второго порядка. Начальная концентрация дрожжей в диапазоне от 1,6 до 40 (1), 1,6 (2-4), и глюкозы 0 (1), 0,33 (2), 0,53 (3), 0,89 (4)

Скорость изменения ХПК дисперсии значительно увеличивается при барботировании через нее кислорода и практически равна нулю при барботировании.

Следовательно, окислителем в данной системе является кислород, растворенный в воде. С учетом того, что энергия, сосредоточенная в зоне образования микропузырьков под действием акустической кавитации, достаточна для отрыва атомов водорода от органических соединений и деструкции полимеров [4], можно предположить протекание реакций (1)–(4) в данной системе.



Одним из продуктов радикального окисления органических веществ, содержащихся в дрожжевых клетках, являются пероксиды. Следует ожидать, что пероксиды в условиях эксперимента распадаются с образованием гидроксорадикалов и оксорадикалов

органических соединений вследствие низкой энергии разрыва пероксидной связи.

Таким образом, окисление органических соединений дрожжевых клеток в условиях акустической кавитации происходит по радикально-цепному механизму. Это подтверждается зависимостью константы скорости процесса от концентрации кислорода, растворенного в данной системе (рис. 3).

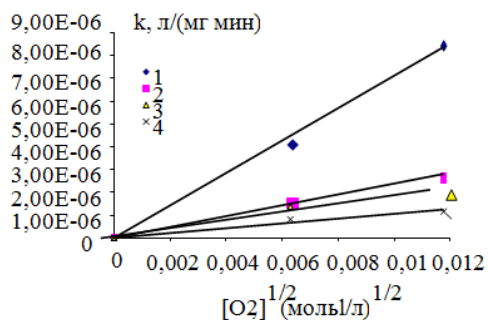


Рис. 3. Зависимость константы скорости изменения ХПК от концентрации кислорода при акустической кавитации дисперсии дрожжей в воде и растворе глюкозы. Начальная концентрация дрожжей 1,6 г/л и глюкозы 0 (1), 0,33 (2), 0,53 (3) и 0,89 моль/л (4)

Порядок процесса по кислороду, равный 0,5, свидетельствует о том, что инициирование радикально-цепного процесса протекает с участием кислорода.

Скорость окисления глюкозы под действием акустической кавитации (рис. 2, прямая 5) значительно ниже, чем скорость окисления дрожжей в водной дисперсии (рис. 2, прямая 1). Следует отметить, что скорость окисления глюкозы также описывается кинетическим уравнением второго порядка в диапазоне концентраций от 0,11 до 0,89 моль/л. Увеличение концентрации глюкозы в дисперсии дрожжей приводит к снижению скорости процесса при постоянной концентрации дрожжевых клеток в системе (рис. 2). Рассчитанные константы скорости при различных концентрациях глюкозы и кислорода в дисперсии дрожжей приведены в табл. 1.

радикалами глюкозы. Зависимость константы скорости изменения ХПК суспензии дрожжей в растворе глюкозы от концентрации последней можно описать уравнением:

$$k_{др}/k - 1 = k_{in} [\text{Глюкоза}], \quad (5)$$

где $k_{др}$ и k – константы скорости изменения ХПК дисперсии дрожжей в воде и водном растворе глюкозы, k_{in} – эффективная константа скорости ингибирования процесса окисления органических веществ дрожжевых клеток глюкозой в водной среде.

Как видно из рис. 4, скорость изменения ХПК дисперсии дрожжей от концентрации глюкозы в растворах глюкозы с различными концентрациями последней хорошо описывается в координатах уравнения (5).

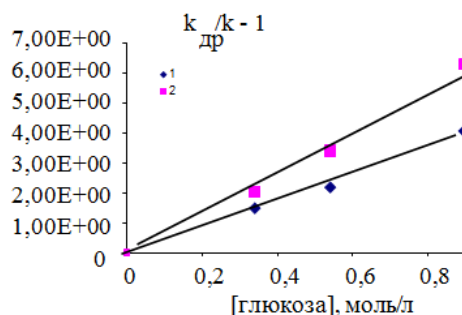


Рис. 4. Зависимость изменения ХПК дисперсии дрожжей в растворе глюкозы от концентрации глюкозы в координатах уравнения (5) при акустической кавитации (1) и аэрации дисперсии кислородом при обработке ультразвуком (2)

Эффективная константа скорости ингибирования глюкозой окисления органических соединений дрожжевых клеток, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых (рис. 4), оказались равными $4,48 \pm 0,12$ л/моль при концентрации кислорода в системе $0,0396$ ммоль/л и $6,82 \pm 0,10$ л/моль при концентрации кислорода в системе $0,138$ ммоль/л.

Таблица 1

Константы скорости изменения ХПК (л/моль) в дисперсии дрожжей в воде и растворах глюкозы при акустической кавитации, $T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$

[Глюкоза], моль/л	[Дрожжи], г/л	k, л/моль		
		[O ₂]=0,138, ммоль/л	[O ₂]=3,96·10 ⁻² , ммоль/л	[O ₂]=0, ммоль/л
0	1,6–40	$(8,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(4,19 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
0,33	1,6	$(2,75 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(1,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	–
0,53	1,6	$(2,01 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$	$(1,37 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$	–
0,89	1,6	$(1,16 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(8,14 \pm 0,16) \cdot 10^{-7}$	–
0,11–0,89	0	–	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	–

Приведенные данные свидетельствуют о том, что глюкоза ингибирует окисление органических веществ, содержащихся в дрожжевых клетках, очевидно, вследствие наличия в молекуле глюкозы подвижных атомов водорода и более высокой скорости обрыва цепи

свидетельствует накопление пероксидов в системе и порядок по кислороду, равный 1/2. Глюкоза ингибирует радикально-цепное окисление кислородом органических соединений, содержащихся в клетках дрожжей в водном растворе.

5. Выводы

Исследовано кинетические закономерности процесса разрушения клеток микроорганизмов и окисления продуктов их распада при акустической кавитации в водном растворе глюкозы.

Показано, что процесс очистки от химического и биологического загрязнения воды проходит в координатах уравнения второго порядка. Полученные результаты показывают, что процесс протекает по радикально-цепному механизму, о чем свидетельствует накопление пероксидов в системе и порядок по кислороду, равный 1/2.

Литература

1. Goncharuk, V. Use of Ultrasound in Water Treatment [Text] / V. Goncharuk, V. Malyarenko, V. Yaremenko // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 30, № 3 (1). – P. 137–150.
2. Chisti, Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity [Text] / Y. Chisti // Trends in Biotechnology. – 2003. – Vol. 21, № 2. – P. 4–6. doi:0167/7799.02.00033-1
3. Nasser, S. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment [Text] / S. Nasser // Environmental Health Science Engineering. – 2006. – Vol. 3, Issue 2. – P. 109–116.
4. Kalumuck, K. Remediation and disinfection of water using jet generated cavitation [Text] / K. Kalumuck. // Fifth International Symposium on Cavitation, 2003. – P. 5–12.
5. Mason, T. New Evidence for the Inverse Dependence of Mechanical and Chemical Effects on the Frequency of Ultrasound [Text] / T. Mason, A. Cobley, J. Graves. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – Vol. 18. – P. 226–230. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.008
6. Jambrak, A. Effect of Ultrasound Treatment on Particle Size and Molecular Weight of Whey Protein [Text] / A. Jambrak, T. Mason, V. Lelas, L. Paniwnyk, Z. Herceg // Journal of Food engineering. – 2014. – Vol. 121. – P. 15–23. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2013.08.012
7. Chemat, F. Application of Ultrasound in Food Technology: Processing, Preservation and Extraction [Text] / F. Chemat, Z. Huma, M. Khan // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – Vol. 18, Issue 4. – P. 813–835. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023
8. Gao, S. Inactivation of Microorganisms by Low-frequency high-power Ultrasound: A Simple model for the inactivation mechanism [Text] / S. Gao, G. Lewis, M. Ashokkumar, Y. Hemar // Ultrasonics Sonochemistry. – 2014. – Vol. 21, Issue 1. – P. 454–460. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.06.007
9. Vasilyak, L. Ultrasound Application in Systems for the Disinfection of Water [Text] / L. Vasilyak // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, Issue 5. – P. 489–493. doi:10.3103/S1068375510050133
10. Madhu G. Cavitation Techniques for Wastewater Treatment: A Review [Text] / G. Madhu, K. Rajanandam, A. Thomas // The IUP Journal of Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 11, Issue 3. – P. 58–79.