

А.В. Мокієнко

**СОНЯЧНА ДЕЗІНФЕКЦІЯ
ПИТНОЇ ВОДИ**

Острог, 2025

А.В. Мокієнко

**СОНЯЧНА ДЕЗІНФЕКЦІЯ
ПИТНОЇ ВОДИ**

Монографія

Острог, 2025

УДК 628.162:613.34.:502.65+546.134

Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету «Острозька академія», протокол №10 від 27 лютого 2025 року.

Рецензенти:

Мітченко Т.Є., професор кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології хіміко - технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доктор технічних наук, професор, керівник Центру сучасних водних технологій Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Знак З.О., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка».

Мокієнко А.В. Сонячна дезінфекція питної води. Монографія. 2025. 434 с.

Книга присвячена актуальній проблемі епідемічної безпечності питної води. Представлено характеристику сучасного стану та перспектив впровадження сонячної дезінфекції води (SODIS), світові тенденції досліджень цього методу; теоретичні аспекти, зокрема моделювання інактивації мікроорганізмів; практичні питання, наприклад щодо впровадження SODIS у помірному кліматі, а також деякі методи підвищення ефективності сонячної дезінфекції.

Книга розрахована на технологів та інженерів в галузі очищення води, гігієністів, санітарних лікарів, хіміків, мікробіологів, викладачів і здобувачів вищої освіти ВНЗ.

Зміст

	ПЕРЕДМОВА	11
I	ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА	14
Розділ 1	Сонячна дезінфекція води (SODIS): сучасний стан та перспективи впровадження	14
1.1	Теорія SODIS	17
1.2	Основні принципи SODIS	18
1.3	Обмеження SODIS	19
1.3.1	Тривалий час впливу	19
1.3.2	Залежність від погодно-кліматичних умов	19
1.3.3	Неможливість очищення води з високою каламутністю	20
1.3.4	Реактивація мікроорганізмів	20
1.3.5	Стійкість мікроорганізмів до SODIS	21
1.4	Можливості та проблеми для постійного використання та масштабованості SODIS	23
1.4.1	Економічна ефективність	24
1.4.2	Зручність для користувача	24
1.4.3	Екологічність	25
1.4.4	Жодних змін смаку води	26
1.5	Виклики	26
1.5.1	Необхідність зміни поведінки користувача	26
1.5.2	Кількість виробленої води та час обробки	27
1.5.3	Відсутність ПЕТ-пляшки	28
1.5.4	Обмежені знання про інфекційні захворювання, що передаються через воду	29
1.5.5	Побоювання щодо можливої міграції компонентів ПЕТ у воду	29
1.6	Біоцидна дія сонячної дезінфекції	31
1.6.1	Бактерицидна дія УФ-А випромінювання	31
1.6.2	Дія підвищеної температури води на мікроорганізми	32

1.6.3	Синергетичний ефект УФ-А випромінювання та температури	34
1.6.4	Ефективність SODIS	36
1.7	Методи оптимізації біоцидної ефективності сонячної дезінфекції питної води	40
1.7.1	Фотокаталіз діоксиду титану	43
1.7.2	Сонячна фототермічна дезінфекція з використанням наноматеріалів	45
1.8	Висновки та перспективи	47
Розділ 2	Світові тенденції досліджень сонячної дезінфекції води	61
2.1	Еволюція наукових публікацій	63
2.2	Розповсюдження видань за походженням	64
2.3	Аналіз ключових слів	66
2.4	Тенденції та прогрес ключових слів	76
2.5	Загальні зауваження	77
Розділ 3	Сонячна дезінфекція води: параметри, удосконалення і підходи до моделювання	85
3.1.	SODIS: змінні.	86
3.1.1.	Випромінювання	86
3.1.1.1.	Механізми фотоінактивації	86
3.1.1.2.	Сонячний спектр	87
3.1.2.	Матеріал контейнера	88
3.1.2.1.	Оптичні властивості	88
3.1.2.2.	Механічні властивості	89
3.1.2.3.	Старіння матеріалу	90
3.1.2.4.	Доступність	91
3.1.3.	Якість води	93
3.1.3.1.	Хімічний склад	93
3.1.3.2.	Збудники	95
3.1.4.	Температура	99
3.1.4.1.	Ефекти інактивації	99
3.1.4.2.	Покращення	101

3.2.	SODIS: кінетичне моделювання.	101
3.2.1.	Значення спектрального випромінювання	103
3.2.1.1.	Джерело випромінювання	103
3.2.1.2.	Матеріал контейнера	104
3.2.1.3.	Склад води	105
3.2.2.	Температура	106
3.2.3.	Світлове моделювання	107
3.2.3.1.	Ендогенне пошкодження	108
3.2.3.2.	Екзогенне пошкодження	112
3.2.4.	Температурне моделювання	113
3.2.5.	Комплексні кінетичні моделі	115
3.2.5.1.	Обчислювальна гідродинаміка (CFD)	116
3.3.	Висновки	119
Розділ 4	Аналіз механізмів і підходів до моделювання інактивації сонячним світлом мікроорганізмів у воді	133
II	ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ SODIS	145
Розділ 5	Механічна модель інактивації <i>Escherichia coli</i> під дією SODIS	145
5.1	Модель темного теплового впливу на виживання <i>E. coli</i> .	150
5.2	Модель сонячної дезінфекції без урахування температури	152
5.3	Модель комбінованого ефекту ультрафіолетового випромінювання та дії слабкого тепла	153
5.3.1	SODIS + тепла модель	153
5.3.2	Термічна інактивація каталази є ключовим моментом?	156
5.3.3	Синергетична SODIS-теплова модель	157
Розділ 6	SODIS: моделювання періоду експозиції з геометричним розподілом	166
6.1	Період експозиції SODIS (дні) як геометрична випадкова змінна	168

6.2	Застосування геометричного розподілу для оцінки періоду опромінення	171
6.2.1	Збір і обробка даних	171
6.2.2	Формулювання моделі та оцінка продуктивності	172
6.2.3	Тест на відповідність	173
Розділ 7	Вплив аніонів на ефективність інактивації <i>E. coli</i> під час SODIS та фото-Фентон дезінфекції води	181
7.1	Вплив іонів на процеси SODIS і фото-Фентон	185
7.1.1	Вплив HCO_3^-	185
7.1.2	Вплив Cl^-	188
7.1.3	Вплив SO_4^{2-}	190
7.1.4	Вплив NO_3^- і NO_2^-	191
7.1.5	Вплив NH_4^+	193
7.2	Вплив іонів на SODIS і фото-Фентон у присутності природної органічної речовини (NOM)	195
7.3	Вразливість SODIS порівняно з фото-Фентоном до появи іонів у воді: порівняння часу для зменшення на 4 log (99,99%)	199
7.4	Позаклітинні та внутрішньоклітинні механізми інактивації бактерій під час процесів SODIS та фото-Фентона	205
III	ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ SODIS	222
Розділ 8	Інактивація фекальних бактерій у питній воді сонячним випромінюванням	222
Розділ 9	Ефективність сонячного знезаражування побутової води: експериментально-модельне дослідження	228

Розділ 10	Ефективність сонячної дезінфекції води у контексті зниження захворюваності дитячою діареєю	246
10.1	Характеристики дослідження.	248
10.2	Ризик упередженості в окремих дослідженнях	249
10.3	Оцінка зменшення дитячої діареї	250
10.4	Підгруповий аналіз	251
Розділ 11	Порівняльна оцінка сонячної дезінфекції води на місці використання в тропічному і помірному кліматі	262
11.1	УФ-посилення.	262
11.2	Теплове покращення.	264
11.3	Модель температури води в плящі.	265
11.4	Поглинання короткохвильового випромінювання.	267
11.5	Поглинання довгохвильового випромінювання	269
11.6	Конвекція.	269
11.7	Мікробна інактивація	274
11.8	Оцінка результатів.	276
11.9	Модель температури води в плящі	277
Розділ 12	Обґрунтування можливості використання сонячної дезінфекції води у помірному кліматі	283
12.1	Контрольні дослідження за відсутності сонячного випромінювання	288
12.2	Умови проведення дослідів SODIS та склад питної води	290
12.3	Ефективність SODIS у вологих континентальних і середземноморських кліматичних зонах	291
12.3.1	Повна інактивація колі-форм за допомогою SODIS	293

12.3.2	Інактивація ентерококів методом SODIS	297
12.3.3	Реактивація бактерій після експериментів SODIS	301
12.3.4	Термічний контроль бактеріальної інактивації: 0 °С, 10 °С і 20 °С тести в темряві	303
12.3.5	Термічний контроль бактеріальної інактивації: тест у темряві при 43 °С	304
12.4	Попередня оцінка вартості SODIS в поліетиленових пакетах	306
IV	МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ SODIS	314
Розділ 13	Фотокаталітична очистка води	314
Розділ 14	Вплив фотоактивованого діоксиду титану на мікроорганізми	326
14.1	Фотокаталітичний механізм.	327
14.2	Фотокаталітична дія на мікроорганізми	329
14.2.1	Грамнегативні бактерії	330
14.2.2	Грампозитивні бактерії	330
14.2.3	Гриби, водорості та найпростіші	331
14.2.4	Віруси	331
14.2.5	Бактеріальні токсини	332
14.3	Механізм знищення бактерій	332
14.3.1	Зміни проникності клітин	332
14.3.2	Мікроскопічні зміни при PCD	334
14.4	Інактивація інших мікроорганізмів	338
14.5	Спектроскопічні дослідження	338
14.6	Роль АФК у механізмі інактивації	340
14.7	Важливість контакту між бактеріями та TiO ₂	342
14.8	Мінералізація клітин	344

14.9	Мідь і срібло як засоби підвищення активності PCD	346
Розділ 15	Рибофлавін як засіб посилення антимікробної активності сонячної дезінфекції	368
Розділ 16	Процес Фруто-Фентон для посилення сонячної дезінфекції	374
16.1	Залізо-лігандна фотоактивність	377
16.2	Уявлення про константу умовного зв'язування ліганду (K_f') і механізм LMCT	381
16.3	Інактивація бактерій природними лігандами	384
16.4	Інактивація бактерій синтетичними лігандами	386
16.5	Фруктовий сік і настій шкірки як добавки для посилення інактивації бактерій: процес «фруто-Фентон»	389
16.6	Придатність запропонованої обробки для питної води	392
16.7	Ліганд-опосередкована фото-Фентон дезінфекція води озера Леман	396
Розділ 17	Експериментальне обґрунтування розширених систем безперервного потоку SODIS	407
17.1	УФ-А прозорість пластикових трубок	411
17.2	Сонячна радіація під час експерименту	412
17.3	Інактивація кишкової палички	413
17.4	Перепади температури забрудненої води	414
17.5	Пластикові труби	416
17.6	Час перебування в пластиковій трубці	417
17.7	Простий дизайн розширеної системи SODIS	419
	ПІСЛЯМОВА	426

ПЕРЕДМОВА

Дослідження дезінфекції води із застосуванням сонячного випромінювання вперше було розпочато професором Aftim Aera в Американському університеті Бейрута. У 1984 році він очолив авторський колектив із своїми колегами Zeina Raffoul і Vester Karahagorian з підготовки посібника для домашнього застосування цього простого засобу забезпечення епідемічної безпеки питної води в країнах, що розвиваються [1]. До речі, у одній із ранніх публікацій Martin Wegelin і Bernhard Sommer по сонячній дезінфекції [2], де цей метод фігурує під розповсюдженію тепер назвою SODIS (Solar Water Disinfection), а також в останньому (2016 рік) посібнику SANDEC (Water & Sanitation in Developing Countries) Швейцарського Федерального інституту екології і технології (EAWAG Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology) [3] посилання на цю роботу відсутнє, тому слід вважати за доцільне заповнити цей пробіл.

Робота Аера спонукала Асоціацію інтегрованих сільських енергетичних систем (INRESA), асоційовану програму Університету ООН, розпочати мережевий проєкт у 1985 році. Науково-дослідний інститут Брейса в Монреалі організував у 1988 році семінар для перегляду результатів цього польового дослідження. В 1991 році Швейцарський EAWAG/SANDEC розпочав широкі лабораторні та польові випробування для оцінки потенціалу SODIS як ефективного та недорогого методу очищення води.

Технологи, фотохіміки, бактеріологи та вірусологи провели комплексні лабораторні дослідження. Додаткові польові випробування були проведені в Калі, Колумбія.

EAWAG/SANDEC розпочали всесвітнє поширення SODIS у регіонах, де безпечна вода недоступна. З 1999 року

місцеві ініціативи та заходи SODIS були запущені в кількох країнах Латинської Америки, а також в Індонезії, Шрі-Ланці, Індії, Непалі, Пакистані, Узбекистані, Кенії, Південній Африці, Анголі тощо. EAWAG/SANDEC підтримує місцевих партнерів у розвитку інформаційних матеріалів та стратегій просування SODIS, включаючи рекламні кампанії SODIS на міжнародному рівні. Веб-сайт SODIS <http://www.sodis.ch> використовується як комунікаційна платформа для обміну інформацією та досвідом.

Найвирішальнішим етапом проекту SODIS були і є соціально-культурне сприйняття, застосовність і фінансова життєздатність, які вивчалися в демонстраційних проектах місцевими партнерами в Колумбії, Болівії, Буркіна-Фасо, Того, Індонезії, Таїланді та Китаї, які охоплюють низку різних соціальних, кліматичних та побутових умов.

Але здоров'я людей не покращиться лише тому, що у них є нове обладнання - вони повинні ним користуватися. Незначні вдосконалення існуючої практики водопостачання, швидше за все, будуть прийняті, ніж значні та раптові зміни. SODIS використовуватиметься та застосовуватиметься лише в тому випадку, якщо цільове населення переконане в його перевагах перед традиційними способами обробки питної води. Споживачі повинні бути повністю обізнані про шляхи бактеріологічної передачі хвороб, що передаються через воду, і про те, як їх зменшити або уникнути. Нарешті, приватні користувачі інвестуватимуть в очищення води, лише якщо вірять, що отримають пряму користь, оскільки користь для здоров'я часто непряма, вона може сприйматися лише в довгостроковій перспективі.

Така преамбула до цієї книги є цілком зрозумілою, оскільки вона написана українською мовою в країні, яка за визначенням є європейською і де саме формулювання

SODIS може сприйматися як нонсенс. Чому автор все ж таки спромігся на цю книгу, він пояснить у післямові. Однозначна причина полягає у відсутності як вітчизняних, так і взагалі подібних публікацій на теренах колишнього СРСР.

Структурно ця робота є узагальненням точок зору провідних експертів світу з проблеми SODIS. Тому автор рахував за доцільне певне ранжування розділів на загальні питання, теоретичні і практичні аспекти та методи оптимізації сонячної дезінфекції.

Література

1. Acra A., Raffoul Z., Karahagopian V. Solar disinfection of Drinking water and Oral Rehydration Solution. Guidelines for Household Application in Developing Countries. UNICEF. Regional Office for the Middle East and North Africa. Amman, Hashemite Kingdom of Jordan. 1984. 66 p.
2. Wegelin M., Sommer B. 1998. Solar Water Disinfection (SODIS) - destined for worldwide use? *Waterlines*. V. 16 N. 3 P. 30-32.
3. SODIS Manual: Guidance on Solar Water Disinfection. SANDEC, Department of Sanitation, Water and Solid Waste for Development, Eawag, Switzerland. 2016. 88 p.
Available from:
https://www.sodis.ch/methode/anwendung/ausbildungsmaterial/dokumente_material/sodismanual_2016_lr.pdf
M

I ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1 СОНЯЧНА ДЕЗИНФЕКЦІЯ ВОДИ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВПРОВАДЖЕННЯ

Як відомо, джерела забруднення питної води є всюдисущими. Основним і загально визнаним ризиком для здоров'я, пов'язаним з питною водою, є зараження патогенними мікроорганізмами (бактеріями, вірусами, найпростішими та гельмінтами) [1]. Вживання неочищеної води призводить до передачі цих патогенних мікроорганізмів із навколишнього середовища в організм людини [2]. Внаслідок цього збудники можуть призвести до спалахів захворювань, що передаються через воду, таких як холера, лямбліоз, дизентерія, черевний тиф тощо. Тривожна реальність полягає в тому, що 25% населення світу не мають доступу до безпечної питної води вдома [2], а приблизно 2 мільярди людей залежать від забруднених джерел води [1]. Це означає недосяжність цілі сталого розвитку під номером 6 ООН, яка спрямована на забезпечення загального та рівноправного доступу до безпечної та доступної питної води для всіх до 2030 року. На жаль, найменш розвиненим країнами буде особливо складно прискорити прогрес, особливо в нестабільних умовах [3]. Наприклад, за прогнозами до 2030 року лише 37% населення Африки на південь від Сахари використовуватиме безпечну питну воду. Багато будинків у сільській місцевості країн, що розвиваються, надто малі та/або дуже розкидані, щоб виправдати витрати на встановлення систем фільтрації для високоякісного водопостачання або централізованих очисних споруд питної води [4]. Як наслідок, більшість

вдається до небезпечних джерел питної води. Крім занепокоєння забрудненням у джерелі, подальше мікробіологічне забруднення раніше безпечної води також відбувається через негігієнічне поводження з водою під час збору, транспортування та зберігання вдома [5]. Кілька досліджень спостерігали значне погіршення мікробіологічної якості питної води між джерелом води та місцем використання (POU). Щоб захистити вразливе населення від споживання мікробіологічно забрудненої води, інноваційні методи очищення побутової води (HWT) стали практичними та економічно ефективними рішеннями. Ці методи спеціально націлені на покращення мікробіологічної якості питної води в місці використання, тим самим забезпечуючи негайне полегшення в районах, де відсутня централізована інфраструктура очищення води [6]. Комбінація методів HWT із безпечним зберіганням, яка називається обробкою та зберіганням води для домогосподарств, забезпечує тимчасові заходи для громад, щоб взяти на себе відповідальність за власне покращення мікробіологічної якості води вдома, доки вони не зможуть отримати безпечну, надійну водопровідну воду [7].

Сонячна дезінфекція води (SODIS) є одним із методів HWT, який з роками отримав визнання та популярність. Цей метод використовує сонячне світло для інактивації мікробних патогенів у воді. Пропонується просте, економічно ефективне та екологічно чисте рішення для очищення води без утворення токсичних побічних продуктів дезінфекції. Його ефективність і потенціал заслужили офіційне визнання та рекомендацію ВООЗ. Технологія дуже проста. Прозорі контейнери із забрудненою водою піддають дії сонячного світла протягом певного часу. Цей метод комбінує дію ультрафіолетового (УФ) випромінювання та підвищеної температури для інактивації широкого спектра патогенів

питної води. Піонерські дослідження, проведені в громаді масаї в Кенії [8-10] підтвердили ефективність SODIS у покращенні якості води та зниженні захворювань, що передаються через воду. Подальші дослідження та польові випробування в різних частинах світу постійно демонструють значне зниження мікробного забруднення та покращення результатів для здоров'я завдяки впровадженню SODIS.

Незважаючи на свої переваги, метод SODIS має обмеження, які перешкоджають його ефективності за певних обставин. Звичайний SODIS часто потребує тривалого часу впливу від 6 до 48 годин для досягнення ефективної дезінфекції. Це обмеження пояснюється залежністю від сонячного світла та вимогою до температури води 50 °C або вище. Недостатня кількість сонячного світла або похмура погода можуть перешкоджати процесу дезінфекції, тоді як потреба у високих температурах обмежує об'єм обробки невеликими кількостями, обмежуючи її масштабованість і практичність. Тривалий час впливу та неадекватна дезінфекція можуть призвести до повторного росту бактерій у обробленій воді. Різні фактори, включаючи каламутність води та кліматичні умови, можуть впливати на процес дезінфекції та підвищувати ризик повторного розмноження бактерій, що загрожує безпеці води. Крім того, такі проблеми, як обмежений об'єм, відсутність ПЕТ-пляшок і поведінка користувачів, перешкоджають соціальному прийняттю SODIS.

У огляді [11] аналізується ефективність SODIS як методу НWT на основі надійних науково підтверджених даних про мікробіологічну ефективність і позитивний вплив на здоров'я, про який повідомляють користувачі SODIS. Представлені обмеження, які впливають на ефективність інактивації патогенів, і проблеми, які впливають на його масштабованість і стійкість у реальних умовах.

Підкреслено важливість заходів зі зміни поведінки для забезпечення послідовного та правильного застосування SODIS. Новизна полягає в розширеному дослідженні доступних стратегій та інноваційних підходів для подолання проблем, пов'язаних з ефективністю та впровадженням SODIS. Представлено переконливі причини для впровадження та масштабованості SODIS у країнах, що розвиваються. Нова перспектива доповнює наявну літературу щодо покращення доступу до безпечної питної води в громадах, які мають проблеми із якісною питною водою, пропонуючи цінну інформацію про розвиток SODIS як практичного та сталого рішення для НВТ.

1.1 Теорія SODIS.

SODIS — це метод дезінфекції води, який базується на впливі сонячного випромінювання для знищення або інактивації патогенних мікроорганізмів у мікробіологічно забрудненій питній воді. Цей метод був схвалений ВООЗ у 2001 році та рекомендований для країн з низьким рівнем доходів та після стихійних лих або гуманітарних криз для покращення доступу до безпечної води [12, 13]. Відтоді цей метод пропагується в країнах, що розвиваються, через інформаційні та просвітницькі кампанії, навчання та консультування громадського сектору (урядових установ), мережеву діяльність, а також навчання користувачів на низовому рівні [14]. Будучи принципово новою стратегією зміни поведінки прийняття цього методу корпоративним світом залишається непривабливим і багато хто не бажає його підтримувати. Незважаючи на це, технологія набула найбільшої популярності та прийнятності серед населення з низьким рівнем доходу. Наприкінці 2007 року було зареєстровано понад 2,1 мільйона користувачів [6]. Протягом останніх років метод досяг певного охоплення в

деяких регіонах, хоча ці показники сильно відрізнялися залежно від умов (від 9 до 66 %). Однак існує обмежена інформація щодо практичного застосування SODIS, включаючи масштаби його застосування та географічне охоплення. Як зазначають Ballesteros et al. [15], обмежена увага приділяється реальному застосуванню методів, а також іншим важливим аспектам, таким як тестування регульованих мікробних індикаторів і нових патогенів. Підраховано, що до 2012 року понад 5 мільйонів людей у більш ніж 50 країнах, що розвивається (Латинська Америка, Азія та Африка), були регулярними користувачами SODIS [16].

Детальна процедура застосування SODIS описана в посібнику SODIS [17]. Вона включає наповнення потенційно мікробіологічно забрудненої води в прозорі ПЕТ-пляшки об'ємом до 2 л і дію повного сонячного світла протягом щонайменше 6 годин у сонячний день або протягом 2 днів поспіль (48 годин), якщо є хмарність більше 50%. Потім оброблена вода зберігається в пляшках до споживання, щоб уникнути повторного забруднення. Також рекомендується не пити протягом 24 годин, щоб уникнути можливості повторного росту після контакту [16].

1.2 Основні принципи SODIS.

SODIS працює на основі двох основних принципів: використання сонячного світла для дезінфекції води та дотримання рекомендованого часу впливу. Коли вода піддається впливу сонячного світла, вона одночасно проходить два процеси, які сприяють її безпечності для споживання. Перший процес включає сонячне ультрафіолетове (УФ) випромінювання, зокрема УФ-А світло, яке має бактерицидні властивості. Це випромінювання проникає у воду, викликаючи порушення

ДНК патогенів. Другий процес включає інфрачервоне тепло від сонячного світла, яке підвищує температуру води всередині пляшок. Ця підвищена температура ще більше посилює інактивацію мікроорганізмів, доповнюючи процес ультрафіолетової дезінфекції. Комбінований ефект обох факторів створює синергетичну дію, яка робить SODIS ефективним і доступним методом очищення побутової води в умовах обмежених ресурсів [18].

1.3 Обмеження SODIS

1.3.1 Тривалий час впливу

Одним із основних обмежень традиційного методу SODIS є тривалий час впливу, необхідний для досягнення ефективної дезінфекції. Час впливу зазвичай коливається від 6 до 48 годин, залежно від таких факторів, як інтенсивність сонячного світла та каламутність води. Недостатня кількість сонячного світла або хмарна погода можуть значно перешкодити процесу дезінфекції, подовжуючи час, необхідний для ефективної обробки води. Це обмеження створює проблеми в регіонах з непостійним режимом сонячного світла, особливо в певні пори року або в районах із високою хмарністю.

1.3.2 Залежність від погодно-кліматичних умов

SODIS покладається на енергію сонячного світла для інактивації патогенів у воді. Таким чином, такі фактори, як хмарність, кількість опадів і сезонні коливання інтенсивності сонячного світла, можуть впливати на ефективність процесу. Процес вимагає сприятливих кліматичних умов, тобто сонячного випромінювання та температури навколишнього середовища, бажано не нижче

500 Вт/м² і 20 °С відповідно. Кількість сонячного опромінення може значно коливатися протягом дня через хмарність [19]. Збільшення хмарності призводить до зменшення сонячного світла та зниження температури, що логічно означає повільнішу швидкість інактивації. У періоди хмарної погоди або безперервних опадів бажано збільшити час впливу SODIS до двох днів поспіль. Однак у випадках тривалої хмарності або постійних опадів рекомендується вживати кип'ячену воду або воду, попередньо оброблену SODIS, яка зберігалася [17].

1.3.3 Неможливість очищення води з високою каламутністю

SODIS пов'язаний з потенційними труднощами в обробці сильно каламутної води. Це пояснюється тим, що висока каламутність перешкоджає проникненню сонячного світла у воду, знижуючи ефективність дезінфекції [18]. Щоб отримати більш ефективні результати, рекомендується застосовувати SODIS води з каламутністю < 30 NTU [20]. Це означає необхідність зменшення каламутності води перед сонячною обробкою. Хоча, дослідження McGuigan et al. [21] та Joуse et al. [22] продемонстрували, що SODIS може ефективно інактивувати певні патогенні бактерії навіть у дуже каламутній воді (200 NTU), за умови, що температура води перевищує 55 °С.

1.3.4 Реактивація мікроорганізмів

Мікроорганізми, в тому числі патогенні, розвинули механізми відновлення пошкоджень ДНК, спричинених теплом та іншими стресовими факторами. Одним із важливих механізмів відновлення у різних мікроорганізмів є фотореактивація ферментом фотоліазою, яка використовує

енергію світла для відновлення спричиненого ультрафіолетом пошкодження ДНК. Цей процес відновлення має вирішальне значення для підтримки цілісності ДНК і запобігання накопиченню генетичних пошкоджень. Окрім фотореактивації, ексцизійне відновлення є ще одним важливим механізмом відновлення ДНК. Ексцизійна репарація, яка включає базову ексцизійну репарацію (BER) і ексцизійну репарацію нуклеотидів (NER), також відіграє значну роль у репарації ДНК. BER включає глікозилази, тоді як NER включає полімерази. Через деякі обмеження SODIS може не повністю інактивувати всі патогени у воді. Завдяки здатності до самовідновлення патогени можуть знову з'явитися у воді, обробленій SODIS. Розуміння механізмів відновлення, які використовуються мікроорганізмами, і обмежень SODIS щодо повного усунення всіх патогенів може скерувати розробку більш ефективних стратегій очищення води. Крім того, негігієнічне поводження та погані методи зберігання можуть внести нові забруднення, включаючи патогенні мікроорганізми, в очищену воду. Це підкреслює важливість належного зберігання води та процедур поводження з нею для мінімізації ризику повторного забруднення та забезпечення безпеки води, обробленої SODIS. Рекомендується споживати очищену воду з ПЕТ-пляшок об'ємом 1,5-2 л із протягом 24 годин.

1.3.5 Стійкість мікроорганізмів до SODIS

Різні мікроорганізми мають різний рівень термостійкості. Такі технології, як SODIS, націлені насамперед на вегетативні форми мікроорганізмів. Однак, певні патогени можуть існувати у вигляді цист або спор, які не можуть бути ефективно інактивовані сонячним випромінюванням [23]. SODIS успішно знищує звичайні

патогенні бактерії, що передаються у воді, після 6-годинного впливу за відповідних умов. Однак є випадки, коли фекальні коліформні бактерії демонструють повільніші темпи інактивації, а певні субпопуляції *E. coli* виявилися більш стійкими до світла та демонструють менші темпи інактивації. Це підкреслює різноманітні реакції штамів бактерій на сонячну дезінфекцію, що свідчить про наявність факторів, які впливають на їх сприйнятливість. Резистентні до SODIS споруутворювальні бактерії *Bacillus cereus* і *Clostridium perfringens* не пов'язані з передачею через воду, але їх вивчення дозволяє зрозуміти ефективність SODIS проти інших мікроорганізмів.

Цисти або ооцисти протозойних патогенів *Giardia lamblia* та *Cryptosporidium spp.* резистентні до SODIS завдяки захисним оболонкам, що ускладнює їх ефективну інактивацію [17]. Навіть кип'ятіння та хлорування не можуть повністю інактивувати цисти [23]. Дослідження показали, що SODIS може ефективно інактивувати поліовірус, але не може суттєво знизити життєздатність цист *Acanthamoeba polyphaga* за нижчих температур [24]. Подібним чином SODIS та інші методи дезінфекції мають обмежену ефективність проти стадії цисти *A. polyphaga*. Ці висновки підкреслюють складність боротьби зі стійкими стадіями найпростіших у контексті SODIS, що потребує альтернативних підходів або вищих доз УФ для ефективної інактивації.

Різні види вірусів виявляють різний ступінь стійкості до сонячної дезінфекції. Соматичний фаг, бактеріофаг F2, бичачий ротавірус і вірус поліомієліту повністю інактивуються сонячним світлом протягом кількох годин. Однак, для повної інактивації пікорнавірусу потрібен час експозиції 12,5 год. У дослідженні Harding & Schwab [25] виявлено, що MNV (мишачий норовірус) демонструє виняткову стійкість до SODIS. Незважаючи на 6-годинну

експозицію, SODIS досяг лише 1,4 log зниження MNV. Це викликає занепокоєння щодо ефективності SODIS у профілактиці вірусного гастроентериту, викликаного норовірусом людини. Для глибшого розуміння цього питання необхідні подальші дослідження. Parsa et al. [26] стверджують, що SODIS має обмежену ефективність в інактивації вірусу SARS-CoV-2. Причина цього полягає в специфічній структурі вірусу, що вимагає вищих температур ($>56\text{ }^{\circ}\text{C}$) та інших довжин хвиль УФ-С (100–280 нм) для успішної інактивації. Навпаки, звичайні системи SODIS зазвичай працюють при нижчих температурах ($<45\text{ }^{\circ}\text{C}$) і використовують УФ-А випромінювання (315–400 нм).

1.4 Можливості та проблеми для постійного використання та масштабованості SODIS

Таким чином, ефективність методу SODIS у зниженні впливу кишкових патогенів і покращенні мікробіологічної якості води доведена. Однак, реалізація відповідних переваг для здоров'я, наприклад зменшення діареї, може бути можлива лише за умови, що значна кількість користувачів прийме технологію та продовжуватиме використовувати її правильно та послідовно протягом тривалого часу. Тобто, користувачі повинні залишатися достатньо вмотивованими та відданими інтегрувати цей метод у своє повсякденне життя навіть довго після завершення впровадження. У цьому випадку питна вода, оброблена SODIS, повинна становити суттєвий відсоток води, споживаної людьми в цільовій громаді, і її слід споживати постійно, регулярно та без перерви в постачанні [16]. Масштабованість досягається, коли початкові дрібномасштабні пілотні проекти, які охопили невелику кількість бенефіціарів, перетворюються

на широке впровадження, яке в кінцевому підсумку досягає мільйонів [20].

1.4.1 Економічна ефективність

Вартість і готовність платити за технології НWT є важливими міркуваннями для їх впровадження. Висока ціна є однією з найважливіших перешкод і дослідження готовності платити показують, що попит на систему ROU починає знижуватися, коли витрати досягають 0,3–0,4 % річного доходу домогосподарства [27]. Наприклад, McGuigan et al. [16] повідомили, що причиною продовження використання SODIS, яка часто згадується, є економічна вигода, а не покращення здоров'я. З орієнтовною вартістю лише 0,63 дол. США на людину на рік [6] SODIS є одним із найдешевших домашніх заходів проти хвороб, що передаються через воду, порівняно з іншими методами, такими як кип'ятіння, хлорування, фільтрація та флокуляція, які передбачають вартість 1,56; 0,66; 3,03 і 4,95 доларів США на людину на рік відповідно [28]. Цей метод базується в основному на доступних місцевих ресурсах (ПЕТ-пляшки та сонячне світло) і його можна відтворити з низькими інвестиційними витратами [14]. Незважаючи на ці низькі витрати, ефективність методу інактивації бактерій у реальних польових застосуваннях була еквівалентна ефективності більш дорогих методів, таких як хлорування та керамічна фільтрація [17].

1.4.2 Зручність для користувача

Окрім того, що процедура застосування SODIS є економічною, вона дуже проста. Це важливо для сталого розвитку, оскільки стверджується, що люди більш готові змінити свою поведінку щодо технології, якщо її

застосування легко виконати, а матеріали надходять з місцевих джерел. Однак ця простота також може бути недоліком. Ефективність SODIS як методу дезінфекції питної води, часто ставиться під сумнів і зустрічається скептично через його просту процедуру. Як наслідок, його часто затьмарюють усталені методи, такі як хлорування [29]. Наприклад, у своєму дослідженні щодо встановлення факторів, які впливають на постійне використання SODIS у рамках глобальної програми просування та розповсюдження, Meierhofer & Landolt [14] повідомили, що освічених людей було важче переконати, що SODIS може ефективно очищувати питну воду. Так само Rai et al. [30] зіткнулися з жорсткою опозицією, щоб переконати здорових людей у міських бідних кварталах щодо ефективності цього простого економічно ефективного методу.

1.4.3 Екологічність

SODIS - це екологічно безпечна технологія, яка не вимагає використання традиційних джерел енергії, таких як дрова, деревне вугілля та гас/газ. Таким чином, вирубка лісів, яка є основною екологічною проблемою в більшості країн, що розвиваються, і забруднення повітря, створене спалюванням традиційних джерел енергії, зменшуються. Наприклад, підраховано, що 1 кг деревини потрібен для кип'ятіння 1 л води [6]. Це сприяє вирубці лісів. Використовуючи SODIS, домогосподарство може заощадити приблизно 3650 кг деревини на рік. Крім того, час і енергія, які в іншому випадку були б витрачені на постачання дров, насамперед для жінок і дівчат, спрямовуються на іншу продуктивну діяльність [6]. Крім того, використання порожніх пластикових пляшок сприяє переробці твердих відходів.

1.4.4 Жодних змін смаку води

SODIS не залежить від додаткових хімічних речовин. Як наслідок, це пов'язано з мінімальною зміною смаку води і не викликає утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції в питній воді. Крім того, повторне забруднення дуже малоймовірне, якщо воду споживати безпосередньо з ПЕТ-пляшок, в яких вона була оброблена.

1.5 Виклики

1.5.1 Необхідність зміни поведінки користувача

Впровадження SODIS вимагає додаткових зусиль, таких як належне очищення води, регулярне очищення та заміна пляшок для запобігання росту біоплівки, щоденне керування кількома пляшками, гігієнічні практики після обробки та інші дії, які вимагають змін у поведінці та способі життя користувачів SODIS. У цьому випадку очікується, що цільова група буде більш готова змінити свою звичайну поведінку та прийняти нову відповідно до вимог технології. На жаль, люди рідко змінюють і зберігають нову поведінку. Це, у поєднанні з такими факторами, як культурні переконання, недостатня обізнаність і конкуруючі пріоритети, сприяє непослідовній прихильності та відповідності серед користувачів. Наприклад, люди можуть неохоче приймати SODIS через скептицизм або культурні практики, які сприяють альтернативним методам очищення води. В інших випадках люди можуть забути або знехтувати виставленням пляшок на сонячне світло протягом рекомендованого часу, що погіршує ефективність процесу дезінфекції. Показано відсутність чітких і переконливих переваг, які б переконали користувачів продовжувати нову поведінку. Наприклад, є

труднощі в переконанні людей, які протягом життя звикли до сильного сонячного світла і ніколи не розглядали можливість того, що сонячне світло може дезінфікувати воду. Щоб підвищити ефективність SODIS, пропонується доповнити фундаментальний технічний компонент інтенсивними зусиллями, спрямованими на сприяння зміні поведінки та мотивації. Всебічна освіта громади, інформаційні кампанії та адвокація відіграють життєво важливу роль у впровадженні SODIS на низовому рівні.

1.5.2 Кількість виробленої води та час обробки

Хоча реалізація SODIS вимагає простих кроків, система підходить для обробки невеликих об'ємів води, а вплив сонячного світла зазвичай здійснюється в невеликих пластикових пляшках для напоїв. Отже, попит на безпечну питну воду не завжди задовольняється, якщо не використовується кілька пляшок одночасно. Це може створити трудомісткий процес, особливо враховуючи значний час, необхідний для очищення води, що призводить до зниження прийнятності для користувача. Тим не менш, деякі вдосконалення можуть бути використані для скорочення часу обробки. Крім того, інші дослідження продемонстрували доцільність збільшення об'єму ПЕТ-тари. Встановлено, що за умов сильного сонячного світла та високої температури 19-літрові диспенсери для води забезпечують інактивацію бактерій подібно до 2-літрових ПЕТ-пляшок. Результати дослідження, проведеного в чотирьох сільських громадах регіону Тіграй на півночі Ефіопії, показали подібне зменшення випадків діарейних захворювань у дітей у дослідній (25 л контейнери) і контрольній (2 л ПЕТ-пляшки) групах [31]. В іншому дослідженні Polo-López et al. [32] спостерігали подібну кінетику інактивації *E. coli*, фага MS2 та *C. parvum* в 5- та

20-літрових прозорих поліпропіленових відрах у Малаві. Це призвело до 10-кратного збільшення об'єму партії обробки, що полегшило задоволення потреб більшості домогосподарств у питній воді. Ці висновки вказують на те, що альтернативні розміри контейнерів і матеріали можуть запропонувати потенційні рішення для мінімізації обмежень SODIS на основі малих пляшок. Впровадження більших контейнерів або відер може підвищити потужність і ефективність очищення води, потенційно підвищивши практичність і прийнятність SODIS у різних умовах.

1.5.3 Відсутність ПЕТ-пляшки

Місцева наявність достатньої кількості необхідних пляшок має вирішальне значення для послідовного та широкого довгострокового використання програми SODIS. У багатьох регіонах недоступність ПЕТ-пляшок є обмежуючим фактором для подальшого використання SODIS. Наприклад, відсутність пластикових ПЕТ-пляшок була найважливішою потенційною перешкодою для успішного впровадження SODIS у Зімбабве. У районах, де пластикові пляшки важкодоступні, виникає необхідність створити систему постачання для придбання та транспортування використаних пластикових пляшок із міських районів до сільських громад. Щоб вирішити проблему дефіциту ПЕТ-пляшок у деяких регіонах, запропоновано заснувати мікропідприємства. Вони відзначили успішне впровадження системи постачання пляшок у Східному Ломбоку, де місцева система охорони здоров'я ініціювала програму закупівлі порожніх пляшок у виробника ПЕТ-пляшок для розповсюдження користувачам через медичні пункти. В даний час ПЕТ-пляшки комерційного виробництва, спеціально розроблені для цілей дезінфекції води, є дефіцитними, що спонукає до

використання стандартних ПЕТ-пляшок, спочатку призначених для інших цілей.

1.5.4 Обмежені знання про інфекційні захворювання, що передаються через воду

Через нездатність погано освічених жителів села зрозуміти мікробну теорію хвороб також їм важко оцінити необхідність застосування методів очищення води. Серед неписьменних людей важко досягти розуміння зв'язку між споживанням забрудненої питної води, дотриманням правил гігієни та небезпекою невидимих патогенів для здоров'я людини. Концепція невидимих мікроорганізмів, що викликають захворювання, є абстрактною, і її важко зрозуміти без базової освіти з теорії мікробів. Багато людей не завжди сприймають обробку води як корисну для здоров'я, а діарея не завжди розглядається як серйозна загроза здоров'ю. Спостереження у Зімбабве ще більше підтверджують думку про обмежені знання про бактеріальне забруднення води як головну проблему для впровадження SODIS.

Вирішення цієї проблеми вимагає комплексних освітніх та просвітницьких кампаній. Вони мають бути спрямовані на подолання розриву в знаннях шляхом надання доступної інформації про зв'язок між забрудненою водою, гігієнічними методами та впливом невидимих патогенів на здоров'я людини. Сприяючи розумінню та підвищенню обізнаності, можна сприяти впровадженню SODIS.

1.5.5 Побоювання щодо можливої міграції компонентів ПЕТ у воду

В огляді літератури [18] стверджується, що вплив

високих температур на ПЕТ призводить до міграції ацетальдегіду, сурми та фталатів. Однак, всупереч цим побоюванням, висновки інших досліджень спростували міграцію небезпечних хімічних речовин у критичних рівнях у воду під час SODIS.

Тим не менш, існують альтернативи пластиковим пляшкам для застосування SODIS. Наприклад, досліджено прозорі пакети або сумки із матеріалів, що пропускають ультрафіолетове випромінювання. Виявлено, що певні типи прозорих пластикових пакетів, наприклад виготовлені з поліетилену (PE), можуть давати кращі результати порівняно з ПЕТ-пляшками, які традиційно використовуються в SODIS. Поліетиленові мішки продемонстрували швидшу дезінфекцію, досягнувши 6-log зменшення протягом 60 хвилин. Інші типи пакетів, наприклад із поліпропілену і поліаміду, також перевершують ПЕТ-пляшки з точки зору ефективності дезінфекції. Орієнтація мішків або пляшок (вертикальна чи горизонтальна) суттєво не вплинула на результати дезінфекції. Використання плоских пластикових пакетів товщиною від 2 до 6 см забезпечує покращене співвідношення площі до об'єму та вищу температуру води порівняно з традиційними круглими пляшками. Складні емності, оснащені складними параболічними колекторами, також виявилися ефективними та можуть вміщувати більші об'єми. Прозорі 20-літрові поліетиленові контейнери також можуть служити міцною та довговічною альтернативою стандартним пластиковим пляшкам, зменшуючи потребу в частій заміні.

1.6 Біоцидна дія сонячної дезінфекції

1.6.1 Бактерицидна дія УФ-А випромінювання

Як відомо, оптичне випромінювання в електромагнітному спектрі включає ультрафіолетове випромінювання, видиме світло та інфрачервоне випромінювання (ІЧ). Ультрафіолетове (УФ) випромінювання — це енергія, яка природним чином надходить від сонця як основного джерела і охоплює діапазон довжин хвиль 100–400 нм, що є нижчою довжиною хвилі, ніж видиме світло. УФ поділяється на три діапазони, а саме: УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315 нм) і УФ-С (100–280 нм) [33]. Сонячне ультрафіолетове випромінювання викликає різні біологічні впливи, такі як зміни складу білків, ДНК та інших важливих біологічних сполук. УФ має довготривалий вплив на життєво важливі фізіологічні процеси, що призводить до зниження росту та поділу клітин, втрати пігментації та уповільненого виробництва енергії, а також викликає гострий фізіологічний стрес у різних мікроорганізмів. Основним механізмом інактивації патогенів під час сонячної дезінфекції є пряме або опосередковане пошкодження білків і ДНК мікроорганізмів, спричинене випромінюванням в УФ-В, УФ-А та, можливо, нижньому видимому діапазоні [17]. Коли патогени піддаються впливу сонячного світла, УФ-А-випромінювання безпосередньо взаємодіє з ДНК, нуклеїновими кислотами та ферментами їхніх клітин, змінює молекулярну структуру та зрештою призводить до їх загибелі. Однак УФ-В відіграє незначну роль у інактивації мікроорганізмів SODIS, оскільки більша частина (95%) (а також УФ-С) поглинається шаром озону стратосфери. Крім того, ПЕТ-матеріали пляшок поглинають більшу частину УФ-В випромінювання [17].

Таким чином, УФ-А частина сонячного світла є основним фактором інактивації SODIS [34]. Коли вода піддається впливу ультрафіолетового випромінювання, комбінований ефект поглинання ультрафіолетового випромінювання та фотохімічних реакцій сприяє інактивації патогенів під час сонячної дезінфекції. Прозорі пластикові або скляні пляшки, які використовуються в SODIS, пропускають УФ-А випромінювання та поглинаються водою. Це поглинене УФ-А-випромінювання взаємодіє з мікроорганізмами, присутніми у воді, пошкоджуючи їх ДНК та ферменти. Ця взаємодія змінює молекулярну структуру, зрештою спричиняючи загибель клітин. Однак, поглинене УФ-А випромінювання не шкодить безпосередньо генетичному матеріалу патогенів [17]. Натомість воно запускає фотохімічні реакції всередині мікроорганізмів. Під час цих реакцій УФ-А-випромінювання взаємодіє з молекулами кисню у воді, що призводить до утворення активних форм кисню (АФК), таких як синглетний кисень, супероксид, перекис водню та гідроксильний радикал. Ці АФК згодом взаємодіють і пошкоджують ДНК або білки (та інші клітинні компоненти), перешкоджаючи здатності патогенів розмножуватися та виживати [35]. Варто зазначити, що АФК можуть бути опосередковані органічними фотосенсибілізаторами, розчиненими у воді, такими як органічні молекули або залізо (екзогенний механізм), або молекулами самих патогенних організмів (ендогенний механізм) [17].

1.6.2 Дія підвищеної температури води на мікроорганізми

Окрім УФ-А випромінювання, сонячне світло також містить ІЧ-промені, які сприяють нагріванню води в пляшках SODIS. Підвищені температури можуть посилити

інактивацію патогенів через термічні ефекти, оскільки багато мікроорганізмів чутливі до високих температур. Вищі температури також можуть прискорити біохімічні реакції, що відбуваються всередині мікроорганізмів, ще більше погіршуючи їхню життєздатність. Механізм пошкодження молекулярної структури патогенних мікроорганізмів відомий як термічна інактивація або пастеризація, коли температура води підвищується до 70 °С–75 °С. Під час сонячного опромінення вода зазвичай нагрівається сонячним ІЧ-випромінюванням залежно від інтенсивності, температури та місця розташування (охолодження вітром, фонове поглинання тепла). При цьому, температура води в пляшках підвищується вище температури метаболізму мікроорганізмів [17].

У цьому випадку воду не потрібно кип'ятити, щоб знищити 99,9% мікроорганізмів. Наприклад, у своєму експерименті з дослідження ефективності SODIS для кишкових патогенів Verney et al. [19] виявили, що *Vibrio cholerae* більш сприйнятливий до легкого нагрівання при температурах до 40 °С, а *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* і *Shigella flexneri* чутливі до температури вище 45 °С. У 2015 році ВООЗ [36] представила результати різних досліджень, які показали, що патогенні мікроорганізми у воді чутливі до тепла та гинуть або інактивуються навіть при температурах нижче кипіння (менше 100 °С). За даними Clasen [6] було показано, що нагрівання води навіть до 55 °С інактивує більшість кишкових патогенів. Як показано в табл. 1, нагрівання води до 50–60 °С протягом 1 години має такий же ефект, як і кип'ятіння [37]. Проте все ще стверджується, що доведення води до кипіння є єдиним способом забезпечити достатньо високі температури для усунення ризику патогенних бактерій, вірусів і найпростіших.

У табл. 1.1 наведені температури та час впливу,

необхідні для інактивації мікроорганізмів.

Таблиця 1.1
Терморезистентність мікроорганізмів [10]

Мікроорганізм	Час та температура для 100% інактивації		
	1 хвилина	6 хвилин	60 хвилин
Enteroviruses			62 °C
Rotaviruses		63 °C за 30 хв	
Faecal coliforms	Повна інактивація при 80 °C		
<i>Salmonella</i>		62 °C	
<i>Shigella</i>		61 °C	54 °C
<i>Vibrio cholera</i>			45 °C
<i>Entamoeba histolytica</i> cysts	57 °C	54 °C	50 °C
<i>Giardia</i> cysts	57 °C	54 °C	50 °C
<i>Hookworm</i> eggs and larvae		62 °C	51 °C
<i>Ascaris</i> eggs	68 °C	62 °C	57 °C
<i>Schistosoma</i> eggs	60 °C	55 °C	50 °C
<i>Taenia</i> eggs	65 °C	57 °C	51 °C

1.6.3 Синергетичний ефект УФ-А випромінювання та температури

Встановлено, що комбінований вплив сонячного тепла та ультрафіолетового випромінювання в процесі SODIS має летальний синергетичний ефект, який підвищує ефективність інактивації, набагато більшу, ніж кумулятивний ефект, який може спричинити окремий агент при індивідуальному застосуванні [17, 37, 39, 40]. Комбінований вплив УФ-випромінювання в УФ-А діапазоні від 320 до 400 нм і нагрівання до температури 50–60 °C має

бактерицидну дію та є достатньо високим, щоб інактивувати багато кишкових мікроорганізмів. Цей же синергетичний ефект також спостерігався в дослідженні Mtapuri-Zinyowera et al. [41], де цисти *Giardia duodenalis*, *Entamoeba histolytica* і *Entamoeba dispar* були інактивовані при температурі 56 °С.

Синергетичний ефект УФ-А випромінювання та температури призводить до збільшення виробництва АФК у мікроорганізмах. Основна гіпотеза полягає в тому, що ультрафіолетове випромінювання генерує АФК, які можуть завдати шкоди нуклеїновим кислотам, білкам та іншим важливим клітинним компонентам, які забезпечують життя клітин [19]. Ці АФК, включаючи синглетний кисень і гідроксильні радикали, є високореактивними молекулами, які можуть спричинити окислювальне пошкодження різних клітинних компонентів, таких як ліпіди, білки та ДНК [19, 42]. Пошкодження ДНК, руйнування клітинних структур і окислювальний стрес в результаті цих внутрішньоклітинних механізмів разом сприяють ефективному знищенню мікроорганізмів і покращенню якості води під час SODIS (рис. 1.1).

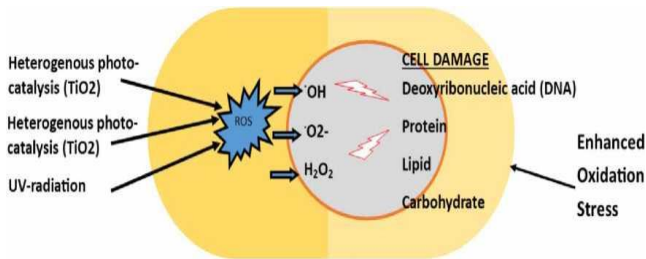


Рис. 1.1 Зображення складного процесу, під час якого патогенні організми зазнають пошкодження клітин, викликаного АФК.

1.6.4 Ефективність SODIS

Мікробіологічна ефективність

SODIS пройшов ретельні випробування як у лабораторії, так і в польових умовах. Доведено, що він покращує мікробну якість питної води завдяки своїй біоцидній дії проти всіх патогенних мікроорганізмів, що передаються у воді [6]. Результати McGuigan et al. [43] показали, що цисти *Giardia muris* та ооцисти *Cryptosporidium parvum* стають повністю неінфекційними після обробки SODIS протягом 4 та 10 годин відповідно. Подібним чином Joуse et al. [44] повідомили про повну дезінфекцію сильно забрудненої води штамом *E. coli* дикого типу протягом 7 годин. Не було виявлено жодних життєздатних мікроорганізмів *E. coli* ні в кінці експерименту, ні через 12 годин, що вказує на відсутність відновлення бактерій після дезінфекції. Дослідження Dessie et al. [45] в Ефіопії також продемонстрували повну та необоротну інактивацію фекальних коліформних бактерій протягом 4 годин після впливу в місцях з достатньою кількістю сонячного світла (сонячне опромінення близько $3,99 \text{ кВт/м}^2$ і вище). Декілька інших лабораторних експериментів і польових досліджень продемонстрували ефективність сонячної дезінфекції у знищенні кишкових патогенів, що викликають діарею [46]. У табл. 1.2 представлено деякі кишкові патогени, які інактивуються SODIS.

SODIS як метод покращення здоров'я

Доведено, що SODIS є високоефективним підходом для покращення здоров'я населення в регіонах, де доступ до чистої питної води обмежений. Різноманітні дослідження та польові випробування незмінно підтвердили ефективність SODIS у покращенні якості води та зниженні частоти захворювань, що передаються через воду. Впровадження SODIS у різних громадах призвело до значного зниження мікробного забруднення та помітного покращення

результатів для здоров'я.

Таблиця 1ю2

Види мікроорганізмів, що переносяться водою, які інактивуються SODIS [18]

Bacteria	Viruses
<i>Campylobacter jejuni</i>	Bacteriophage f2
<i>Enterococcus sp.</i>	Poliovirus
<i>Enteropathogenic Escherichia coli</i>	Rotavirus
<i>Mycobacterium avium</i>	Norovirus
<i>Mycobacterium intracellulare</i>	Fungi
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Fusarium sp.</i>
<i>Salmonella typhi</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Salmonella typhimurium</i>	Helminth
<i>Shigella dysenteriae Type I</i>	<i>Ascaris sp. (ova)</i>
<i>Shigella flexneri</i>	Protozoa
<i>Streptococcus faecalis</i>	<i>Acanthamoeba polyphaga (cyst)</i>
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<i>Cryptosporidium parvum (oocyst)</i>
<i>Vibrio cholerae</i>	<i>Entamoeba sp. (cysts)</i>
<i>Yersinia enterocolitica</i>	<i>Giardia sp (cysts)</i>

Рандомізовані дослідження в кенійській громаді масаїв

Піонерське дослідження, проведене в кенійській громаді масаїв, продемонструвало значний вплив SODIS на дезінфекцію води та результати для здоров'я [8-10]. У першому [8] дослідженні діти, які вживали воду після впливу сонячного світла, мали значно нижчий ризик епізодів діареї порівняно з контрольною групою. Подальше дослідження [9], спеціально націлене на дітей молодше 6 років, показало стійке зниження ризику діарейних захворювань на 16,0% внаслідок застосування SODIS.

Нарешті, під час спалаху холери діти молодше 6 років у домогосподарствах, де використовували сонячну дезінфекцію, мали значно нижчу захворюваність на холеру порівняно з контрольною групою [10]. Хоча детальна інформація про якість води в контрольних групах недоступна, результати переконливо вказують на те, що SODIS відіграв вирішальну роль у зниженні рівня захворювань у громаді.

Історії успіху в Болівії, Пакистані, Узбекистані, Непалі та Індії

SODIS показав надзвичайний успіх в усьому світі, продемонструвавши свою ефективність у зменшенні діареї та покращенні здоров'я населення. Ці історії успіху, задокументовані Meierhofer [47] і Meierhofer & Landolt [48], надають переконливі докази позитивного впливу SODIS. Наприклад, у Болівії SODIS зменшив захворюваність на діарею більш ніж на 35% серед понад 200 дітей віком до 5 років. Подібним чином в Узбекистані спостерігалось значне зниження на 53% випадків діареї серед дітей віком до 5 років. Ці приклади підкреслюють трансформаційну силу SODIS у сприянні добробуту дітей і забезпеченні для них здоровішого майбутнього. У Пакистанських провінціях Ражао і Чиніот рівень діареї зменшився з 26 до 13% і з 39 до 19% відповідно завдяки SODIS. У Непалі та Ассамі (Індія) SODIS довів ефективність у зниженні рівня діареї для понад 970 000 користувачів і запобіг приблизно 2,4 мільйонам випадків діареї щорічно в районах реалізації проекту. Широке впровадження цього доступного та стійкого рішення позитивно вплинуло на життя багатьох людей.

Ці висновки підтверджуються кількома іншими успішними контрольованими рандомізованими дослідженнями в типових екологічних і культурних умовах у різних країнах, включаючи Кенію, Південну Африку, Камерун, Індію та Камбоджу (табл. 13). Як видно з табл. 1.3,

SODIS зменшив діарейні захворювання на 36–75% у цих країнах. Хлорування показало майже подібні результати зменшення діареї, переважно в діапазоні 30–40 % [49, 50]. Ефективність кип'ятіння у зменшенні діареї при застосуванні в домогосподарствах була погано задокументована, незважаючи на переконливі докази того, що воно може повністю знищити всі патогени в питній воді. Тим не менш, згідно зі звітом ВООЗ за 2014 рік, ефективна побутова очистка води (кип'ятіння або фільтрація та безпечне зберігання) показала найбільше зниження захворювань на 45% [51].

Таблиця 1.3

Зниження частоти діарейних захворювань за допомогою SODIS у контрольованих дослідженнях

Локація	Зменшення діарейних захворювань (%)	Посилання
Dabat district, northwest Ethiopia	40	52
Nakuru, Kenya	44	53
South Africa	36	54
Slum areas of Yaoundé, Cameroon	42.5	39
Urban slum in Vellore, Tamil Nadu, India	40	55
Rural Cambodia	50	56
Sikkim, India	75,8	57

1.7 Методи оптимізації біоцидної ефективності сонячної дезінфекції питної води

Ефективність сонячної дезінфекції (SODIS) залежить від ряду параметрів, включаючи тип патогенного мікроорганізму, інтенсивність опромінення, матеріал і розмір пляшок, місце і положення пляшки під час опромінення, каламутність і розчинену органічну речовину, вміст кисню, температуру води і повторний ріст збудників після опромінення. Кожен з них так чи інакше впливає на видалення збудника. Детальний розгляд кожного з цих факторів обговорюється в посібнику SODIS [17].

Цілком очевидно, що для мінімізації цих факторів і підвищення, таким чином, ефективності SODIS розроблено певні технологічні прийоми, які потребують відповідної гігієнічної характеристики.

Щоб усунути деякі обмеження традиційного методу SODIS, було вивчено деякі інноваційні стратегії, спрямовані на покращення процесу дезінфекції та максимізацію переваг SODIS. Вони включають такі підходи, як фарбування дна пластикових пляшок у чорний колір для посилення термічної дезінфекції [2], використання сонячних концентраторів/рефлекторів для посилення радіаційного опромінення та включення хімічних добавок, таких як лимонна кислота або рибофлавін, які можуть активуватися сонячним світлом [58, 59]. Відомо, що такі хімічні добавки, як сполуки на основі цитрусових [60] і рибофлавін [61], покращують сонячну дезінфекцію. Наприклад, у дослідженні Harding & Schwab [60] сік/м'якоть лайма знизили рівень *E. coli* протягом короткого періоду часу – 30 хвилин. Heaselgrave & Kilvington [61] використовували рибофлавін (вітамін B2), який у поєднанні з УФ-А випромінюванням є потенційним засобом лікування очних бактеріальних і грибкових патогенів. Результати демонструють, що включення рибофлавіну в SODIS (SODIS-R) значно покращило інактивацію мікроорганізмів

порівняно з SODIS окремо. Додавання рибофлавіну скоротило час, необхідний для повної інактивації, що дозволило SODIS-R досягти швидшого та ефективнішого усунення мікроорганізмів, ніж SODIS окремо. Однак на високостійкі цисти *A. polyphaga* та спори *Bacillus subtilis* SODIS та SODIS-R не впливали при опроміненні 150 Вт/м^{-2} .

Крім того, дослідження Rodríguez-Chueca et al. [62] показує доцільність посилення сонячної дезінфекції (SODIS) шляхом включення хімічних добавок, таких як пероксимоносульфат (PMS) і пероксидисульфат (PDS), для генерації сульфатних і гідроксильних радикалів різними шляхами активації. Дослідження вивчало ефективність використання різних промоторів, включаючи опромінення сонячним світлом, помірне тепло ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) і мікромолярні кількості Fe^{2+} як факторів активації. Результати показали, що PMS має вищу ефективність у порівнянні з PDS у видаленні *E. coli* при нижчих концентраціях і коротшому часі реакції для повної інактивації бактерій. Коли всі промотори були об'єднані (окислювач/ Fe^{2+} /сонячне світло/ $40 \text{ }^\circ\text{C}$), повна інактивація бактерій була досягнута протягом 30 хвилин за допомогою PMS, тоді як це зайняло вдвічі більше часу з PDS. Крім того, додавання гідроксильних радикалів разом із PMS ще більше покращує процес дезінфекції, досягаючи повного видалення бактерій лише за 20 хвилин. Крім того, комбіновані процеси були ефективними для усунення забруднюючих речовин, що викликають занепокоєння, таких як ліки та пестициди. Також були зроблені зусилля для концентрації сонячного випромінювання всередині пляшок SODIS за допомогою сонячних дзеркал. Наприклад, ефективність інактивації *E. coli* була значно покращена в пляшках, покритих алюмінієвою фольгою, у дослідженні Kehoe et al. [63]. Бактеріальні популяції у пляшках із фольгою показали

середню константу інактивації у 1,85 раза вищу, ніж ті, що не мали фольги, що вказує на більш швидку інактивацію. За даними McGuigan et al. [58], було досліджено декілька конструкцій проточних реакторів для покращення сонячної дезінфекції. Деякі конструкції зосереджені на збільшенні оптичної інактивації за рахунок використання сонячних колекторів і відбивачів, тоді як інші спрямовані на посилення термічної інактивації шляхом включення чорних пластин або фотокаталізатора TiO_2 .

Інтеграція SODIS з більш просунутими підходами, такими як гетерогенний фотокаталіз і сонячні фототермічні системи дезінфекції, є перспективною для усунення обмежень традиційних методів SODIS. Вважається, що ці методи є більш ефективними, і повідомляється, що їх інтеграція з SODIS дає кращі результати. Наприклад, згідно з Cowie et al. [59] високоефективний фотокаталізатор здатний покращити SODIS набагато більшою мірою порівняно з іншими підходами до покращення. Однак їх вартість є надзвичайно високою, щоб розглядати їх як частину системи SODIS для використання в країнах, що розвиваються, де головною проблемою широких верств населення є бідність [58]. Інші доступні методи підвищення ефективності стандартної процедури включають розміщення наповнених пластикових пляшок на поверхнях, що відбивають сонячне світло, таких як алюмінієві або гофровані листи, щоб збільшити кількість сонячного світла, яке поглинається пляшкою; інтенсивне струшування пляшки, заповненої на дві третини, протягом 30 сек перед доповненням і герметизацією, щоб підвищити початкові рівні розчиненого кисню для процесів окисної інактивації, спричинених сонцем; фільтрація води перед заповненням [58].

1.7.1 Фотокаталіз діоксиду титану

Фотокаталіз став багатообіцяючим методом очищення води, мінімізуючи обмеження традиційних підходів дезінфекції SODIS. Це передбачає використання енергії світла для полегшення хімічної реакції між фотокаталізатором і забрудненою водою. Зазвичай як фотокаталізатор використовується напівпровідниковий матеріал, наприклад діоксид титану (TiO_2). Під впливом світла TiO_2 генерує активні форми кисню (АФК), які можуть інактивувати мікроорганізми. Цей фотокаталітичний процес продемонстрував надзвичайну ефективність, стабільність, доступність і безпеку. TiO_2 є широко вивченим фотокаталізатором для обробки води, зокрема для інактивації патогенів [64-67]. Коли TiO_2 піддається впливу світлової енергії, він генерує негативні (e^-) і позитивні (h^+) пари. Вони беруть участь в окисно-відновних реакціях, що призводить до виробництва АФК [68]. Ці АФК мають потужний окислювальний потенціал, що дозволяє їм проникати через клітинні стінки мікроорганізмів і порушувати їх клітинні структури [58, 69]. Атака на клітинну мембрану вивільняє внутрішньоклітинні органічні речовини, які потім окислюються АФК, викликаючи подальше пошкодження життєво важливих компонентів і процесів мікроорганізму [68]. Це в кінцевому підсумку призводить до інактивації мікроорганізму. Фотокаталітичний механізм TiO_2 за участю АФК був ретельно вивчений [70-72] і базується на унікальних електронних характеристиках TiO_2 як напівпровідника [71]. При достатній енергії фотонів ($h\nu$) утворюються пари e^- і h^+ , ініціюючи серію відновних і окисних реакцій на поверхні TiO_2 . Міжфазові окисно-відновні реакції між (e^-) і (h^+) служать основними реакціями, що лежать в основі фотокаталітичного процесу [66]. На рис. 1.2 показано утворення (e^-)(h^+) пар, коли частинки TiO_2 опромінюються достатньою енергією фотонів.

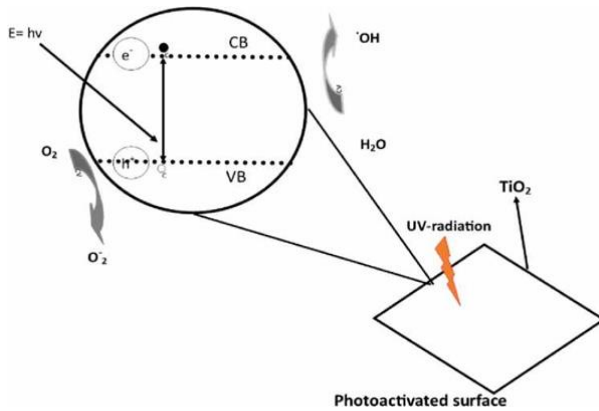


Рис. 1.2 Ілюстрація того, як $(e^-)(h^+)$ пари утворюються в частинці напівпровідника TiO_2 , коли вона піддається впливу світла в присутності забруднювача води.

Дослідження показали, що введення TiO_2 в SODIS значно підвищує його ефективність порівняно з традиційним SODIS. Duffy et al. [73] продемонстрували, що використання гнучких пластикових вставок, покритих порошком TiO_2 , у реакторах SODIS із ПЕТ пластику призвело до покращення ефективності на 25% у порівнянні зі стандартними реакторами SODIS щодо інактивації *E. coli* K12. В іншому дослідженні обладнані TiO_2 реактори SODIS досягли швидшої інактивації мікроорганізмів порівняно зі стандартним SODIS, навіть під час часткової хмарності [74].

Наявність TiO_2 в обробці SODIS призвела до швидшої та ефективнішої дезінфекції, досягаючи невиявлених рівнів коліформних бактерій за короткий час впливу. У дослідженні, проведеному Gelover et al. [75], було встановлено, що для ефективної дезінфекції необхідна мінімальна середня радіація 800 Вт/м^2 , а фотокаталіз TiO_2 запобігає повторному росту бактерій, що спостерігається при стандартній обробці SODIS. Фотокаталітичні

властивості TiO_2 сприяли незворотному пошкодженню бактеріальних клітин, навіть стійких до УФ-променів мікроорганізмів, запобігаючи повторному росту після дезінфекції.

1.7.2 Сонячна фототермічна дезінфекція з використанням наноматеріалів

Сонячні фототермічні системи дезінфекції використовують сонячну енергію для генерування тепла, що має вирішальне значення для знищення патогенів. Плазмонні наночастинки на основі благородних металів, такі як золото, срібло та платина, широко вивчалися на предмет їх фототермічних властивостей. Однак їх практичне використання обмежене через високу вартість і потенційну токсичність [76]. Щоб подолати ці проблеми, дослідники зосередилися на розробці альтернативних і економічно ефективних фототермічних каталізаторів з використанням наночастинок на основі вуглецю та фосфору, отриманих із доступних ресурсів. Включення матеріалів, що збирають світло, таких як вуглецеві нанотрубки (ВНТ) або металеві наночастинки, у фототермічні системи дезінфекції покращує поглинання тепла та температуру води, що призводить до інактивації патогенів [77]. Сонячна фототермічна дезінфекція поєднує теплові ефекти з іншими механізмами інактивації патогенів шляхом порушення клітинних процесів, пошкодження клітинних структур, денатурації білків і руйнування клітинних мембран. Дослідження показали, що сонячне випромінювання підвищує температуру води, прискорюючи інактивацію бактерій. Удосконалені системи SODIS з фототермічними перетворювальними матеріалами досягають ще вищих температур. Синергія між сонячним випромінюванням і фотоіндукованим теплом призводить до

накопичення АФК, що ще більше посилює інактивацію бактерій [78].

Дослідження Hong та ін. [78] з використанням фототермічного плівкового реактора, який ефективно передавав тепло воді та швидко нагрівав її до температури вище 45 °С, показало значну інактивацію бактерій протягом лише 20 хвилин. Накопичені АФК зіграли вирішальну роль у руйнуванні бактеріальних клітинних мембран і РНК, що зрештою призвело до загибелі бактеріальних клітин. Транскриптомний аналіз виявив зміни в експресії генів під час сонячної фототермічної дезінфекції, причому специфічні гени демонстрували підвищену активність під впливом тепла та фототермічного стресу. Наприклад, ген *SafA* відіграє певну роль в інгібуванні накопичення АФК та окисного стресу. Сонячна фототермічна дезінфекція також вплинула на метаболізм, шляхи, пов'язані з рибосомами, і синтез нуклеїнових кислот, сприяючи інактивації бактерій.

Досліджено наноматеріали, здатні перетворювати сонячну енергію на тепло для прямої інактивації бактерій і вірусів [79]. Щоб полегшити практичну реалізацію, автори розробили метод іммобілізації цих світлопоглинаючих наноматеріалів на плівках, створюючи функціональні пристрої для очищення води. Вони продемонстрували, що ці спеціально розроблені плівки під впливом імітованого сонячного світла володіють здатністю термічно деактивувати бактерії та віруси. Ефективність підходу була підтверджена шляхом успішної інактивації сурогатних мікроорганізмів, включаючи *E. coli* K-12 та бактеріофаги MS2 і PR772. У дослідженні [79] повідомлено, що використання світлозбираючих наночастинок у формі фототермічних плівок дозволяє досягти функціональних температур дезінфекції за допомогою неконцентрованого сонячного світла. Плівки, що містять наночастинки, інактивували патогени навіть при більшій швидкості потоку.

Моделювання показало, що компактний реактор (45 см × 45 см) може виробляти 8 л безпечної води на день при 8 годинах впливу сонячного світла, що підкреслює можливість масштабування для потреб громади.

1.8 Висновки та перспективи

Ефективність SODIS щодо інактивації кишкових патогенів, покращення мікробної якості води та зниження захворюваності на діарейні захворювання продемонстрована різними лабораторними роботами та польовими випробуваннями. Використовуючи головним чином доступні місцеві ресурси, SODIS вдалося знизити захворюваність на діарейні захворювання на понад 75% у деяких країнах, що розвиваються.

Необхідно провести комплексні дослідження для оцінки продуктивності та обмежень інтегрованої системи за різних умов навколишнього середовища та джерел води. Створення практичних рекомендацій для користувачів має вирішальне значення для забезпечення оптимальної роботи та надійних результатів дезінфекції. Співпраця між дослідниками, інженерами та політиками є життєво важливою для збору даних, обміну знаннями та розробки стандартизованих протоколів для реалізації комплексного підходу. Крім того, важливе значення має підвищення обізнаності громадськості та впровадження освітницьких програм. Громади повинні бути проінформовані про переваги, обмеження та правильне використання технології. Навчальні програми та освітні матеріали мають бути надані для розширення можливостей окремих осіб і громад для ефективного прийняття та використання SODIS.

Синергетичний біоцидний ефект SODIS як наслідок спільного впливу ультрафіолетового світла та підвищення температури води забезпечує інактивацію 99,9% багатьох

кишкових мікроорганізмів. Аналіз контрольованих досліджень показав зниження частоти діарейних захворювань за допомогою SODIS у діапазоні від 36 до 75,8 %. Певні патогени, наприклад цисти, можуть бути менш сприйнятливими до сонячної дезінфекції, вимагаючи альтернативних підходів або вищих доз УФ-опромінення для ефективної інактивації. Слід вирішити питання подовження часу впливу, повторного росту патогену, стійкості під час застосування SODIS, використання недорогих і стійких матеріалів. Це може включати дослідження альтернативних матеріалів або модифікацію існуючих для підвищення доступності цієї технології.

Аналіз кількох інноваційних підходів для підвищення ефективності SODIS, зокрема фотокаталізу TiO_2 і сонячної фототермічної дезінфекції за допомогою наноматеріалів, показав багатообіцяючі результати щодо покращення ефективності інактивації та запобігання повторному росту патогенів. Це свідчить про необхідність розробки недорогих і стійких матеріалів як більш доступних для спільнот з обмеженими ресурсами.

Література

1. WHO, UNICEF, World Bank. State of the World's Drinking Water. World Health Organization. 2022 Available from: <https://apps.who.int/iris/rest/bitstreams/1474551/retrieve>.
2. Gwenzi W., Chaukura N., Noubactep C., Mukome F. N. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 197. P. 732-749. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.087>.

3. WHO and UNICEF. Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000–2020: Five Years Into the SDGs. 2021. Available from: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345081/9789240030848-eng.pdf?sequence¼1>.
4. REAL-Water. Technological Innovations for Rural Water Supply in Low-Resource Settings. 2022 Available from: https://www.globalwaters.org/sites/default/files/4dec_technological_innovations.pdf.
5. Yefanova S. L. N., Ouédraogo J. C. W., Ouédraogo B., Bonzi-Coulibaly Y. L. The Use of plants for drinking water disinfection: traditional knowledge, scientific validation, current challenges and prospects for the future. *From Traditional to Modern African Water Management*. 2022. P. 115–133. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09663-1_9.
6. Clasen T. Scaling up Household Water Treatment among low-Income Populations. World Health Organization, Geneva. 2009. Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/70049/WHO_HSE_WSH_09.02_eng.pdf
7. Clasen T. F. et al. Interventions to improve water quality for preventing diarrhoea. *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2015. V.10. CD004794. <https://www.cochranelibrary.com/cdsr/doi/10.1002/14651858.CD004794.pub3/full>.
8. Conroy R. M. et al. Solar disinfection of drinking water and diarrhoea in Maasai children: a controlled field trial. *The Lancet*. 1996. V. 348 (9043), P. 1695-1697. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(96\)02309-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(96)02309-4).
9. Conroy R. M. et al. Solar disinfection of water reduces diarrhoeal disease: an update. *Archives of Disease in Childhood*. 1999. V. 81 (4). P. 337-338.

- <https://doi.org/10.1136/adc.814.337>.
10. Conroy R. M. et al. Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age. *Archives of Disease in Childhood*. 2001. V. 85 (4). P. 293-295. <https://doi.org/10.1136/adc.854.293>.
 11. Phiri D. B., Bavumiragira J. P., Yin H. Efficacy of solar water disinfection treatment system in improving rural and peri-urban household drinking water quality and reducing waterborne diarrhoeal diseases. *AQUA - Water Infrastructure, Ecosystems and Society*. 2023. V. 72 (7). P. 1288–1308. <https://doi.org/10.2166/aqua.2023.086>
 12. Rainey R. C., Harding A. K. Acceptability of solar disinfection of drinking water treatment in Kathmandu Valley, Nepal. *International Journal of Environmental Health Research*. 2005. V. 15 (5), P. 361-372. <https://doi.org/10.1080/09603120500289168>.
 13. Meierhofer R. Establishing solar water disinfection as a water treatment method at household level. *Madagascar Conservation & Development*. 2006. V. 1 (1). <https://doi.org/10.4314/mcd.v1i1.44036>.
 14. Meierhofer R., Landolt G. Factors supporting the sustained use of solar water disinfection - experiences from a global promotion and dissemination programme. *Desalination*. 2009. V. 248 (1-3). P. 144-151. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.050>.
 15. Ballesteros M., Brindley C., Sanchez-Perez J. A., Fernandez-Ibanez P. Worldwide research trends on solar-driven water disinfection. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021. V. 18 (17). 9396. <https://doi.org/10.3390/ijerph18179396>.
 16. McGuigan K. G. et al. (SODIS): a review from bench-top to roof-top. Solar water disinfection. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 235. P. 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.053>.

17. Luzi S., Tobler M., Suter F., Meierhofer R. SODIS Manual: Guidance on Solar Water Disinfection. SANDEC, Department of Sanitation, Water and Solid Waste for Development, Eawag, Switzerland. 2016 Available from: https://www.sodis.ch/methode/anwendung/ausbildungsmaterial/dokumente_material/sodismanual_2016_lr.pdf
18. Borde P., Elmusharaf K., McGuigan K. G., Keogh M. B. Community challenges when using large plastic bottles for solar energy disinfection of water (SODIS). *BMC Public Health*. 2016. V. 16 (1). P. 1-8. <https://doi.org/0.1186/s12889-016-3535-6>.
19. Berney M., Weilenmann H. U., Simonetti A., Egli T. Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio cholerae*. *Journal of Applied Microbiology*. 2006. V. 101 (4). P. 828-836. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.02983.x>.
20. World Health Organization Combating Waterborne Disease at the Household Level. World Health Organization. 2007. Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43621/9789241595223_eng.pdf?sequence=41&isAllowed=y.
21. McGuigan M. et al. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *Journal of Applied Microbiology*. 1998. V. 84 (6). P. 1138-1148. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1998.00455.x>.
22. Joyce T., McGuigan K., Elmore-Meegan M., Conroy R. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Applied and Environmental Microbiology*. 1996. V. 62 (2). P. 399-402. <https://doi.org/10.1128/aem.62.2.399-402.1996>.

23. Den Besten H. M., Wells-Bennik M. H., Zwietering M. H. Natural diversity in heat resistance of bacteria and bacterial spores: impact on food safety and quality. *Annual Review of Food Science and Technology*. 2018. V. 9. P. 383-410. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030117-012808>.
24. Heaselgrave W. et al. Solar disinfection of poliovirus and *Acanthamoeba polyphaga* cysts in water - a laboratory study using simulated sunlight. *Letters in Applied Microbiology*. 2006. V. 43 (2). P. 125-130. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2006.01940.x>.
25. Harding A. S., Schwab K. J. Using limes and synthetic psoralens to enhance solar disinfection of water (SODIS): a laboratory evaluation with norovirus, *Escherichia coli*, and MS2. *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*. 2012. V. 86 (4). 566. <https://doi.org/10.4269/ajtmh.2012.11-0370>.
26. Parsa S. M., Momeni S., Hemmat A., Afrand M. Effectiveness of solar water disinfection in the era of COVID-19 (SARS-CoV-2) pandemic for contaminated water/wastewater treatment considering UV effect and temperature. *Journal of Water Process Engineering* 2021. V. 43. 102224. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102224>.
27. Deng Y. Making waves: principles for the design of sustainable household water treatment. *Water Research*. 2021. V. 198. 117151. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117151>.
28. Garcia-Gil A., Garcia-Munoz R. A., McGuigan K. G., Marugan J. Solar water disinfection to produce safe drinking water: a review of parameters, enhancements, and modelling approaches to make SODIS faster and safer. *Molecules*. 2021. V. 26 (11). 3431. <https://doi.org/10.3390/molecules26113431>.

29. Morse T. et al. A transdisciplinary methodology for introducing solar water disinfection to rural communities in Malawi - formative research findings. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2020. V. 16 (6). P. 871-884. <https://doi.org/10.1002/ieam.4249>.
30. Rai B., Pal R., Kar S., Tsering D. C. Solar disinfection improves drinking water quality to prevent diarrhea in under-five children in Sikkim, India. *Journal of Global Infectious Diseases*. 2010. V. 2 (3). 221. <https://doi.org/10.4103/0974-777X.68532>.
31. Garcia-Gil A. et al. Solar water disinfection in large-volume containers: from the laboratory to the field. A case study in Tigray, Ethiopia. *Scientific Reports*. 2022. V. 12 (1). P. 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23709-5>.
32. Polo-Lopez M. I. et al. Microbiological evaluation of 5 L-and 20 L-transparent polypropylene buckets for solar water disinfection (SODIS). *Molecules*. 2019. V. 24 (11), 2193. <https://doi.org/10.3390/molecules24112193>.
33. WHO. Ultraviolet Radiation. World Health Organization Geneva. Available from: https://www.who.int/health-topics/ultraviolet-radiation#tab¼tab_1. 1994.
34. Moreno-SanSegundo J. et al. SODIS potential: a novel parameter to assess the suitability of solar water disinfection worldwide. *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 419. 129889. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129889>.
35. Garcia-Gil A., Garcia-Munoz R. A., McGuigan K. G., Marugan J. Solar water disinfection to produce safe drinking water: a review of parameters, enhancements, and modelling approaches to make SODIS faster and safer. *Molecules*. 2021. V. 26 (11). 3431. <https://doi.org/10.3390/molecules26113431>
36. World Health Organization. Technical Brief. Boil, Water

- (WHO/FWC/WSH/15.02). 2015. Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/155821/WHO_FWC_WSH_15.02_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=4y.
37. Meierhofer R., Wegelin M. Solar Water Disinfection: A Guide for the Application of SODIS (Vol. 06/02). Water and Sanitation in Developing Countries (SANDEC). 2002. Available from: <https://www.ircwash.org/sites/default/files/Meierhofer-2002-Solar.pdf>
 38. Sommer B. et al. SODIS - an emerging water treatment process. AQUA(OXFORD). 1997. V. 46(3). P. 127-137. Available from: https://www.researchgate.net/profile/Yezid-Solarte-/publication/235803199_SODIS-An_emerging_water_treatment_process/links/543d17ba0cf24ef33b766ddc/SODIS-An-emerging-water-treatment-process.pdf.
 39. Graf J. et al. Health gains from solar water disinfection (SODIS): evaluation of a water quality intervention in Yaounde, Cameroon. *Journal of Water and Health*. 2010. V. 8 (4). P. 779-796. <https://doi.org/10.2166/wh.2010.003>.
 40. Castro-Alferez M., Polo-Lopez M. I., Marugan J. & Fernandez-Ibanez P. Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection. *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 316. P. 111-120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.026>.
 41. Mtapuri-Zinyowera S. et al. Impact of solar radiation in disinfecting drinking water contaminated with *Giardia duodenalis* and *Entamoeba histolytica/dispar* at a point-of-use water treatment. *Journal of Applied Microbiology*. 2009. V. 106 (3). P. 847-852. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2008.04054.x>.
 42. Huang G. et al. Probing the intracellular organic matters

- released from the photocatalytic inactivation of bacteria using fractionation procedure and excitation-emission-matrix fluorescence. *Water Research*. 2017. V. 110. P. 270-280. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.032>.
43. McGuigan K. et al. Batch solar disinfection inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water. *Journal of Applied Microbiology*. 2006. V. 101 (2). P. 453-463. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.02935.x>.
 44. Joyce T., McGuigan K., Elmore-Meegan M., Conroy R. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Applied and Environmental Microbiology*. 1996. V. 62 (2). P. 399-402. <https://doi.org/10.1128/aem.62.2.399-402.1996>.
 45. Dessie A. et al. Solar disinfection: an approach for low-cost household water treatment technology in Southwestern Ethiopia. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014. V. 12. P. 1-6. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-25>.
 46. McGuigan K. G. et al. (SODIS): a review from bench-top to roof-top. Solar water disinfection. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 235. P. 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.053>.
 47. Meierhofer R. Establishing solar water disinfection as a water treatment method at household level. *Madagascar Conservation & Development*. 2006. V. 1 (1). <https://doi.org/10.4314/mcd.v1i1.44036>.
 48. Meierhofer R., Landolt G. Factors supporting the sustained use of solar water disinfection - experiences from a global promotion and dissemination programme. *Desalination*. 2009. V. 248 (1-3). P. 144-151. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.050>.
 49. Pickering A. J. et al. Effect of in-line drinking water chlorination at the point of collection on child diarrhoea

- in urban Bangladesh: a double-blind, cluster-randomised controlled trial. *The Lancet Global Health*. 2019. V. 7 (9). e1247-e1256. [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(19\)30315-8](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(19)30315-8).
50. Solomon E. T., Robele S., Kloos H., Mengistie B. Effect of household water treatment with chlorine on diarrhea among children under the age of five years in rural areas of Dire Dawa, eastern Ethiopia: a cluster randomized controlled trial. *Infectious Diseases of Poverty*. 2020. V. 9. P. 1-13. <https://doi.org/10.1186/s40249-020-00680-9>.
 51. World Health Organization. Preventing Diarrhoea Through Better Water, Sanitation and Hygiene: Exposures and Impacts in Low- and Middle-Income Countries. World Health Organization, Geneva. 2014.
 52. Bitew B. D. et al. The effect of SODIS water treatment intervention at the household level in reducing diarrheal incidence among children under 5 years of age: a cluster randomized controlled trial in Dabat district, northwest Ethiopia. *Trials*. 2018. V. 19 (1). P. 1-15. <https://doi.org/10.1186/s13063-018-2797-y>.
 53. Du Preez M. et al. Randomized intervention study of solar disinfection of drinking water in the prevention of dysentery in Kenyan children aged under 5 years. *Environmental Science & Technology*. 2011. V. 45 (21). P. 9315-9323. <https://doi.org/10.1021/es2018835>.
 54. Du Preez M., McGuigan K. G., Conroy R. M. Solar disinfection of drinking water in the prevention of dysentery in South African children aged under 5 years: the role of participant motivation. *Environmental Science & Technology*. 2010. V. 44 (22). P. 8744-8749. <https://doi.org/10.1021/es103328j>.
 55. Rose A. et al. Solar disinfection of water for diarrhoeal prevention in southern India. *Archives of Disease in Childhood*. 2006. V. 91 (2). P. 139-141.

- <https://doi.org/10.1136/adc.2005.077867>.
56. McGuigan K. G., Samaiyar P., du Preez M., Conroy R. M. High compliance randomized controlled field trial of solar disinfection of drinking water and its impact on childhood diarrhea in rural Cambodia. *Environmental Science & Technology*. 2011. V. 45 (18). 7862-7867. <https://doi.org/doi.org/10.1021/es201313x>.
 57. Rai B., Pal R., Kar S., Tsering D. C. Solar disinfection improves drinking water quality to prevent diarrhea in under-five children in Sikkim, India. *Journal of Global Infectious Diseases*. 2010. V. 2 (3). 221. <https://doi.org/10.4103/0974-777X.68532>.
 58. McGuigan K. G. et al. Solar water disinfection (SODIS): a review from bench-top to roof-top. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 235. P. 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.053>.
 59. Cowie B. E., Porley V., Robertson N. Solar disinfection (SODIS) provides a much underexploited opportunity for researchers in photocatalytic water treatment (PWT). *ACS Catalysis*. 2020. V. 10 (20). P. 11779-11782. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03325>.
 60. Harding A. S., Schwab K. J. Using limes and synthetic psoralens to enhance solar disinfection of water (SODIS): a laboratory evaluation with norovirus, Escherichia coli, and MS2. *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*. 2012. V. 86 (4). 566. <https://doi.org/10.4269/ajtmh.2012.11-0370>.
 61. Heaselgrave W., Kilvington S. Antimicrobial activity of simulated solar disinfection against bacterial, fungal, and protozoan pathogens and its enhancement by riboflavin. *Applied and Environmental Microbiology*. 2010. V. 76 (17). P. 6010-6012
 62. Rodriguez-Chueca J. et al. Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging

- concern by Fe^{2+} -activated HSO_5^- -Vs. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 248. P. 62-72. <https://doi.org/10.1016/papcatb.2019.02.018>.
63. Kehoe S. et al. Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors. *Water Research*. 2001. V. 35 (4). P. 1061-1065. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00353-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00353-5).
64. Butterfield I., Christensen P., Curtis T., Gunlazuardi J. Water disinfection using an immobilised titanium dioxide film in a photochemical reactor with electric field enhancement. *Water Research*. 1997. V. 31 (3). P. 675-677. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00391-0).
65. Caballero L., Whitehead K., Allen N., Verran J. Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO_2 using fluorescent light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. V. 202 (2-3). P. 92-98. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>.
66. Bono N., Ponti F., Punta C., Candiani G. Effect of UV irradiation and TiO_2 -photocatalysis on airborne bacteria and viruses: an overview. *Materials*. 2021. V. 14 (5). 1075. <https://doi.org/10.3390/ma14051075>.
67. Guo Q., Zhou C., Ma Z., Yang X. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*. 2019. V. 31 (50). 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
68. Huang G. et al. Probing the intracellular organic matters released from the photocatalytic inactivation of bacteria using fractionation procedure and excitation-emission-matrix fluorescence. *Water Research*. 2017. V. 110. P. 270-280. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.032>.
69. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide:

- spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011. V. 90. P. 1847-1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>.
70. Malato S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009. V. 147 (1). P. 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
71. Chong M. N., Jin B., Chow C. W., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*. 2010. V. 44 (10). P. 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
72. Schneider J. et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014. V. 114 (19). P. 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
73. Duffy E. et al. A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Solar Energy*. 2004. V. 77 (5). P. 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.05.006>.
74. Lonnen J. et al. Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research*. 2005. V. 39 (5). P. 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.023>.
75. Gelover S., Gomez L. A., Reyes K., Leal M. T. A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. *Water Research*. 2006. V. 40 (17). P. 3274-3280. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.006>.
76. Tang Z. et al. Nanomaterial-enabled photothermalbased solar water disinfection processes: fundamentals, recent advances, and mechanisms. *Journal of Hazardous*

- Materials*. 2022. 129373.
<https://doi.org/10.1016/pjhazmat.2022.129373>.
77. Loeb S., Li C., Kim J.-H. Solar photothermal disinfection using broadband-light absorbing gold nanoparticles and carbon black. *Environmental Science & Technology*. 2018. V. 52 (1). P. 205-213. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04442>.
78. Hong Y. et al. Mechanisms of Escherichia coli inactivation during solar-driven photothermal disinfection. *Environmental Science: Nano*. 2022. V. 9 (3). P. 1000-1010. <https://doi.org/10.1039/d1en00999k>.
79. Loeb S. K. et al. Nanoparticle enhanced interfacial solar photothermal water disinfection demonstrated in 3-D printed flow-through reactors. *Environmental Science & Technology*. 2019. V. 53 (13). P. 7621-7631. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01142>.

РОЗДІЛ 2 СВІТОВІ ТЕНДЕНЦІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ СОНЯЧНОЇ ДЕЗИНФЕКЦІЇ ВОДИ

На думку авторів [1], у зв'язку з безліччю досліджень, які довели ефективність інактивації патогенів у воді сонячним світлом як єдиним дезінфектантом, сучасний стан у цій галузі має бути переглянутий. Метою їх роботи було визначення ключових тем досліджень, дослідницьких прогалин та основних проблем, які дозволяють налагодити майбутні напрямки роботи в даному напрямку. З цією метою автори провели широке бібліометричне дослідження, в якому зробили критичну та детальну оцінку наукової продукції про дезінфекцію води під дією сонячної радіації. Нарешті, ґрунтуючись на поглибленому обговоренні результатів, вони спробували відповісти на наступні дослідницькі запитання (RQ), які, на їх думку, можуть зацікавити дослідників у цій галузі:

- RQ1: Які світові тенденції наукових публікацій на тему сонячного знезараження води?
- RQ2: Які інституції та їхні мережі співпрацюють більш інтенсивно над цим питанням?
- RQ3: Які рецензовані журнали публікують найбільше публікацій на цю тему?
- RQ4: Як розвивалася галузь з плином часу і які її основні майбутні напрямки досліджень?

Дані, проаналізовані в даній роботі [1], були отримані в основному з баз даних Scopus і, меншою мірою, Web of Science (WoS). Обидві бібліографічні бази даних є основними джерелами інформації, що використовується в бібліометричних дослідженнях [2, 3] через велику кількість документів, які вони містять. Кількість рецензованих журналів, що індексуються в Scopus (41 462; SCImago Journal Rank, 2019) майже вдвічі перевищує рейтинг WOS

(24 717; Thomson Reuters, 2019). У даному випадку [1] для пошуку індексів впливу використовувався WOS, тоді як вичерпний пошук проводився в Scopus з використанням TITLE-ABS-KEY Solar and Disinfection в якості поля пошуку. Цей пошук виявив 1241 документ за період з 1977 по 2020 рік. Було розраховано частоту одночасних входжень, отримано 533 ключові слова, які повторювалися більше 10 разів. Слід звернути увагу, що атрибут входження вказує на кількість документів, у яких зустрічається ключове слово. При аналізі ключових слів вручну видалялися ті, які не мали відношення до теми цього дослідження. Кількісну обробку даних, позиціонування та візуалізацію відповідних одиниць аналізу на двовимірних картах проводили за допомогою програмного забезпечення VOSviewer (Centre for Science and Technology Studies, Leiden University, Leiden, The Netherlands) з використанням методу VOS (візуалізація подібностей), який будує матрицю подібності з матриці спільного входження, щоб дозволити виконати кластерний алгоритм для позиціонування та класифікації ключових слів, що відображаються. Це програмне забезпечення, яке широко використовується в бібліометричних дослідженнях, створює графіки для ключових слів або установ, представляючи їх за допомогою вузлів, які можуть бути з'єднані лініями, що позначають співпрацю між обома термінами двох вузлів [4].

Таким чином була отримана бібліометрична карта з 6 кластерів. Розмір кластера визначався кількістю ключових слів у кластері, частотою появи ключових слів та їх індексом подібності. У цьому типі карти ключові слова з кластерів, розташованих у центрі карти, сильно взаємопов'язані, на відміну від ключових слів із кластерів, розташованих далі. Нарешті була отримана карта колірної шкали з урахуванням частоти ключових слів за роком публікації протягом останнього десятиліття. В обох картах розмір мітки

пропорційній частоті появи ключового слова в документах. Слід зазначити, що, хоча всі репрезентативні терміни відображені, багато з 533 ключових слів, зазвичай підпорядкованих термінів, не служили для чіткої візуалізації.

2.1 Еволюція наукових публікацій

Процес пошуку включав 1241 документ від перших записів до 2020 року, що демонструє двошвидкісну еволюцію (рис. 2.1).

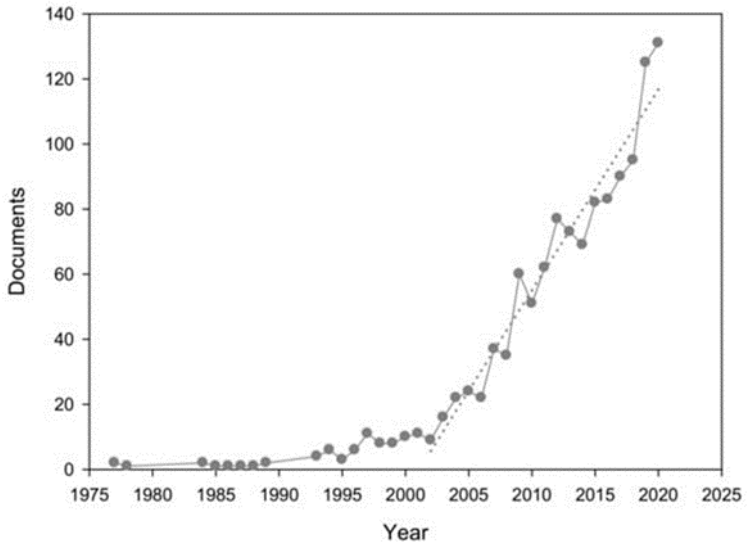


Рис. 2.1 Кількість документів у галузі досліджень сонячної дезінфекції з 1977 по 2020 рік.

Від першої публікації в 1977 році до 2002 року кількість публікацій у цій галузі була дуже малою, в середньому менше 5 документів на рік. Проте з 2002 по 2020

рік спостерігалось лінійне зростання, що свідчить про швидкий ріст актуальності цієї галузі досліджень із збільшенням кількості публікацій щороку (більш ніж у 10 разів), починаючи з лише 9 у 2002 році до 131 у 2020 році.

Більшість публікацій були статтями (77%), із яких лише приблизно 20% були опубліковані у відкритому доступі у останні 10 років.

2.2 Розповсюдження видань за походженням

Кількість публікацій на кожному континенті та в країнах свідчить про тісну співпрацю та взаємозв'язки за спільними публікаціями (рис. 2.2). Дослідники США мають найбільшу кількість публікацій 228 із різних установ. Зовсім інший сценарій спостерігається в Іспанії, яка займає друге місце за кількістю публікацій із 201 документом, де Центр енергетичних, екологічних і технологічних досліджень (CIEMAT)-Plataforma Solar з Альмерії зосереджує більшість публікацій. Далі на європейському рівні виділяється Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцарія). Китай також є третім у світі (разом зі Швейцарією) щодо сонячної дезінфекції із загалом 137 публікаціями, і, як і у США, його продукція поширена серед багатьох дослідницьких центрів та авторів. З точки зору кількості досліджень, які отримують фінансування, ця країна є найвищою в списку, але якщо враховувати всі дослідження, проведені на європейському континенті, а також дослідження, що фінансуються Європейським Союзом та досліджень з Іспанії та Швейцарії, Європа буде світовим лідером із фінансуванням загалом 128 публікацій. США також посідають високі позиції, профінансувавши загалом 29 публікацій.

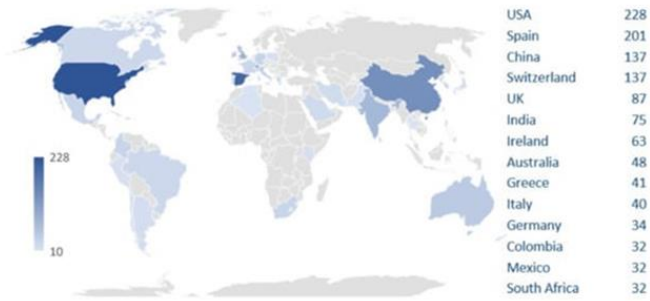


Рис. 2.2 Розподіл публікацій про сонячну дезінфекцію у країнах із понад 10 публікаціями (на базі Bing © GeoNames, Microsoft, Navinfo, TomTom, Wikipedia).

Журналами з найбільшою кількістю публікацій є *Applied Catalysis B: Environmental і Water Research* з 64 та 67 статтями відповідно (рис. 2.3). Обидва журнали еволюціонували, демонструючи позитивне зростання протягом останнього десятиліття, особливо у випадку *Applied Catalysis B: Environmental*, імпаکت-фактор якого значно зріс, потроївши його значення з 2011 по 2019 рік (наразі з IF 16,686). *Chemical Engineering Journal* посідає друге місце за показником IF у 2019 році (IF = 10,652) з дуже помітною кількістю документів (36) про сонячну дезінфекцію, за ним йдуть дослідження води (IF = 9,130) в *Environmental Science & Technology* (IF = 7,864) (рис. 3). Усі ці журнали знаходяться в першому квартилі категорій, включених до *Journal Citation Reports*, і мають великий вплив на наукове суспільство. Крім того, *Applied Catalysis B* і *Chemical Engineering Journal* знаходяться в першому децилі в категорії *Engineering Environmental* (1/53 і 2/53 відповідно), а *Water Research* і *Environmental Science & Technology* також позиціонуються в першому децилі в *Water Resources* (1/94) та категорії «Науки про навколишнє середовище» (15/265) відповідно. П'яте місце займає

сонячна енергетика, яка, хоча й має нижчий індекс впливу, змогла подвоїти своє значення в період 2011–2019 років, підкреслюючи зростаючу актуальність досліджень сонячних технологій.

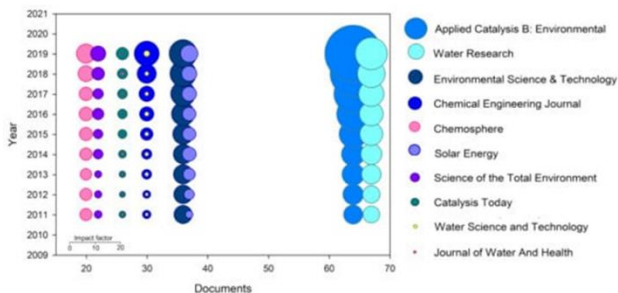


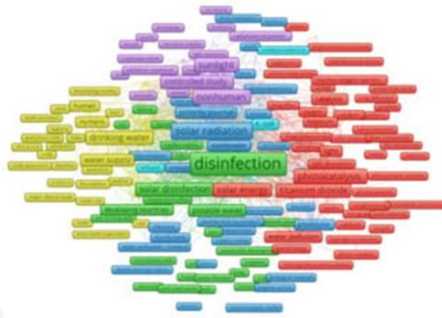
Рис. 2.3 Журнали з найбільшою кількістю статей про сонячну дезінфекцію та зміна індексу впливу за останні 10 років для журналів з найбільшою кількістю документів. Розмір кіл представляє імпакт-фактор відповідно до наведеної шкали.

2.3 Аналіз ключових слів

Результати пошуку оброблено для аналізу кількості публікацій за роками, їхнього розподілу за приналежністю та країною, найпродуктивніших установ, а також найрелевантніших журналів і авторів. Далі проаналізовано ключові слова, які використовуються в науковій літературі, щоб виявити тенденції досліджень і прогалини в цій галузі.

На рис. 2.4 представлена мережа, сформована основними ключовими словами з публікацій про сонячну дезінфекцію.

(a)



(b)

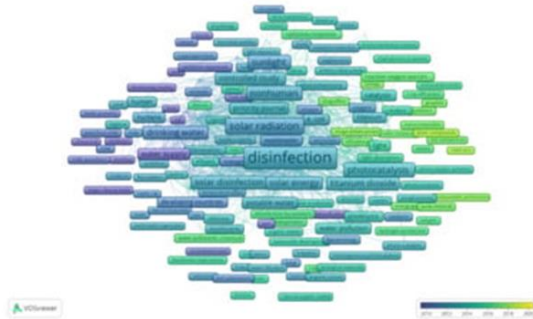


Рис. 2.4. Кластери ключових слів, які з'являються в статтях про сонячну дезінфекцію з частотою понад 10: (а) до 2020 року; (б) у період 2010–2020 рр., де кольорна шкала вказує на рік публікації, з кольорами в діапазоні від синього для найнижчого балу (2010) до зеленого (проміжні роки) і до жовтого для найвищого балу (2020). Хоча відображаються всі репрезентативні терміни, багато з 533 ключових слів приховано задля чіткої візуалізації.

Для обговорення цих результатів розглядалися лише ключові слова з рівномірністю понад 10, але для кращого

розуміння на рис. 2.4 показані лише ключові слова з більшою повторюваністю. Кожен вузол у формі прямокутника представляє ключове слово, і чим більший прямокутник, тим частіше ключове слово. На рис. 4a ключові слова класифіковані на шість кластерів за допомогою VOSviewer, і кожен кластер має різний колір, що відповідає зв'язкам, встановленим між ключовими словами (що характеризується частотою появи та індексом подібності). Вузли з'єднані лініями, які з'єднують терміни, що з'являються в одному творі; широкі лінії означають більш часте співіснування, ніж тонкі лінії. Що стосується розташування кластерів у мережі, то чим ближче вони один до одного, тим міцніший їхній зв'язок. Еволюція релевантності ключових слів за останнє десятиліття (2010–2020 рр.) зображена на рис. 4b, на якому ключові слова зіставлено за допомогою колірної шкали, яка призначає кожному вузлу оцінку (у цьому випадку оцінки відносяться до 2010–2020 років). Щоб інтерпретувати цю цифру, слід зазначити, що найчастіші терміни ближче до 2010 року позначені синім кольором (найнижчий бал), проміжні бали зеленим, а бали ближче до 2020 року нанесені на карту жовтим кольором.

Зелене скупчення. Це центральний кластер, найближчий до решти кластерів і другий за розміром (рис. 4a). Його утворюють загалом 137 ключових слів, включаючи дезінфекцію, сонячну дезінфекцію, очищення води, рекультивацію відходів води, переробку відходів води, питну воду, детоксикацію та подібні терміни, що зосереджуються на зрошенні (сільське господарство), культурі, соляризації ґрунту (дезінфекцію без стерилізації), в підземних і природних водах, організмах, таких як гриби, зокрема, *Fusarium solani* та *Lycopersicon esculentum*, *Bacillus subtilis*, нематоди; країни Індія, Іспанія, США. Цей набір ключових слів пов'язаний з однією з областей, що

представляє найбільший інтерес для сфери дезінфекції води для сільськогосподарських потреб, яка є найбільшим водоспоживаючим сектором (приблизно 70% від загальної кількості). Вода для сільськогосподарського використання дуже часто містить фітопатогени, тому зазвичай використовують фунгіциди та антагоністичні мікроорганізми, щоб уникнути цієї проблеми. Багато статей, які описують використання сонячної енергії для дезінфекції, показали хороші результати щодо інактивації фітопатогенів [5]. Навіть проста комбінація сонячного світла і H_2O_2 нещодавно розглядалася як стійкий варіант, порівняно з іншими сонячними методами, на передових муніципальних очисних спорудах (WWTP) для повторного використання в зрошенні сільськогосподарських культур [6]. Останні статті чітко демонструють поточні тенденції досліджень у цій галузі, включаючи дослідження мікробних ризиків, пов'язаних із практикою регенерації води у сільському господарстві [7], впровадження широкомасштабних безперервних сонячних обробок [8] та контроль нових патогенів, таких як антимікробна резистентність для зрошення та виробництва харчових продуктів [9].

Одним із обмежень дезінфекції є стійкість обробки після застосування, звідси важливість ключового слова реактивації (післяросту) бактерій, яке з'являється в цьому кластері. Насправді відомо, що в багатьох випадках мікроорганізми можуть реактивуватися або відновлюватися після фотоіндукованого пошкодження ДНК, а деякі мікроорганізми, що вижили, можуть навіть розмножуватися [10]. Так само, згідно з оглядом, проведеним Wang et al., (2021), дослідження повторного росту слід проводити, моделюючи фактичні умови, враховуючи такі фактори, як органічні та неорганічні речовини або умови освітлення/темряви, і застосовуючи кілька відповідних

методів виявлення та мікробного підрахунку.

Темно-блакитне скупчення. Як видно на рис. 4а, це поперечний кластер, і, подібно до зеленого кластера, його ключові слова розподілені в центрі карти та дуже близько до інших кластерів, але особливо змішані із зеленим і світло-блакитним кластерами, тому це не вважається окремою сферою дослідження. Він включає такі ключові слова, як сонячне випромінювання, фотохімія, хлорування тощо. Важливою сферою, яку слід враховувати в дослідженнях дезінфекції, є наявність побічних продуктів дезінфекції (DBP), отже, такі ключові слова, як хлорування або хлор.

Процеси сонячної дезінфекції набули особливого значення в цій галузі. Хоча відсутність залишкового ефекту дезінфекції є недоліком, ці процеси не створюють жодних шкідливих побічних продуктів і є екологічно чистими. Крім того, було широко продемонстровано, що ці процеси є ефективними для усунення DBP, створених іншими класичними процесами дезінфекції води [6]. Також добре відомо, що природні органічні речовини (NOM) знижують ефективність більшості окиснювальних процесів, хоча вони також можуть допомогти підтримувати залізо як каталізатор у розчині з нейтральним рН [12, 13]. Було також виявлено, що NOM надає перевагу SODIS за певних умов (ефекти фотосенсибілізації), але він також може конкурувати з мікроорганізмами за окислювальні радикали під час сонячної дезінфекції, що знижує її ефективність [14].

Повторне використання ключових слів вірус і вірусологія зосереджує увагу на цих особливих мікроорганізмах. Порівняно з бактеріальними патогенами віруси мають меншу дозу інфікування та вищий ризик захворювання, тому вони становлять серйозну загрозу здоров'ю. Крім того, у цій галузі доцільно використовувати сурогати (наприклад, бактеріофаги) патогенних вірусів, здатних викликати захворювання людини, для перевірки

процесів і механізмів фотокаталітичної інактивації вірусів [15]. Сучасні дослідження показують чітку тенденцію до контролю високостійких, нових патогенів, що передаються через воду, таких як нові людські віруси, і протимікробної резистентності — ARB і ARG у воді.

Ключове слово складні параболічні колектори (CPC) з'являється в цьому кластері, оскільки ці системи інтенсивно досліджувалися як модульний спосіб розширення процесу дезінфекції з високою ефективністю для збору сонячної радіації. Для обробки об'ємів, необхідних для реальних застосувань (кілька сотень літрів на день на домогосподарство, для питної води та кілька кубічних метрів на день, для зрошення), нові сонячні ставкові реактори, що працюють безперервно, є хорошим рішенням [8], незважаючи на нижчу ефективність оптики порівняно з CPC. Про це свідчить також наявне ключове слово pond, оскільки останніми роками ставки стали класом успішних і практичних реакторів, які явно дозволяють збільшити обсяг очищення SODIS.

В даний час сонячний фотокаталіз, фото-Фентон і сонячна дезінфекція роблять кроки в правильному напрямку, щоб отримати багатообіцяючі результати [8, 16, 17]. Крім того, нещодавно було доведено інтеграцію технологій на основі фотокаталітичних і фототермічних наноматеріалів для підвищення щоденної продуктивності SODIS [18]. Також використовувалися інші типи реакторів, наприклад, фотокаталітичний мембранний реактор, який об'єднує фотокаталіз і мембранне розділення, фотоелектрокаталітичні реактори [15] тощо. Більшість цієї технології розроблено для знезараження води [19]. Атори рекомендують зосередити зусилля на конкретному проектуванні ефективних реакторів для цілей дезінфекції, беручи до уваги ключові технологічні параметри, пов'язані з дизайном сонячних модулів CPC: співвідношення

освітленого об'єму до загального об'єму, навантаження каталізатора в суспензійних реакторах, іммобілізований фотокаталізатор проти суспендованого та швидкість потоку, кінетика переносу кисню, масоперенесення бактерій до каталізатора та конфігурація опори каталізатора.

Ключове слово вартість неодноразово з'являється в кількох кластерах, оскільки багато з них посилаються на те, що це недорогі технології, оскільки вони використовують сонячне світло та не залежать від викопного палива. Технологія SODIS вважається найдешевшою побутовою дезінфекційною системою з орієнтовною вартістю 0,63 доларів США на людину на рік [20]. Однак існує дуже мало досліджень щодо справжньої вартості фотокаталітичної дезінфекції. Нещодавнє дослідження (Fe^{3+} -EDDHA/ H_2O_2 /сонячна обробка), проведене з реакторами з параболічним колектором, оцінило вартість обробки (1,10 євро/ м^3) як суму інвестиційних та експлуатаційних витрат на основі розрахунку їхньої річної вартості. Автори дійшли висновку, що оціночна вартість обробки є занадто високою для промислового застосування, оскільки деякі техніко-економічні аспекти все ще неясні [21]. Кожне дослідження слід розглядати в окремому контексті: перше згадане тут дослідження — SODIS у ПЕТ-пляшках — представило оцінки втручань домогосподарств для забезпечення безпечною питною водою, а друге — фото-Фентон — стосувалося широкомасштабного очищення стічних вод для зрошення та повторного використання. Тобто, це дві абсолютно різні програми та кінцеві користувачі. Необхідно пам'ятати про витрати на обробку, особливо в країнах, населення яких має обмежений доступ до питної води та санітарії. Наприклад, в Індії (найгіршій країні світу за кількістю людей без безпечної води) вартість 50 л води становить 17% від зарплати типової бідної людини [22].

Світло-блакитне скупчення. Цей кластер містить

переважно статті із ключовими словами Фентон, фото-Фентон, неявне використання перекису водню, УФ-випромінювання та процеси окиснення-відновлення. Він також включає *E. coli* або coliform і *Enterococcus faecalis*, які використовуються як модельні мікроорганізми або індикатори якості води в мікробіологічному плані. Кишкова паличка є грамнегативною коліформною бактерією, яка є причиною дитячої діареї та використовується як індикатор фекального забруднення, тому вона широко поширена в роботах по дезінфекції. Проте ВООЗ рекомендувала контролювати також грампозитивну бактерію *E. faecalis* як індикатор фекального забруднення води, яка більш стійка, ніж *E. coli*, до різних методів дезінфекції [15]. Важливо зазначити, що кожна країна має різні показники, але існує консенсус між такими організаціями, як ВООЗ, US EPA тощо, щодо того, які види слід вивчати, щоб забезпечити дезінфекцію води. Таким чином, дослідження, в яких довільно використовуються інші інфекційні агенти, можуть бути навіть малозначущими, залежно від того, який мікроорганізм вони використовують.

Жовте скупчення. Цей кластер містить 59 ключових слів, включаючи питну воду та водопостачання, очищення води, управління водними ресурсами та мікробіологію води. Цей кластер зосереджений на очищенні води для питних цілей, включаючи в цю категорію відмінність між жінками та чоловіками, а також дорослими, підлітками, немовлятами та дітьми дошкільного віку.

Відомо, що для успіху таких втручань, як SODIS, необхідно враховувати гендерні ролі [23], а побічні ефекти, які спостерігаються від деяких токсичних сполук у воді, сильно залежать від статі [24]. Однак авторами [1] не виявлено жодних досліджень, які б стосувалися включення гендерної точки зору в дослідження дезінфекції води за допомогою сонячного випромінювання.

Цей кластер також зосереджений на очищенні дощової води за допомогою сонячного світла як джерела енергії в сільській місцевості чи країнах, що розвиваються, включаючи дослідження в Кенії чи Болівії, і зосереджений на питанні громадського здоров'я, включаючи зменшення діареї через інактивацію фекальних коліформ і холерного вібріону. Усі ключові слова чітко вказують на сферу дослідження SODIS, узгодженість яких також очевидна в близькості таких ключових слів, як SODIS, пластик (посилається на ПЕТ-пляшки, які зазвичай використовуються для проведення дезінфекції SODIS) або контроль хвороб.

Фіолетове скупчення. Цей кластер включає світло та контрольоване дослідження, серед іншого, у межах досліджень, пов'язаних із дезінфекцією збудника *Cryptosporidium*. Ці ключові слова висвітлюють важливу сферу щодо інактивації цього кишкового патогену для хребетних, визнаного причиною захворювань людей і домашніх тварин протягом понад 50 років (звідси поява термінів ооцисти або найпростіші) і які можна інактивувати за допомогою SODIS і фотокаталітичної сонячної дезінфекції [25] або комбінацій TiO_2 і H_2O_2 , а нещодавно з процесами фото-Фентон [26].

У цьому кластері радіаційне/світлове опромінення або реакція на радіацію та час також виділяються, посилаючись на добре відому пропорційну залежність між поставленою енергією та досягнутим ступенем дезінфекції. Тривалість обробки в основному залежить від природи мікроорганізму, хоча водна матриця, температура та довжина хвилі відіграють важливу роль [10, 27]. Загальновідомо, що *Cryptosporidium* є одним із найбільш стійких до сонячної дезінфекції водних патогенів і з цієї причини ці ключові слова з'являються разом.

Червоне скупчення. Це найбільший кластер, який

включає 148 елементів або ключових слів. Крім того, це також найновіший і найбільш вивчений кластер (рис. 4b), який показує, що поточна тенденція полягає в тому, щоб більше зосередитися на сонячному фотокаталізі з TiO_2 . Типовими ключовими словами цього процесу є фотокаталіз/катализатор/гетерогенний фотокаталіз і титан /діоксид титану/ TiO_2 . Велика частина досліджень застосована до інактивації *E. coli*, найбільш важливого ключового слова. Крім того, багато слів також мають важливе значення для наночастинок, таких як наноккомпозит, наноматеріал, наночастинка металу, наночастинка срібла тощо. Існує велика різноманітність наноматеріалів, легованих TiO_2 , металами та неметалами, такими як азот, срібло, мідь, сірка, вуглець тощо, а останнім часом і графен, що використовується для інактивації різних штамів бактерій у різних джерелах води [28]. Ці леговані матеріали та поєднання TiO_2 з графеновими композитами пом'якшили основні недоліки фотокаталітичної дезінфекції, тобто обмежену активність, яка зумовлена відсутністю активності видимого світла та швидкою рекомбінацією носіїв заряду фотокатализатора. Але більшість із цих досліджень для реального застосування не проводились. Останнім часом спостерігається великий інтерес до активних матеріалів видимого світла, зосереджуючись особливо на електричних і фотонних властивостях [29]. Цей кластер далекий від інших, і він представляє дуже обмежену співпрацю з іншими темами. Це чітко видно на малюнку 4a, де червоний і жовто-зелений кластери розташовані далеко один від одного, що вказує на необхідність спільної роботи, щоб з'єднати світ наноматеріалів із реальними додатками. Крім того, ця область досліджень має інші потенційні застосування в очищенні повітря та стерилізації поверхонь у медичних закладах.

2.4 Тенденції та прогрес ключових слів

На рис. 4b показано, що ключові слова, забарвлені від зеленого до жовтого (від середнього до високого, що означає, що ці ключові слова є частими в останні роки), належать переважно до червоного кластера (малюнок 4a). Це показує, що поточна тенденція полягає в більшому зосередженні на сонячному фотокаталізі з TiO_2 і наноматеріалами. Нещодавно було досягнуто прогресу в дослідженні модифікації каталізатора, щоб збільшити його здатність збирання світла до видимого. Було випробувано нові активні каталітичні матеріали Vis-light для дезінфекції, включаючи плазмонічні [30] та фотокаталізатори на основі нітриду вуглецю [31]. Були також досягнуті успіхи в дезінфекції TiO_2 , засновані на застосуванні його різних типів структур (нанотрубок, наночастинок, нановолокон або нанопорошку), доповнених сріблом, наночастинами селену, ZnO , міддю, цинком або ітрієм, для кількох водних мікроорганізмів, таких як як *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, бактеріофаги F2 і MS2, *Cryptosporidium spp.* і *Candida albicans* [32].

Однією з сфер зростаючого інтересу (показано зеленим кольором на рис. 4b) є стійкі до антимікробних препаратів бактерії (ARB). За даними ВООЗ, пом'якшення резистентності до антимікробних препаратів матиме великий вплив на Цілі сталого розвитку. За оцінками, через підвищення резистентності до антимікробних препаратів витрати на охорону здоров'я становитимуть 1,2 мільярда доларів до 2050 року (<https://www.who.int/health-topics/antimicrobial-resistance>). Ця проблема стає особливо серйозною, коли патогенні бактерії, що несуть гени стійкості до антибіотиків (ARG), відновлюються після дезінфекції стічних вод на очисних спорудах. В останні роки через високе споживання антибіотиків ARB та ARG

дедалі частіше виявляють і контролюють у водах різного походження, таких як муніципальні та лікарняні води, поверхневі та підземні води, відкладення, вода, що використовується в сільському господарстві, питна вода та навіть у повітрі, посівах і ґрунті [6, 33]. Різні методи дезінфекції, засновані на сонячному або штучному сонячному світлі, такі як ультрафіолетове/сонячне/ H_2O_2 , Фентон і фото-Фентон, а також гетерогенний каталіз із TiO_2 , були випробувані для інактивації багатьох ARG і ARB [34]. Однак, незважаючи на те, що більшість методів дали дуже високі рівні інактивації, все ще необхідні подальші дослідження для пошуку рішень щодо вторинного забруднення, наприклад, вивільнення та перенесення ARG між мікробними клітинами, фотореактивація тощо [33], які передбачають використання заключної дезінфекції [34].

На рис. 4а представлено дослідницькі роботи, які були проведені в цій галузі, а на рис. 4б - уявлення про минулі та сучасні тенденції за останнє десятиліття. Спільний аналіз на рис. 4а,b показує тенденції дослідження та прогалини.

2.5 Загальні зауваження

Переглядаючи дослідницькі питання, запропоновані на вступі до цього бібліометричного дослідження, автори виявили, що дезінфекція, опосередкована сонячним випромінюванням, є науковою сферою, що викликає зростаючий інтерес. США є країною з найбільшою кількістю публікацій, хоча розподілених між багатьма центрами, тоді як дослідження в Європі фокусується на добре відомих групах з Іспанії, Швейцарії, Ірландії та Великобританії. Крім того, у цій галузі виділяються журнали з високим імпаکت-фактором у сфері води та подібні, що дає уявлення про великий вплив цієї теми дослідження.

Нарешті, з аналізу ключових слів можна зробити такі висновки:

- Дослідження дезінфекції за допомогою сонячного світла зосереджені головним чином на воді для споживання людиною та воді для повторного використання (наприклад, для зрошення сільськогосподарських культур), яка може надходити з очисних споруд.

- Проведені дослідження показують, що органічні речовини, присутні у воді, мають великий вплив на досягнутий рівень дезінфекції.

- Останні пілотні дослідження показали великий потенціал сонячних технологій для комерційного розширення.

- Еволюція ключових слів за останнє десятиліття вказує на те, що сонячний фотокаталіз із новими матеріалами, які прискорюють окислювальні реакції, є областю, яка найбільше вивчається за останні роки.

Перспективи та майбутні дослідження

Аналіз, проведений у цьому дослідженні [1], чітко виявив декілька прогалин, які потребують подальшого дослідження:

- Краща та глибша оцінка прийнятності рівня дезінфекції для питної води або для вибраного обмеженого повторного використання (наприклад, зрошення або поповнення водоносних горизонтів).

- Подальший аналіз впливу на здоров'я населення, коли здійснюється дезінфекція питної води, і демонстрація впливу з точки зору зниження ризику у виробництві харчових продуктів, коли оброблені стічні води повторно використовуються для цієї мети. У цьому сенсі дуже доцільно належним чином оцінити реактивацію бактерій/вірусів і оцінити здатність мікроорганізмів до відновлення після обробки, щоб гарантувати позитивний вплив дезінфекційної обробки на здоров'я, продовольчу

безпеку та навколишнє середовище в загальному процесі.

- Більше випробувань сонячної обробки природних вод або за допомогою консорціумів мікроорганізмів, які природно присутні у водах, для оцінки потенціалу реального застосування технології.

- Зосередження не лише на оцінці показників регульованих мікроорганізмів, а й нових патогенів (наприклад, ARB) для підтвердження, що технологія відповідає мінімальним вимогам якості води або, в іншому випадку, яка дообробка потрібна для досягнення нормативної якості води.

- Враховуючи масштабне застосування, інвестиції та технічне обслуговування сонячного обладнання, а також тривалість використання матеріалів, слід отримати реалістичні цифри щодо економічної стійкості технології та нових потреб у дослідженнях. Крім того, потрібні польові випробування, щоб визначити місцеві обмеження та оптимізувати технологію для різних областей.

- Вирішення великих обмежень сонячного фотокаталізу за допомогою нових матеріалів для реалістичних застосувань дезінфекції питної води.

Доступ до води є правом людини. Таким чином, ключові критерії для вибору водних технологій, які враховують і сприяють потребам з глобальної точки зору, можуть гарантувати наявність, якість, прийнятність, доступність води для всіх, включаючи гендерний баланс, відповідно до Цілі 6 Цілей сталого розвитку ООН-2030.

Література

1. Ballesteros M., Brindley C., Sánchez-Pérez J. A., Fernández-Ibañez P. Worldwide research trends on solar-driven water disinfection. *International Journal of*

- Environmental Research and Public Health*. 2021. 18 (17), 9396. <https://doi.org/10.3390/ijerph18179396>.
2. Mongeon P., Paul-Hus A. The Journal Coverage of Web of Science and Scopus: A Comparative Analysis. *Scientometrics*. 2016, 106, 213–228.
 3. Martín-Martín A., Orduna-Malea E., Thelwall M., Delgado López-Cózar E. Google Scholar, Web of Science, and Scopus: A Systematic Comparison of Citations in 252 Subject Categories. *J. Informetr.* 2018, 12, 1160–1177.
 4. Van Eck N.J., Waltman L. Software Survey: VOSviewer, a Computer Program for Bibliometric Mapping. *Scientometrics* 2010, 84, 523–538.
 5. Polo-López M.I., Oller I., Fernández-Ibáñez P. Benefits of Photo-Fenton at Low Concentrations for Solar Disinfection of Distilled Water. A Case Study: *Phytophthora Capsici*. *Catal. Today* 2013, 209, 181–187.
 6. Ferro G. et al. Cross-Contamination of Residual Emerging Contaminants and Antibiotic Resistant Bacteria in Lettuce Crops and Soil Irrigated with Wastewater Treated by Sunlight/H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 11096–11104.
 7. Aguas Y. et al. Reclamation of Real Urban Wastewater Using Solar Advanced Oxidation Processes: An Assessment of Microbial Pathogens and 74 Organic Microcontaminants Uptake in Lettuce and Radish. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 9705–9714.
 8. Jiménez De la Obra et al. Continuous Flow Disinfection of WWTP Secondary Effluents by Solar Photo-Fenton at Neutral PH in Raceway Pond Reactors at Pilot Plant Scale. I. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 247, 115–123.
 9. Becerra-Castro C. et al. Wastewater Reuse in Irrigation: A Microbiological Perspective on Implications in Soil

- Fertility and Human and Environmental Health. *Environ. Int.* 2015, 75, 117–135.
10. Giannakis S. et al. Solar Disinfection Is an Augmentable, in Situ-Generated Photo-Fenton Reaction—Part 1: A Review of the Mechanisms and the Fundamental Aspects of the Process. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 199, 199–223.
 11. Lei X., Lei Y., Zhang X., Yang X. Treating Disinfection Byproducts with UV or Solar Irradiation and in UV Advanced Oxidation Processes: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2021, 408, 124435.
 12. Rincón A., Pulgarín C. Effect of PH, Inorganic Ions, Organic Matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 Photocatalytic Inactivation by TiO₂ Implications in Solar Water Disinfection. *Appl. Catal. B Environ.* 2004, 51, 283–302.
 13. Ortega-Gómez E. et al. Solar Photo-Fenton for Water Disinfection: An Investigation of the Competitive Role of Model Organic Matter for Oxidative Species. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 148–149, 484–489.
 14. Rommozzi E. et al. Detrimental vs. Beneficial Influence of Ions during Solar (SODIS) and Photo-Fenton Disinfection of *E. Coli* in Water: (Bi)Carbonate, Chloride, Nitrate and Nitrite Effects. *Appl. Catal. B Environ.* 2020, 270, 118877.
 15. Zhang C. et al. Progress and Challenges in Photocatalytic Disinfection of Waterborne Viruses: A Review to Fill Current Knowledge Gaps. *Chem. Eng. J.* 2019, 355, 399–415.
 16. Roshith M. et al. Continuous Flow Solar Photocatalytic Disinfection of *E. coli* Using Red Phosphorus Immobilized Capillaries as Optofluidic Reactors. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 540, 148398.

17. Chaúque B.J.M. et al. A New Continuous-Flow Solar Water Disinfection System Inactivating Cysts of *Acanthamoeba Castellanii*, and Bacteria. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2021, 20, 123–137.
18. Chaúque B.J.M., Rott M.B. Solar Disinfection (SODIS) Technologies as Alternative for Large-Scale Public Drinking Water Supply: Advances and Challenges. *Chemosphere* 2021, 281, 130754.
19. Keane D.A. et al. Solar Photocatalysis for Water Disinfection: Materials and Reactor Design. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1211–1226.
20. Clasen T. et al. Cost-Effectiveness of Water Quality Interventions for Preventing Diarrhoeal Disease in Developing Countries. *J. Water Health* 2007, 5, 599–608.
21. Nahim-Granados S. et al. Fresh-Cut Wastewater Reclamation: Techno-Economical Assessment of Solar Driven Processes at Pilot Plant Scale. *Appl. Catal. B Environ.* 2020, 278, 119334.
22. Burgess T. WaterAid. 2016. Water at What Cost? The State of the World's Water 2016. Briefing Report. Available online: <https://washmatters.wateraid.org/sites/g/files/jkxooof256/files/Water%20%20At%20What%20Cost%20%20The%20State%20of%20the%20Worlds%20Water%202016.pdf> (accessed on 16 July 2021).
23. Morse T. et al. Transdisciplinary Methodology for Introducing Solar Water Disinfection to Rural Communities in Malawi—Formative Research Findings. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2020, 16, 871–884.
24. Krafft M.P., Riess J.G. Per- and Polyfluorinated Substances (PFASs): Environmental Challenges. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2015, 20, 192–212.

25. Méndez-Hermida F. et al. Disinfection of Drinking Water Contaminated with *Cryptosporidium Parvum* Oocysts under Natural Sunlight and Using the Photocatalyst TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. B* 2007, 88, 105–111.
26. Abeledo-Lameiro M.J., Polo-López M.I., Ares-Mazás E., Gómez-Couso H. Inactivation of the Waterborne Pathogen *Cryptosporidium Parvum* by Photo-Fenton Process under Natural Solar Conditions. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 253, 341–347.
27. Castro-Alfárez M., Polo-López M.I., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. Mechanistic Modeling of UV and Mild-Heat Synergistic Effect on Solar Water Disinfection. *Chem. Eng. J.* 2017, 316, 111–120.
28. Fagan R., McCormack D.E., Dionysiou D.D., Pillai S.C. A Review of Solar and Visible Light Active TiO_2 Photocatalysis for Treating Bacteria, Cyanotoxins and Contaminants of Emerging Concern. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, 42, 2–14.
29. Pelaez M. et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* 2012, 125, 331–349.
30. Endo-Kimura M., Kowalska E. Plasmonic Photocatalysts for Microbiological Applications. *Catalysts.* 2020, 10, 824.
31. Wang W. et al. Carbon Nitride Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Disinfection, Can We Go Further? *Chem. Eng. J.* 2021, 404, 126540.
32. Gopinath K.P. et al. Present Applications of Titanium Dioxide for the Photocatalytic Removal of Pollutants from Water: A Review. *J. Environ. Manag.* 2020, 270, 110906.

33. Anthony E.T., Ojemaye M.O., Okoh O.O., Okoh A.I. A Critical Review on the Occurrence of Resistomes in the Environment and Their Removal from Wastewater Using Apposite Treatment Technologies: Limitations, Successes and Future Improvement. *Environ. Pollut.* 2020, *263*, 113791.
34. Moreira N.F.F. et al. Solar Treatment (H_2O_2 , TiO_2 - P_{25} and GO - TiO_2 Photocatalysis, Photo-Fenton) of Organic Micropollutants, Human Pathogen Indicators, Antibiotic Resistant Bacteria and Related Genes in Urban Wastewater. *Water Res.* 2018, *135*, 195–206.

РОЗДІЛ 3

СОНЯЧНА ДЕЗИНФЕКЦІЯ ВОДИ: ПАРАМЕТРИ, УДОСКОНАЛЕННЯ І ПІДХОДИ ДО МОДЕЛЮВАННЯ

Сонячна дезінфекція води (SODIS) є одним з найдешевших і найбільш підходящих методів обробки для отримання безпечної питної води на рівні домогосподарств в умовах бідних ресурсів. У огляді [1] представлено основні параметри, які впливають на процес SODIS, і те, як нові вдосконалення та підходи до моделювання можуть подолати деякі поточні недоліки, що обмежують його широке впровадження. Збільшення об'єму контейнера може зменшити ризик повторного забруднення, викликаного маніпуляцією кількома 2-літровими пляшками. Використання контейнерних матеріалів, відмінних від поліетилентерефталату (ПЕТ), значно підвищує ефективність інактивації вірусів і найпростіших. Крім того, рекомендується переоцінка часу сонячного опромінення, оскільки на успіх процесу часто впливає багато факторів, які знаходяться поза контролем користувача SODIS. Розробка точних кінетичних моделей має вирішальне значення для забезпечення виробництва безпечної питної води. Зроблено спробу переглянути відповідні знання про вплив змінних SODIS і методи, які використовуються для розробки кінетичних моделей, описаних у літературі. Окрім типу та концентрації патогенів у неочищеній воді, ідеальна кінетична модель повинна враховувати всі критичні фактори, що впливають на ефективність процесу, такі як інтенсивність, спектральний розподіл сонячного випромінювання, спектри пропускання стінок контейнера, старіння матеріалу реактора SODIS і хімічний склад води, оскільки речовини у воді можуть відігравати важливу роль як послаблювачі випромінювання та/або сенсibilізатори,

запускаючи процес інактивації.

Метою цієї роботи є узагальнення поточних знань про змінні, що впливають на ефективність SODIS, і перегляд розроблених кінетичних моделей для забезпечення безпечності і швидкості процесу SODIS.

3.1. SODIS: змінні.

Керівництво SODIS було опубліковано для полегшення стандартної процедури впровадження в усьому світі. Однак цей загальний метод має обмеження. Кілька змінних повинні бути вичерпно вивчені, оскільки вони перешкоджають передачі радіації від сонячного світла до збудника і, отже, визначають ступінь ефективності знезараження.

3.1.1. Випромінювання

Відомо, що чим вище інтенсивність випромінювання, тим більше пошкодження клітин. Однак механізм фотоінактивації і, отже, швидкість інактивації сильно змінюється залежно від довжини хвилі.

3.1.1.1. Механізми фотоінактивації

Мікроорганізми фотоінактивуються, коли вони зазнають пошкодження, викликаного збудженим хромофором (будь-яка речовина, здатна поглинати фотони). Фотоінактивація може здійснюватися шляхом прямого або непрямого пошкодження.

Пряме пошкодження — це ендогенний процес, який відбувається, коли поглинання фотона хромофором викликає зміни в хімічній структурі. Хромофор, як правило, є складовою мікроорганізму (наприклад, нуклеїнових кислот, білків або інших макромолекул). Тобто, всі патогени

сприйнятливі до такого типу пошкоджень.

У разі непрямого пошкодження поглинання фотона хромофором утворюються фотопродуковані реактивні проміжні продукти (PPRI), які пошкоджують компоненти мікроорганізму. У цьому випадку хромофор називають сенсibilізатором. Залежно від розташування сенсibilізатора непряма фотоінактивація може бути екзогенною та ендогенною [2].

Ендогенна непряма інактивація відбувається, коли PPRI утворюються з внутрішніх сенсibilізаторів. Прикладами внутрішніх сенсibilізаторів є амінокислоти, коферменти, вітаміни або металопротеїни, які в основному продукують активні форми кисню (АФК), такі як перекис водню, гідроксильні радикали, синглетний кисень або супероксидні радикали. Тільки мікроорганізми з достатньою кількістю внутрішніх сенсibilізаторів схильні до такого типу пошкоджень.

Екзогенна непряма інактивація відбувається, коли сенсibilізатор зовнішній, наприклад, розчинена органічна речовина, нітрати, нітрити або комплекси металів. Залежно від якості води різноманітні PPRI можуть утворюватися зовні, наприклад, АФК, карбонатні радикали ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) [3] або реактивні форми галогенів (RHS) у морській воді [4]. Цей механізм можливий, лише якщо позаклітинний водний матрикс містить ці сенсibilізатори. Тому в чистій воді екзогенна непряма інактивація не відбувається.

3.1.1.2. Сонячний спектр

Різні частини сонячного спектру беруть участь механізмах фотоінактивації і ця залежність від довжини хвилі виникає через різні задіяні хромофори з різною чутливістю та спектрами поглинання [5].

Ендогенне пряме пошкодження. Фотони в діапазоні UVB (280–320 нм) головним чином сприяють ендогенному

прямому пошкодженню, оскільки спектри поглинання РНК і ДНК простягаються до 320 нм [5-7]. Довжина хвилі UVB є більш енергійною, ніж UVA-випромінювання. Незважаючи на те, що інтенсивність ультрафіолетового випромінювання на поверхні Землі відносно низька, воно може викликати шкідливі пошкодження, яких більш ніж достатньо для знищення клітин.

Ендогенне непряме пошкодження - це пошкодження в основному ініційоване UVB, UVA та видимими (400–700 нм) фотонами. Внутрішні компоненти деяких мікроорганізмів, такі як коферменти, вітаміни та металопротеїни, можуть генерувати внутрішні PPR1, коли їх освітлюють UVA та UVB випромінюванням. Флавіни та порфірини також можуть бути активовані видимим світлом.

Екзогенне непряме пошкодження може включати фотони в UVB, UVA та видимому діапазоні радіації. Нітрити та нітрати в основному активуються UVB -областю. Однак органічна речовина, найпоширеніший зовнішній сенсibilізатор у прісній воді, поглинає світло у всіх трьох діапазонах випромінювання.

3.1.2. Матеріал контейнера

Для процесу SODIS потрібен УФ-прозорий контейнер або реактор, оскільки сонячне випромінювання має проникати крізь матеріал. При виборі матеріалів для виготовлення контейнерів SODIS необхідно враховувати не тільки оптичні, але й механічні властивості, їх довговічність і доступність [8].

3.1.2.1. Оптичні властивості

SODIS в основному покладається на пошкодження, які завдає сонячне ультрафіолетове випромінювання мікробним патогенам. Однак сприйнятливість збудника залежить від довжини хвилі. Таким чином, одного знання

про розподіл радіації на поверхні Землі недостатньо. Довжини хвиль, що передаються всередину контейнера SODIS, є критичним фактором для оцінки ефективності дезінфекції.

ПЕТ-пляшки є найбільш часто використовуваною емністю для сонячної дезінфекції води. ПЕТ пропускає UVA та видиме світло, але є непрозорим для UVB [9], запобігаючи можливості найсильнішого типу прямого пошкодження клітин, спричиненого UVB випромінюванням [8]. Альтернативні контейнери та матеріали, які пропускають UVA та UVB випромінювання, були успішно оцінені, включаючи поліпропілен (PP); полікарбонат (ПК); полістирол (ПС) [9]; поліетиленові (ПЕ) пакети [10]; поліметилметакрилат (ПММА); [11, 12]; скляні реактори (обладнані складними параболічними колекторами) [13-15].

3.1.2.2. Механічні властивості

Як правило, контейнери SODIS використовуються для збору, обробки та зберігання побутової питної води, що є перевагою, оскільки знижується ризик повторного забруднення [12]. З цієї причини контейнери повинні бути виготовлені з міцних матеріалів, які можуть витримувати часте використання. Іноді, як і до полівінілхлориду (ПВХ), додають добавки для підвищення еластичності пластику, але у високих концентраціях вони можуть дифундувати з пластику у воду, створюючи ризик для здоров'я [16]. Ключові механічні властивості, які потенційні матеріали повинні гарантувати:

Опір: вимірюється як міцність на розрив і жорсткість (до руйнування або остаточної деформації) і міцність (енергія, необхідна для руйнування або подряпин матеріалу).

Легкість: контейнер необхідно транспортувати щодня від дому до джерела води.

З іншого боку, непересувні, статичні системи SODIS також використовуються для отримання безпечною питною водою у великих громадах, таких як невеликі школи або лікарні [12]. У цьому сенсі хороші механічні властивості матеріалів не є суттєвими, оскільки контейнери менш схильні до падінь і подряпин, які можуть зменшити пропускання світла або спричинити поломки. За таких обставин можна використовувати більш крихкі та/або важчі матеріали, такі як скло або ПММА [17, 18].

3.1.2.3. Старіння матеріалу

Механічні та оптичні властивості пластмас можуть змінюватися в результаті атмосферних впливів. На рис. 3.1 наведено результати прискореного старіння зразків пластику до спектру оптичного пропускання.

Шкідливий вплив погодних умов на пластмаси в першу чергу пояснюється процесами фотодеградації або фотоокислення ультрафіолетовим світлом і дією кисню [19]. Крім того, добре відомо, що температура і вологість можуть прискорити процес деградації [20, 21].

З точки зору фотостабільності пластмаси поділяють на такі групи [22]:

Погано фотостабільний пластик: термін служби цих пластиків дуже короткий, зазвичай менше одного року. Деякі приклади: PS, PVC, PP і PE.

Помірно фотостабільний пластик: ці полімери можна використовувати кілька років. Прикладами є ПЕТ і ПК.

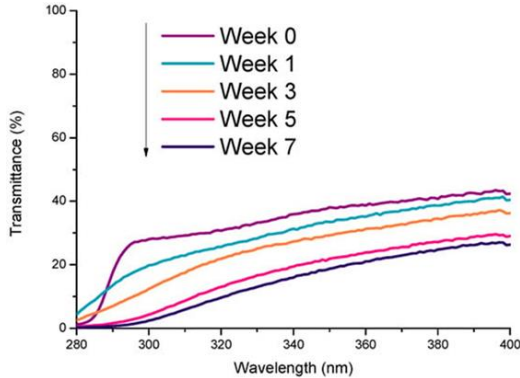


Рис. 3.1 Спектри пропускання зразків поліпропілену після прискорених лабораторних випробувань на погодні умови Atlas Weather-Ometer Ci4000 відповідно до стандарту ISO 4892-2 з інтенсивністю 75 Вт/м^2 при 340 нм протягом 7 тижнів, що відповідає $3,15 \text{ МДж/м}^2 \cdot \text{нм}$. Ця доза відповідає річній. Примітка: «Тиждень» 0 є оригінальним зразком (не представлений у Weather-Ometer).

Пластмаси з високою фотостабільністю: мають багаторічний термін експлуатації на відкритому повітрі. Поширеним прикладом таких полімерів є ПММА.

Деградацію можна сповільнити, якщо контролювати температуру, ультрафіолетове світло та контакт з киснем і водою [23]. Однак це неможливо для контейнерних матеріалів SODIS.

3.1.2.4. Доступність.

Оскільки сонячна дезінфекція води розроблена для використання в громадах з бідними ресурсами, слід враховувати наступні фактори.

SODIS зазвичай обирають, коли недостатньо фінансів, щоб дозволити собі НWT за вищою ціною. Однак вибір матеріалу необхідно оцінювати не лише з точки зору

ефективності (хороші та довговічні оптичні та механічні властивості), але й з точки зору доступності. Наприклад, ПММА є міцним і має високу пропускну здатність до УФ-променів, але коштує вдвічі дорожче ПЕТ (28,9 євро/кг проти 13,9 євро/кг — дані з бази даних 2.0 Ecoinvent). Старіння пластику іноді компенсує витрати на виробництво: наприклад, ПММА є високофотостабільним пластиком із багаторічним передбачуваним терміном експлуатації на відкритому повітрі, тоді як ПЕТ слід замінювати через один-два роки. Однак більшість домогосподарств не мають початкових інвестицій. Якби у них були кошти на дорожчий матеріал, вони б змогли дозволити собі альтернативний НWT з вищою ціною. Таким чином, у SODIS зазвичай використовуються дешеві матеріали.

Регіони, які не мають доступу до безпечної питної води, як правило, ізольовані, розташовані далеко від промислових центрів і в кінці дуже довгих шляхів постачання. Часто вартість транспортування матеріалу робить їх занадто дорогими, і, отже, неможливо вибрати матеріал з найкращими пропусковими або довговічними характеристиками. У цьому сенсі завжди рекомендується вибирати локальний контейнер. Фактично, широка доступність ПЕТ-пляшок, що містять бутильовану воду або безалкогольні напої, є основною причиною того, що ПЕТ-пляшки є найбільш часто використовуваною тарою SODIS.

Ще один момент, який слід враховувати для оптимальних контейнерів, це легкість соціального прийняття (прийнятність). Під час впровадження SODIS у громади було виявлено кілька перешкод для використання. Серед них скептицизм через простоту процедури, занепокоєння щодо вимивання шкідливих речовин із пластику у воду та відсутність реклами з боку виробників пляшок. Дизайн контейнера може покращити сприйняття спільнотою, якщо його адаптовано відповідно до їхньої

звичайної практики. Наприклад, в Африці на південь від Сахари пластикові каністри об'ємом 20-25 л вже широко використовуються для збору та транспортування води. Стандартні каністри, як правило, виготовлені з непрозорого пластику HDPE. Використання прозорих каністр, які також дозволяють застосовувати SODIS, було використано для збільшення впровадження НWT у цьому регіоні.

3.1.3. Якість води

3.1.3.1. Хімічний склад

Прісна вода може містити такі природні речовини, як (бі)карбонати, вуглеводні, органічні речовини, тверді частки тощо. Хоча концентрація цих речовин, як правило, низька, вони можуть відігравати дві важливі ролі в процесі SODIS: або як послаблювачі випромінювання та/або як сенсibilізатори [24].

Послаблювачі випромінювання

Випромінювання лише трохи послаблюється чистою водою, яка поглинає деякі довжини хвиль більше, ніж інші, що призводить до переважної концентрації випромінювання у видимому спектрі поблизу мінімуму ослаблення, що надає воді блакитного кольору [25]. Однак більшість інших речовин у прісній воді мають тенденцію послаблювати випромінювання на коротших довжинах хвиль (УФ-діапазон). Вода може містити зважені або розчинені природні речовини. Зважені речовини розсіюють випромінювання. Навпаки, розчинені речовини поглинають випромінювання. Розчинена органічна речовина (DOM), особливо кольорова (CDOM), є основним поглиначем випромінювання. Розсіювання та поглинання експоненціально зростають із зменшенням довжини хвилі. Тому довжини хвиль ультрафіолетового випромінювання, як правило, сильно послаблюються природними

речовинами. Оскільки концентрація цих речовин зазвичай дуже низька, їх роль може бути несуттєвою для контейнерів невеликого об'єму малих розмірів (наприклад, пляшка об'ємом 1 л). Однак, якщо процес SODIS виконується у контейнерах великого об'єму, якість води та збільшена довжина шляху поглинання значно впливають на швидкість дезінфекції [24].

Сенсибілізатори.

Природні речовини, такі як нітрати (NO_3^-), нітрити (NO_2^-), (бі)карбонати ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$) або CDOM, можуть збуджуватися фотонами, які індукують реакції з біомолекулами через сенсибілізований процес. У цих ситуаціях такі речовини називаються сенсибілізаторами. Збуджений хромофор може діяти як окислювач або сприяти утворенню PPRi, таких як карбонатні радикали ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), збуджений триплетний стан CDOM (${}^3\text{CDOM}^*$) або ROS (АФК) у прісній воді. Серед АФК синглетний кисень (${}^1\text{O}_2$) утворюється шляхом передачі енергії до розчиненого кисню; супероксидний радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$) і перекис водню (H_2O_2) утворюються шляхом передачі електронів і протонів до розчиненого кисню, а гідроксильні радикали (OH^{\cdot}) утворюються реакціями Фентона (пероксид водню та розчинене залізо), фотолізом нітрату або нітриту або іншими процесами, що включають збуджені хромофори [26-30]. Залежно від складу води концентрації PPRi можуть змінюватися на порядки [30, 31]. Крім того, поглинання хромофора залежить від довжини хвилі, таким чином, концентрації PPRi та результуючі екзогенні пошкодження залежать від доступного спектру випромінювання. Стандартні діапазони концентрацій PPRi в освітленій сонцем воді становлять від 10^{-17} до 10^{-15} М для OH^{\cdot} , від 10^{-14} до 10^{-12} М для ${}^1\text{O}_2$ і $\text{CO}_3^{\cdot-}$ і від 10^{-12} до 10^{-10} М для $\text{O}_2^{\cdot-}$ [32]. Концентрації PPRi для конкретної водної матриці та відповідні фотореакції можна розрахувати за допомогою

безкоштовної програми APEx. Це програмне забезпечення передбачає кінетику фотохімічної трансформації ксенобіотиків у поверхневих водах як функцію кінетичних змінних (квантовий вихід прямого фотолізу та константи швидкості реакції другого порядку з PPR1, такими як OH^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$ і $^3\text{CDOM}^*$), хімічний склад води (речовини, що зустрічаються в природі), і довжина оптичного шляху (і глибина води) сонячного світла у воді [31, 33]. Найбільш імовірні реакції PPR1 з окремими біомолекулами інтенсивно вивчаються та пов'язані з багатими на електрони ділянками на біомолекулах. Наприклад, у нуклеїнових кислотах PPR1 зазвичай реагує з гуаніном [34], а в білках — із багатими на електрони амінокислотами, такими як триптофан, тирозин, гістидин, метіонін, цистеїн і цистин [35-38]. Однак реакції, які відбуваються з патогеном в цілому, невідомі. Крім того, атаки PPR1 не обов'язково призводять до інактивації патогенів, оскільки вони є сайт-специфічними, і багато мікроорганізмів мають механізми відновлення.

3.1.3.2. Збудники

Найважливішими збудниками захворювань, що передаються через воду, є віруси, бактерії та найпростіші.

Віруси

Віруси є найменшими патогенами, які зазвичай мають розмір 0,1 мкм. Вірусам потрібна клітина-господар, щоб жити, рости та розмножуватися, оскільки вони не мають незалежного метаболізму. Багато вірусів є специфічними для хазяїна, викликаючи захворювання лише у людей або окремих тварин. Ротавіруси та віруси гепатиту А та Е є найпоширенішими вірусами, що передаються через воду, і вражають людину. За оцінками, у 2004 році ротавірус спричиняв понад 500 000 смертей щороку, причому понад 85% із них відбувалися в країнах з низьким рівнем доходу [39]. Коліфаг MS2 - це одноланцюговий РНК-вірус, який, як

відомо, інфікує бактерії *Escherichia coli* та інші *Enterobacteriaceae* і зазвичай використовується як індикатор фотоінактивації через його вищу стійкість порівняно з іншими вірусами чи бактеріями. MS2 також є сурогатом патогенних ентеральних вірусів для тестування дезінфекції через їхню схожість у морфології та виживання в навколишньому середовищі [40, 41].

Ендогенна фотоінактивація відбувається в основному через пряме пошкодження, коли геном піддається дії УФ-випромінювання. Дійсно, спектри дії фотоінактивації точно відображають спектри поглинання РНК/ДНК [42]. Через їх просту структуру, яка складається з геному, оточеного білковим капсидом, непряме ендогенне пошкодження зазвичай незначне. Що стосується прямого екзогенного пошкодження, зовнішній PPR1 у водній матриці може інактивувати віруси. Прикладами шкідливих PPR1 є синглетний кисень [8, 43, 44], гідроксильні радикали [7, 45], карбонатні радикали [7] або органічні речовини у збудженому стані [46]. Хоча всі ці PPR1 можуть інактивувати віруси окремо, їх відносна значимість залежить від конкретних характеристик води та внеску прямої інактивації (іноді більший внесок прямої інактивації затьмарює екзогенну інактивацію). Механізми інактивації вірусів узагальнено на рис. 3.2.

Бактерії.

Бактерії - це прокаріотичні клітини, зазвичай мікрометрових розмірів. Вони можуть жити без господаря, оскільки є більш складними мікроорганізмами, ніж віруси. Хоча більшість бактерій нешкідливі або навіть корисні для людини, деякі з них можуть викликати такі захворювання, як холера, трахома або сальмонельоз. *Escherichia coli* є загально визнаним фекальним індикатором. Більшість штамів *E. coli* не є патогенними; однак деякі штами, такі як ентеротоксигенна *E. coli* (ETEC), викликають

захворювання. Глобальне мультицентрове дослідження (GEMS) показало, що ЕТЕС входить до 5-ти найпоширеніших збудників діарейних захворювань у дітей.

Бактерії можуть бути фотоінактивовані за допомогою всіх трьох механізмів пошкодження. Оскільки бактерії мають геном, вони чутливі до прямої фотоінактивації сонячним ультрафіолетовим випромінюванням [80].

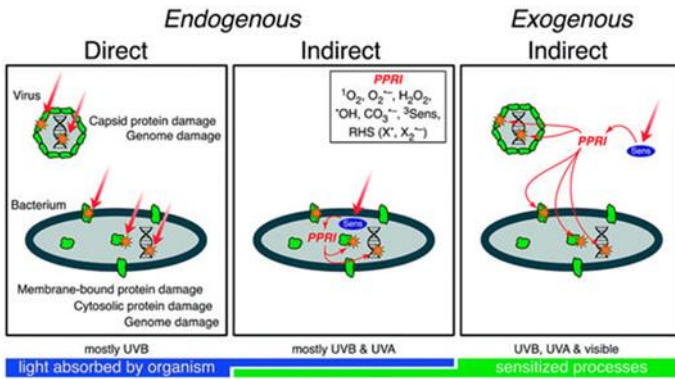


Рис. 3.2 Концептуальна модель механізмів інактивації сонячним світлом вірусів і бактерій. Для прямих механізмів фотон поглинається хромофором у місці пошкодження (помаранчева зірочка). Для непрямих механізмів фотон поглинається сенсibilізатором (Sens), а пошкодження (помаранчева зірочка) відбувається в іншому місці. Зелені фігури представляють білки. PPRI = реакційноздатні проміжні продукти. Відтворено з [2].

Оскільки бактерії є складними мікроорганізмами, вони містять кілька хромофорів, які викликають ендогенне непряме пошкодження. Фактично, навіть у темних умовах бактерії можуть генерувати PPRI в метаболічних процесах. Щоб отримати енергію, бактерії здійснюють клітинне

дихання, залучаючи транспорт електронів. Невелика частина вільних електронів взаємодіє з киснем усередині клітини, утворюючи супероксидні радикали та перекис водню. Остання речовина може взаємодіяти з внутрішнім залізом за допомогою реакції Фентона з утворенням гідроксильних радикалів. Супероксидні та гідроксильні радикали без розбору атакують декілька клітинних мішеней [2]. Коли клітини освітлюються UVA-випромінюванням, фотосенсибілізатор нікотинамідаденіндинуклеотид у відновленій формі (NADH), як кофермент, сприяє утворенню супероксиду з молекул кисню [47]. Проте бактерії мають власні захисні механізми, такі як фермент супероксиддисмутаза (SOD), який перетворює цей радикал на перекис водню; ферменти каталаза (CAT) і алкілгідропероксидредуктаза (Ahp), які нейтралізують перекис водню [48]. Ці ферменти також інактивуються UVB та UVA випромінюванням. Крім того, бактерії мають механізми, які відновлюють пошкодження, викликані радикальними атаками та фотопошкодженнями, і часто відновлюються, у тому числі в темряві після впливу світла [49, 50].

Зовнішні сенсибілізатори, знайдені у воді, також можуть пошкоджувати бактерії через екзогенну непряму фотоінактивацію під УФ-випромінюванням, зокрема в грампозитивних бактеріях. Ентерококи (грампозитивні бактерії) чутливі до непрямого екзогенного пошкодження, але *E. coli* (грамнегативні бактерії) не демонструють помітну інактивацію [51, 52]. На рис. 3. 2 підсумовано механізми інактивації бактерій.

Найпростіші.

Найпростіші є найбільшим за розміром класом патогенів, зазвичай приблизно від 10 до 50 мкм. Це одноклітинні еукаріоти. Деякі з них утворюють цисти, щоб вижити в несприятливих умовах (таких як вплив

незвичайної температури, хімічних речовин або тривалі періоди без їжі чи води). Багато найпростіших є паразитами, які можуть викликати такі захворювання, як малярія та лямбліоз. У країнах з низьким рівнем доходу *Cryptosporidium parvum* є одним із трьох головних збудників діарейних захворювань у дітей віком до двох років. За оцінками він відповідає за 30–50% дитячої смертності [53]. Це 455 000 смертей на рік у регіоні на південь від Сахари [54]. Багато звичайних засобів обробки води, включаючи хлорування, неефективні проти цист *C. parvum*, хоча ризик зараження через питну воду можна зменшити за допомогою SODIS [55].

Сонячна інактивація *C. parvum* домінує прямим ендogenousним пошкодженням, спричиненим поглинанням УФВ-випромінювання в геномі [56]. Непряме ендogenousне пошкодження є незначним, оскільки спектр дії *C. parvum* дуже нагадує спектр поглинання ДНК [6, 57]. Ця подібність також підтверджує залежність фотоінактивації *C. parvum* від довжини хвилі [6, 58, 59]. Екзогенне пошкодження також незначне, оскільки присутність природної органічної речовини (NOM), одного з найважливіших зовнішніх сенсibilізаторів, не викликає жодного впливу на життєздатність *C. parvum*, швидше за все, через його високостійку товсту стінку ооцисти [57].

3.1.4. Температура

3.1.4.1. Ефекти інактивації

При перевищенні певної температури більшість клітин мікроорганізмів руйнуються і гинуть. Пояснення цієї недостатньої термостійкості полягає в тому, що високі температури денатурують ті білки, які необхідні для життя мікроорганізмів. Під час впливу сонця температура води може підвищуватися до 30–50 °С. Отже, якщо збудник

містить основні білки, чутливі в цьому температурному діапазоні, він буде термічно інактивований, і ці білки встановлять тепловий поріг для збудника. Наприклад, клітинна функція *E. coli* починає порушуватися при 40 °С через температуру плавлення ліпідних мембран, тоді як білки бактерій *T. thermophilus* залишаються незмінними до 70 °С [60, 61]. Деякі дослідження показали, що життєздатність найпростіших *C. parvum* прогресивно падає при температурі в діапазоні від 30 до 50 °С через підвищення метаболічної активності та температури плавлення жирних кислот і вуглеводнів, присутніх у стінці ооцисти [6, 62-65]. Температура вище 37 °С може викликати спонтанну екзистацію ооцист *C. parvum*, унеможливаючи їхнє виживання за відсутності хазяїна [66, 67]. У випадку вірусів термічна інактивація при температурах SODIS зазвичай є більш складною, оскільки вірус містить менше компонентів. Вірус MS2 демонструє помітну термічну інактивацію вище 50 °С [68, 69].

У 1992 році Šolić et al. [69] підтвердили значний окремих вплив температури та сонячної радіації на виживання фекальних коліформ за допомогою дисперсійного аналізу (ANOVA), а також залежність впливу одного фактора від рівня іншого. Результати показали, що вплив температури та сонячного випромінювання є не просто додатковим, а синергетичним. У 1998 році в експериментальних умовах було виявлено значущість синергетичних температурно-радіаційних ефектів для всіх типів збудників у температурних діапазонах обробки SODIS [71, 72]. Цей синергетичний ефект є результатом одночасної дії температури (розподілене пошкодження, викликане денатурацією компонентів) разом з УФ-випромінюванням (цілеспрямоване пошкодження, викликане поглинанням хромофорами). Температурний поріг і тенденція до інактивації змінюються залежно від патогенних видів. Вірус

MS2 і ротавірус демонструють сильну температурну залежність вище 40 °C [69, 73], тоді як бактерії кишкової палички та *S. parvum* чутливі вище 30 °C [56, 74].

3.1.4.2. Покращення

Були досліджені різні модифікації контейнерів SODIS для посилення впливу температури.

Фарбування дна контейнера в чорний колір або розміщення пляшок на чорній поверхні: випромінювання, яке не поглинається патогенами, поглинається чорною поверхнею, підвищуючи температуру води [75].

Використання дзеркал: у процесі SODIS основною метою використання дзеркал є концентрація сонячного світла. Однак температура також може бути трохи підвищена як вторинний ефект. Відбиваючі поверхні або складні параболічні колектори (CPC) в основному використовуються як концентратори. Останнє зазвичай вважається непомірно дорогим для впровадження на рівні домогосподарства [76-78]. Проте були розроблені високоефективні недорогі сонячні колектори, виготовлені з перероблених матеріалів і технології 3D-друку [79].

3.2. SODIS: кінетичне моделювання.

Стандартне керівництво SODIS рекомендує час експозиції 6 годин у сонячні дні та 48 годин у хмарні дні. Однак це загальне твердження, засноване лише на експериментальних результатах, яке часто переоцінює необхідний час сонячного опромінення. Моделі процесу SODIS необхідні, щоб відповісти на питання, як довго контейнер повинен залишатися на сонці? Заявлені показники сонячної дезінфекції коливаються на кілька порядків навіть для тих самих мікроорганізмів, оскільки кінетичні моделі не враховують усіх змінних, які сприяють

інактивації. Точна модель повинна враховувати всі змінні та параметри, описані вище, особливо для порівняння показників інактивації з різних моделей або для прогнозування необхідного часу сонячного впливу в польових умовах.

Для моделювання процесу SODIS найважливішими параметрами, які слід враховувати, є температура та спектральне опромінення, які є змінними та непередбачуваними. По-перше, мають бути підтверджені точні кількісні значення цих параметрів. Потім моделі повинні передбачити, як обидві змінні впливають на інактивацію, особливо враховуючи потенційне існування синергічної взаємодії між опроміненням і температурою.

Підводячи підсумок, кроки для точного моделювання процесу SODIS перераховані нижче.

Польові значення. Перед моделюванням кінетики необхідно визначити температуру та спектральне опромінення води. Для останнього необхідно вивчити сонячне випромінювання на стінці контейнера та втрати випромінювання, викликані поглинанням і розсіюванням як матеріалом контейнера, так і водною матрицею. На рис. 3.3 схематично показано шлях, яким проходить випромінювання в процесі SODIS перед тим, як забезпечити інактивацію мікроорганізмів.

Моделювання фотоактивованих процесів. Ідентифікація фотоактивованих процесів, хромофорів-учасників, типу пошкодження та залучених реакцій.

Температурне моделювання. Оцінка теплового внеску в інактивацію.

Синергія. Вивчення можливих синергічних ефектів спільної дії випромінювання та температури.

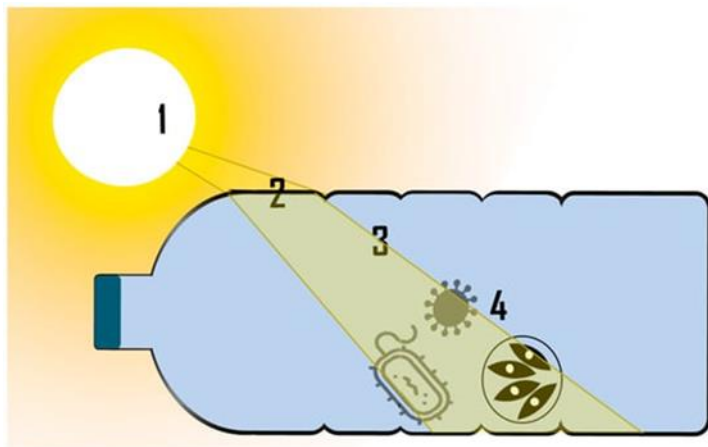


Рис. 3.3 Шлях, яким випромінювання проходить від сонця до збудника в процесі SODIS. 1: Джерело радіації; 2: Перетин через контейнер; 3: Шлях через воду; 4 Радіація, яка досягає патогенів.

Все разом. Збірка цих частин для розробки всієї кінетичної моделі.

На швидкість інактивації можуть впливати додаткові фактори, такі як рН, концентрація розчиненого кисню, фізіологічний стан мікроорганізмів або зміни у водній матриці (наприклад, підвищені концентрації окремих речовин, таких як перекис водню або залізо). Ці додаткові процеси слід розглядати в рамках кінетичної моделі.

3.2.1. Значення спектрального випромінювання

3.2.1.1. Джерело випромінювання

Інтенсивність сонячного випромінювання та спектральний розподіл на поверхні Землі змінюється залежно від зенітного кута Сонця (функція широти, часу

добі, пори року) та погодних умов [13]. Сонячна радіація проходить через атмосферу до поверхні Землі і послаблюється повітряними масами. Довжина шляху повітряної маси залежить від відносного положення Сонця (зенітного кута). Чим більше довжина шляху, тим вище втрати випромінювання. Зенітний кут Сонця - це кут між сонячними променями і нормаллю до площини, дотичної до поверхні Землі. Він змінюється залежно від широти, часу доби та пори року. Знаючи цей кут, можна оцінити теоретичний сонячний спектр для будь-якої точки на поверхні Землі. Зміна метеорологічних умов не передбачає пропорційної зміни спектрального випромінювання. Видимий і UVA спектральний розподіл є стабільним незалежно від хмарного покриття та концентрації озону в атмосфері. УФ-випромінювання особливо послаблюється концентрацією озону в атмосфері та збільшенням довжини шляху. Цей ефект залежить від часу доби та сезону. Наприклад, між літом і зимою в середніх широтах інтенсивність UVA і видимого випромінювання змінюється в два рази, тоді як інтенсивність UVB змінюється в чотири рази [2].

3.2.1.2. Матеріал контейнера.

Оскільки SODIS зазвичай виконується в прозорому контейнері, сонячне випромінювання, яке досягає поверхні Землі, додатково змінюється, коли воно проходить через стінку контейнера. Випромінювання послаблюється, оскільки стінки контейнерів поглинають випромінювання залежно від товщини та типу матеріалу. Ці змінні можна легко пов'язати за допомогою добре відомого закону Beer–Lambert, у якому поглинання прямо пропорційне довжині шляху та коефіцієнту екстинкції [80, 81]. Довжина шляху визначається товщиною стінки, а коефіцієнт екстинкції є специфічним і характерним для кожного матеріалу та

довжини хвилі. Слід звернути увагу, що коефіцієнти екстинкції для матеріалу залежать від довжини хвилі. Тому кожен пластик матиме спектр коефіцієнта екстинкції, а ослаблення випромінювання буде різним для кожної довжини хвилі. Деякі інструменти, такі як UV Solar Calculator, можна використовувати для розрахунку загального доступного випромінювання та його спектрального розподілу всередині пластикового контейнера як функції товщини та типу пластику [8].

Слід також зазначити, що характерний спектр коефіцієнта екстинкції кожного матеріалу буде змінюватися в міру старіння контейнера (рис. 3.1). З цієї причини необхідно проаналізувати потенційні зміни в передачі для контейнерів протягом терміну служби.

3.2.1.3. Склад води.

Випромінювання також послаблюється водою. Для контейнерів малого об'єму (пляшки 1–2 л) і чистої води втратами випромінювання, пов'язаними з поглинанням і розсіюванням, можна знехтувати. Для природної води з низькою екстинкцією середньооб'ємне значення опромінення можна оцінити за ослабленням, що забезпечується законом Beer–Lambert, використовуючи коефіцієнт екстинкції водної матриці. Однак для великогабаритних контейнерів великого об'єму профілі випромінювання у воді необхідно ретельно враховувати. Опромінення вниз на інтервалі глибин у товщі води можна приблизно оцінити за допомогою вертикального коефіцієнта ослаблення у напрямку вниз [82]. Це емпіричний параметр, який необхідно вимірювати для кожної конкретної водної матриці. Однак це не враховує втрати при передачі, викликані розсіюванням твердих частинок. У цьому випадку чисельне моделювання може використовуватися для визначення розподілу опромінення

всередині контейнера як функції властивостей поглинання і розсіювання (рис. 3.4).

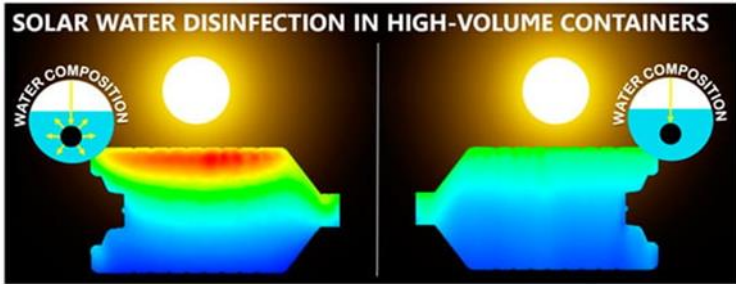


Рис. 3.4 Відмінності в розподілі радіації всередині контейнерів великої ємності для різних оптично активних речовин, які природно зустрічаються у воді. Ліворуч речовини з властивостями розсіювання. Праворуч речовини з абсорбційними властивостями [24]. Попереджувальні кольори (червоний) означають високі значення освітлення, а холодні кольори (синій) означають низькі значення освітлення.

3.2.2. Температура

Температура водойм змінюється залежно від сонячної радіації протягом дня та пори року. Передача радіації у водойми дуже чутлива до прозорості води. Водні тіла часто зазнають термічної стратифікації, у якій мілкі шари світліші й тепліші, ніж глибші [83]. Однак через відносно невеликий об'єм контейнерів SODIS градієнтом температури можна знехтувати.

Температуру води можна оцінити за допомогою теплового балансу об'єму води в контейнері SODIS як функції дати з використанням висоти Сонця [84]. Кілька авторів використовували цей метод для оцінки температури навіть у воді, що тече в тіні [85]. Однак для отримання

точних даних рекомендуються експериментальні вимірювання.

3.2.3. Світлове моделювання.

Найбільш рання модель інактивації мікроорганізмів дезінфікуючими засобами походить від закону Chick–Watson [86, 87]. Цей закон стверджує, що швидкість знищення мікроорганізмів (dC/dt) прямо пропорційна кількості мікроорганізмів, що залишилися в будь-який час (C). Це співвідношення передбачає рівномірну сприйнятливість усіх видів при постійній концентрації дезінфікуючого засобу — значення опромінення у випадку процесу SODIS — і кількісно визначається кінетичною константою. Ця модель базується на кінетиці першого порядку (якщо опромінення, яке досягає збудника, є постійним), у якому нахил лінійного рівняння є кінетичною константою, вираженою в одиницях часу⁻¹ (k)

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C - k' \cdot E \cdot C \quad (1)$$

Для пояснення відхилень від простої кінетики першого порядку запропоновано модифікації закону Chick–Watson. Наприклад, у 1972 році Ном представив емпіричне узагальнення для відтворення часто спостережуваних криволінійних функцій [88]. У 1978 році для випадків, коли випромінювання не є постійним, Chamberlin і Mitchell перевизначили вираз кінетичної константи як добуток кінетичної константи з опроміненням [89]. Ще одним прикладом є модель серії подій, запропонована Severin у 1982 році, яка базується на тому факті, що мікроорганізми мають кілька мішеней, усі з яких повинні бути інактивовані перед загибеллю клітини, або що одне місце всередині мікроорганізму має бути вражене кілька разів, перш ніж наступить інактивація [90].

Усі ці моделі базуються на емпіричних результатах. Емпіричні моделі є невивірковими та простими, тому їх можна відносно легко адаптувати до інших патогенів. Однак для складних систем ці моделі не точно відтворюють фактичні результати та погано реагують на ситуації поза діапазоном досліджуваних робочих умов (рекомендується лише інтерполяція). Навпаки, механістичні моделі можуть пояснити такі реакції та процеси. Завдяки своїй точності та строгості, механістичні моделі можуть працювати з будь-якими робочими умовами (інтерполяція та екстраполяція) та поведінкою, наприклад синергією. Однак вони більш специфічні і складніші. Точний опис усіх задіяних біохімічних шляхів далекий від реальності. Таким чином, механістичні моделі охоплюють основні етапи глобального процесу та вважаються оптимальним компромісом між фундаментальним описом процесу та простотою вимог моделі для інженерних цілей [91].

Щоб розробити кінетичні моделі, слід враховувати внески всіх трьох типів пошкодження (екзогенного пошкодження, прямого ендогенного пошкодження та непрямого ендогенного пошкодження). Однак багато кінетичних моделей зосереджуються лише на загальному ендогенному пошкодженні, оскільки важко розділити пряме та непряме ендогенне пошкодження.

3.2.3.1. Ендогенне пошкодження.

Оскільки важливість спектру дії світла в SODIS була продемонстрована раніше [2, 71], багато авторів розробили кінетичні моделі ендогенної фотоінактивації з урахуванням розподілу опромінення.

Кінетичні моделі зазвичай припускають, що всі фотони в діапазоні випромінювання сприяють фотоінактивації однаково. Наприклад, Silverman et al. (2015) [92] припустили, що тільки UVB-випромінювання бере

участь у фотоінактивації вірусу MS2, і, отже, лише цей діапазон випромінювання повинен враховуватися як вхідний параметр для моделювання. Castro-Alferez et al. (2017) [91] досліджували значну важливість UVA-випромінювання в дезінфекції кишкової палички (ігноруючи прямі пошкодження, спричинені UVB - випромінюванням). Вони розробили механістичну кінетичну модель, враховуючи лише цей діапазон, і визначили найбільш залучені АФК реакції, які беруть участь у інактивації бактерій. Ці моделі добре підходять до експериментальних результатів, отриманих з однаковим спектром випромінювання. Однак вони не враховують розподіл випромінювання та не можуть належним чином реагувати на зміни в спектрі випромінювання, викликані SODIS, що виконується з іншими матеріалами контейнера, часом року чи атмосферними умовами.

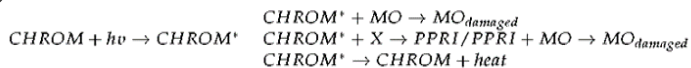
Деякі автори отримували спектральну дію світла для фотоінактивації мікроорганізмів за допомогою джерел монохроматичного випромінювання (через світлодіоди або відсікаючі фільтри). У цьому сенсі вони емпірично визначили біологічну вагову функцію, що описує чутливість мікроорганізму до сонячного світла як функцію довжини хвилі, що є опроміненням, яке досягає мікроорганізму.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C - \int_{\lambda} P(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2)$$

Фішер et al. (2011) [93] визначили цю функцію для вірусів MS2 і PRD1, а Silverman et al. (2016) [94] та Lui et al. (2016) [95] також зробили це для різних штамів бактерій *E. coli* та ентерококів. Однак ці моделі є емпіричними і нічого не говорять нам про те, як і чому відбувається пошкодження.

Як ми знаємо, ендегенне пошкодження виникає, коли внутрішні хромофори збуджуються сонцем, і, отже, вони можуть безпосередньо пошкодити мікроорганізм або сприяти кільком шкідливим реакціям (з PPR1 як проміжним

продуктом) і повернутися до свого початкового основного стану, випромінюючи енергію у вигляді тепла (інфрачервоні фотони).



Активація хромофора визначається його спектром поглинання, а швидкість реакції залежить від кількості поглинутих фотонів. Оскільки етапом визначення швидкості (RTD) є активація хромофора, кінетичну константу можна виразити наступним чином:

$$k = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \cdot \varepsilon_{CHROM}(\lambda) \cdot CHROM \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3)$$

де ϕ – квантовий вихід реакції (пошкоджених мікроорганізмів на фотон) або (утворений PPRI на фотон), $\varepsilon_{CHROM}(\lambda)$ – питомий спектральний коефіцієнт екстинкції хромофора ($\text{мл} \cdot \text{хромофор}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), і $CHROM$ концентрація хромофор ($\text{хромофор} \cdot \text{мл}^{-1}$). виражається в ($\text{Einstein} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$).

Для простих мікроорганізмів спектри дії фотоінактивації точно відображають спектри поглинання РНК/ДНК багатьох вірусів, а також спектр поглинання ДНК найпростішого *S. parvum* [6, 42, 57, 93]. У цих випадках вважається, що РНК/ДНК є унікальним значущим хромофором, і, отже, реакція ендogenous прямого пошкодження є єдиним шляхом фотоінактивації. У цьому сенсі рівняння (3) можна переписати для ендogenous фотоінактивації мікроорганізмів у вигляді:

$$k = \phi \cdot \int_{\lambda} \varepsilon_{DNA/RNA}(\lambda) \cdot C_{DNA/RNA} \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda \quad (4)$$

Цей метод був запропонований Mattle et al. [7], щоб змоделювати сонячну інактивацію вірусу MS2 з механістичної точки зору. Дану кінетичну модель García-Gil та ін. (2020) [9] оптимізували та підтвердили з різними

спектральними коефіцієнтами пропускання контейнерів SODIS. Цю ж процедуру можна адаптувати для моделювання інших мікроорганізмів, інактивованих шляхом прямого пошкодження. Щоб отримати спектр поглинання мікроорганізму (продукт множення спектра поглинання ДНК/РНК на його концентрацію), потрібно лише знати тип і розмір геному. Таким чином García-Gil та ін. (2020) [56] змоделивали інактивацію найпростіших *S. parvum* і перевірили модель з різним спектральним пропусканням з новими матеріалами контейнерів SODIS.

Для складних мікроорганізмів, таких як бактерії, слід враховувати багато хромофорів, які беруть участь у механізмах інактивації. Досі не розроблено жодної моделі, яка б поєднувала спектр дії з внутрішніми реакціями механізмів інактивації.

Щоб спростити розрахунки моделювання, Vione (2021) [96] розробили новий підхід, заснований на монохроматичному наближенні до поліхроматичного спектра, вводячи концепцію еквівалентних монохроматичних довжин хвиль (EMW). EMW — це одна довжина хвилі, яка відтворює поведінку поліхроматичної системи за допомогою монохроматичного рівняння (на основі Lambert–Beer). Дотримуючись цього підходу, рівняння (3) перетворюється на:

$$k = \int_{\lambda} \phi_{app} \cdot \epsilon_{CHROM}(\lambda_{eq}) \cdot CHROM \cdot E(\lambda_{eq}) \cdot d\lambda \quad (5)$$

де ϕ_{app} — видимий квантовий вихід, ϵ_{CHROM} і $E(\lambda_{eq})$ — специфічні спектральні коефіцієнти екстинкції хромофора та опромінення, яке досягає хромофора на еквівалентній довжині хвилі (λ_{eq}), відповідно. Слід зауважити, що ϕ_{app} не зовсім квантовий вихід, а співвідношення між швидкістю реакції поліхроматичного процесу та поглинанням монохроматичного випромінювання при λ_{eq} . З цієї причини може приймати значення до 1. Це те, що відбувається в

поверхневих водах, освітлених повним сонячним спектром. Однак для SODIS діапазон довжин хвиль, які досягають води, може сильно відрізнятися залежно від матеріалу контейнера та може навіть поглинати на еквівалентній довжині хвилі. У цьому сенсі нова еквівалентна довжина хвилі повинна бути оцінена для кожного нового матеріалу.

3.2.3.2. Екзогенне пошкодження

Екзогенна інактивація зазвичай моделюється як сума внесків інактивації, створених PPR1, виявленими у водній матриці. Загальна форма для вираження кінетичних швидкостей використовує кінетичне рівняння другого порядку як функцію PPR1 та концентрації мікроорганізмів таким чином:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{PPR1} \cdot C \cdot PPR1 \quad (6)$$

Однак визначити концентрації PPR1 у водній матриці складно, оскільки вона залежить від складу води та спектрального опромінення. Розчинені органічні речовини є основними речовинами, які продукують зовнішній PPR1. Щоб визначити механізм виробництва PPR1, потрібна детальна характеристика складу води (концентрації та спектр дії). Щоб уникнути цього, стаціонарні концентрації PPR1 вимірюються безпосередньо у водоймі. Однак слід зазначити інше обмеження, оскільки концентрації PPR1 можуть змінюватися в просторі в межах об'єму контейнера через відмінності в розподілі опромінення. Для вирішення цього можна застосувати доступне програмне забезпечення APEX [31, 33]. Кінетична модель APEX передбачає фотохімічні реакції та фотоперетворення забруднюючих речовин/мікроорганізмів як функцію хімічного складу води, для довжини оптичного шляху (і глибини води) сонячного світла у воді та його спектрального розподілу. Модель застосовує рівняння (5) для кожної водної речовини для

розрахунку концентрації PPRi, а пізніше використовує рівняння (6) для розрахунку швидкості дезінфекції для екзогенного пошкодження. Однак необхідні ключові вхідні дані про параметри фотореактивності забруднювачів /мікроорганізмів, такі як квантовий вихід прямого фотолізу та константи швидкості реакції другого порядку з OH^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$ і $^3\text{CDOM}^*$. У літературі повідомлялося про константи швидкості другого порядку для різних вірусів (MS2, PhiX174, HadV і ротавірус) і PPRi (синглетний кисень, гідроксильний радикал, карбонатні радикали та збуджена розчинена органічна речовина) [7, 43, 46, 92]. Однак у деяких випадках для однієї реакції існують різні значення кінетичної константи. Наприклад, кінетична константа другого порядку для інактивації MS2 за допомогою PPRi синглетного кисню була повідомлена Mattle et al. як $3,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7] і як $3,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Silverman et al. [92]. Ці розбіжності можуть бути спричинені завищеними припущеннями або відмінностями між асоціацією сенсibilізатор–вірус, яка залежить від водної матриці [2]. Крім того, оскільки просування PPRi залежить від збудження хромофорів у водоймі, склад води та спектральне опромінення можуть відігравати важливу роль. З цих причин рекомендується отримувати специфічні кінетичні константи для кожної конкретної води.

3.2.4. Температурне моделювання.

Інші модифікації закону Chick–Watson були використані для моделювання термічної інактивації. У 1978 році Mancini [97] визначив кінетичну константу експоненціальною функцією, що залежить від температури. Пізніше ця модель термічної інактивації була прийнята Peng et al. [63] для моделювання інактивації *S. parvum*, а також McGuigan et al. [72] для моделювання інактивації *E. coli*. По

суті, ці публікації були першими підходами до кінетики, які враховували радіаційно-температурний синергічний ефект. Вони повідомили про параметр синергії, який помножив суму кінетичних констант світла та температури. Значення цього параметра більше 1 вказують на наявність синергії.

Усі попередні підходи дуже близькі до відомого рівняння Arrhenius, яке широко використовувалося для моделювання температурної залежності швидкостей реакцій (складних і елементарних), що виражає термокінетичну константу як функцію температури наступним чином:

$$k_T = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

де R – універсальна газова стала, E_a – енергія активації, k_0 – передекспоненціальний фактор. Це рівняння розглядається як емпіричне співвідношення, оскільки E_a і k_0 є незалежними від температури константами, експериментально визначеними для кожної реакції. Незважаючи на це міркування, Arrhenius надав фізичне пояснення рівняння, оскільки концепція енергії активації вказує на мінімальну кількість енергії, яку набувають речовини для реакції. Цей термін виправдовує експоненціальний характер зв'язку та може бути розрахований за допомогою статистичних методів. Для реакцій, у яких співвідношення між кінетичною швидкістю та температурою більше, ніж експоненціальне, можна використовувати модифіковане рівняння Arrhenius (рівняння 8):

$$k_T = k_0' \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

де передекспоненціальний фактор пропорційний T^n , де T температура і n константа. Якщо n приймає значення 1,0, цей варіант стає оригінальним рівнянням Arrhenius.

Це рівняння для порогової температури виглядає наступним чином:

$$k_T - k_o \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (9)$$

Peleg et al. (2012) [98] продемонстрували, що порогову температуру можна пригнічувати, що передбачає різне значення для того самого значення. Однак температурний поріг можна зберегти як концептуальний поріг для врахування температури, вище якої спостерігається тепловий ефект.

Підхід рівняння Arrhenius був використаний Castro-Alferez et al. (2017) [91], щоб включити інактивацію бактерій кишкової палички в темряві, а також синергетичний ефект ультрафіолетового випромінювання, включаючи цю температурну залежність у кінетичну константу фотоінактивації їхньої механічної моделі. Однак ця кінетична модель не враховує спектр дії (реакції описані як рівняння 1). Інтеграція як спектральної дії, так і синергічного ефекту може бути можливою, якщо реакції описані як у рівнянні (3), а квантовий вихід виражений як залежний від температури. Цю техніку використали García-Gil et al. (2020) [69] для моделювання інактивації вірусу MS2 та García-Gil et al. (2020) [56] для моделювання інактивації *C. parvum*.

3.2.5. Комплексні кінетичні моделі.

Комплексна кінетична модель повинна враховувати всі важливі фактори, що впливають на інактивацію мікроорганізму. Коли всі важливі фотоактивовані процеси та термічні ефекти ідентифіковані та кінетично описані відповідно до вищезгаданих підходів, можна вирішити баланс інактивації мікроорганізмів. Для цього інактивація мікроорганізму залежить від усіх реакцій, пов'язаних з

ендогенним пошкодженням (ендогенні хромофори), синергетичними ефектами, екзогенним пошкодженням (зовнішній PPRI) і темною інактивацією (зазвичай теплова інактивація):

$$\frac{dC}{dt} = -(k_{endo} + k_{exo} + k_{dark}) \cdot C \quad (10)$$

де

$$k_{endo} = \sum \int_{\lambda} \phi(\lambda, T) \cdot \epsilon_{CHROM}(\lambda) \cdot CHROM \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$k_{exo} = \sum k_{PPPRI} \cdot PPRI$$

$$k_{dark} = k_T$$

Однак деякі швидкості реакції можуть залежати від інших непостійних речовин. Таким чином, необхідно також враховувати баланс маси цих речовин.

Якщо опромінення однорідне всередині контейнера SODIS, рівняння (10) можна розв'язати, оскільки воно є постійним. Якщо опромінення не є однорідним, але вода добре перемішана, рівняння (10) можна розв'язати, використовуючи унікальне значення, яке представляє середнє падаюче випромінювання в загальному об'ємі. Це значення можна отримати за допомогою актинометрії або за допомогою методів обчислювальної гідродинаміки (CFD), заснованих на чисельному моделюванні. Якщо опромінення не є однорідним і реактор недостатньо змішаний, рівняння (10) необхідно розв'язувати одночасно в кожному диференціальному об'ємі, і це можливо лише за допомогою методів CFD.

3.2.5.1. Обчислювальна гідродинаміка (CFD)

Розв'язування числових рівнянь зазвичай виконується за допомогою обчислювальної гідродинаміки (CFD). Ця техніка виявилася дуже перспективним інструментом у проектуванні, оптимізації та масштабуванні рідинних систем, оскільки вона економить час, кошти та

зусилля. Вона заснована на поділі простору на численні дискретні комірки та розв'язуванні рівнянь у кожній комірці для всіх задіяних явищ. Його головна перевага у фотоактивованих процесах полягає в можливості поєднання строгих розрахунків рівняння переносу випромінювання (RTE) з гідродинамікою, передачею випромінювання, транспортуванням маси та швидкістю хімічної реакції всередині реактора. RTE — це інтегрально-диференціальне рівняння, яке описує шлях фотонних променів крізь об'єм із відповідними втратами енергії через поглинання та розсіювання назовні та збільшення енергії через розсіювання в інших напрямках. У випадку процесу SODIS водну матрицю можна розглядати як однорідне тіло, і випромінювання можна знехтувати через робочі температури. У цьому сенсі RTE набуває такої форми [99, 100]:

$$\frac{dI_{\lambda,\Omega}}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda,\Omega} - \sigma_{\lambda}I_{\lambda,\Omega} + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda,\Omega'} d\Omega' \quad (11)$$

де $I_{\lambda,\Omega}$ — інтенсивність фотонів з довжиною хвилі λ , що поширюються вздовж напрямку Ω , s — диференціальний простір, κ_{λ} — об'ємний коефіцієнт поглинання, σ_{λ} — об'ємний коефіцієнт розсіювання, $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ — фазова функція, яка описує спрямований розподіл розсіяного випромінювання. Розв'язок цього рівняння дозволяє оцінити поле випромінювання в будь-якій точці (диференціального простору) всередині об'єму реактора.

Вирішення RTE може бути виконано за допомогою кількох різних підходів. Метод дискретних ординат (DOM) розв'язує поле випромінювання в будь-якій точці всередині геометрії для кінцевої кількості дискретних тілесних кутів, кожен з яких пов'язаний із напрямним вектором. Цей метод є найбільш універсальним і строгим, оскільки він дозволяє враховувати властивості випромінювання, поглинання та розсіювання поверхонь і об'ємів за довжиною хвилі. Це також справедливо для всього діапазону оптичних товщин і

транспортування розчину або випромінювання через напівпрозорі стінки. Коли використовується DOM, просторова дискретизація обчислювальної області береться безпосередньо з топології сітки. Однак спрямована дискретизація для RTE явно вказується за допомогою кутової дискретизації октанта сфери в телесних кутах $N\theta \times N\phi$, які також називаються контрольними кутами, що відповідають напрямкам, у яких розв'язується RTE. Вибір кутової дискретності та сітки необхідно ретельно вивчити, щоб гарантувати незалежні результати від складності кутової та просторової дискретності. Однак чим більше число поділок, тим вищі обчислювальні витрати. Тому потрібно знайти баланс.

Після того, як розподіл падаючого випромінювання відомий, можна отримати середнє значення шляхом інтегрування в об'ємі чи поверхні. Деяке програмне забезпечення CFD можна використовувати для вирішення числових рівнянь поля випромінювання. Наприклад, OpenFOAM — це безкоштовне програмне забезпечення CFD з відкритим вихідним кодом із великими можливостями, де користувачі можуть налаштувати рішення для конкретної проблеми. Нещодавно було розроблено та реалізовано метод дискретних ординат (DOM) у межах цієї моделі [101]. Комерційне програмне забезпечення CFD, таке як ANSYS Fluent або COMSOL, також містить рішення RTE. García-Gil та ін. (2020) [24] використовували програмне забезпечення Ansys Fluent, щоб визначити основну роль бікарбонатів, розчинних вуглеводів, гумінових кислот та твердих речовин як послаблювачів випромінювання в процесі SODIS для контейнерів великого об'єму. Крім того, вони розробили прогностичну модель, яка оцінює необхідний час сонячного опромінення на основі середньої інтенсивності випромінювання та його однорідності в контейнері залежно

від природних речовин у воді.

3.3. Висновки

На сьогоднішній день визначено три основні проблеми, які сповільнюють впровадження стандартного процесу SODIS, незважаючи на те, що він є одним із найдоступніших і найдешевших НWT:

(1) Низький обсяг партії пляшок.

(2) Обмежена ефективність SODIS при використанні ПЕТ-пляшок проти вірусів і найпростіших.

(3) Переоцінка рекомендованого часу експозиції.

Вивчаються нові вдосконалення, щоб подолати ці обмеження. Використання великої кількості пляшок об'ємом 2 л для задоволення щоденних потреб у споживанні безпечної питної води підвищує ризик повторного зараження. У цьому сенсі збільшення масштабу від однієї пляшки об'ємом 2 л до контейнера великої ємності (20–25 л) є можливим рішенням для зменшення кількості контейнерів. Проте збільшення об'єму контейнерів SODIS має бути ретельно розглянуте, щоб переконатися, що вплив характеристик води на розподіл радіації (поглинання та розсіювання) враховується для проведення поглибленої оцінки радіації, яка досягає патогенів. Точна оцінка розподілу випромінювання може вимагати використання програмного забезпечення CFD для вирішення складних числових рівнянь, заощаджуючи витрати, зусилля та час, але також вимагаючи спеціального навчання та витрат на обчислення.

Щодо обмежень SODIS на основі ПЕТ проти вірусів і найпростіших, деякі дослідники зосередилися на вивченні інших потенційних матеріалів для виготовлення реакторів SODIS для забезпечення дезінфекції або скорочення необхідного часу сонячного впливу. Однак при виборі нових

матеріалів необхідно також враховувати їх оптичні та механічні властивості, довговічність і доступність. Процес SODIS є одним із найдешевших НWT. Вибір нових матеріалів не може збільшити витрати, або довговічність контейнера повинна компенсувати будь-яке збільшення вартості. Однак часто домогосподарства не мають необхідних початкових інвестицій, тому вони використовують найдешевші матеріали. Той факт, що рекомендований час експозиції є завищеним, походить від розбіжностей у повідомлених показниках сонячної дезінфекції, іноді навіть для тих самих мікроорганізмів. Причина, чому це відбувається, полягає в тому, що більшість кінетичних моделей не враховують усі змінні, які сприяють інактивації: опромінення, спектральний розподіл, температура, матеріал контейнера, склад води та патогенні види, усе різко змінює ефективність інактивації. Точна модель повинна враховувати всі змінні, особливо для порівняння показників інактивації з різних моделей або прогнозування необхідного часу сонячного опромінення за змінних польових умов. Уважніше вивчення нових матеріалів і розмірів реакторів SODIS, а також розробка більш точних кінетичних моделей зробить процес SODIS швидшим і безпечнішим і, безсумнівно, сприятиме більш широкому прийняттю та поширенню.

Література

1. García-Gil Á., García-Muñoz, R. A., McGuigan K. G., Marugán J. Solar water disinfection to produce safe drinking water: a review of parameters, enhancements, and modelling approaches to make SODIS faster and safer. *Molecules*. 2021 26 (11), 3431. <https://doi.org/10.3390/molecules26113431>

2. Nelson K.L. et al. Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: A review of mechanisms and modeling approaches. *Environ. Sci. Process. Impacts*. 2018, 20, 1089–1122.
3. Kohn T., Mattle M.J., Minella M., Vione D. A modeling approach to estimate the solar disinfection of viral indicator organisms in waste stabilization ponds and surface waters. *Water Res.* 2016, 88, 912–922.
4. Parker K.M., Mitch W.A. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2016, 113, 5868–5873.
5. Silverman A.I., Tay N. Machairas, N. Comparison of biological weighting functions used to model endogenous sunlight inactivation rates of MS2 coliphage. *Water Res.* 2019, 151, 439–446.
6. Busse M.M. et al. Responses of *Salmonella typhimurium* LT2, *Vibrio harveyi*, and *Cryptosporidium parvum* to UVB and UVA radiation. *Chem. Eng. J.* 2019, 371, 647–656.
7. Mattle M.J., Vione D., Kohn T. Conceptual model and experimental framework to determine the contributions of direct and indirect photoreactions to the solar disinfection of MS2, phiX174, and adenovirus. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 334–342.
8. García-Gil Á. et al. Material selection and prediction of solar irradiance in plastic devices for application of solar water disinfection (SODIS) to inactivate viruses, bacteria and protozoa. *Sci. Total Environ.* 2020, 730, 139126.
9. Fisher M.B., Iriarte M., Nelson K.L. Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: Effects of additives and alternative container materials. *Water Res.* 2012, 46, 1745–1754.

10. Lawrie K. et al. UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags. *Sens. Actuators B Chem.* 2015, 208, 608–615.
11. Ubomba-Jaswa E. et al. Investigating the microbial inactivation efficiency of a 25 L batch solar disinfection (SODIS) reactor enhanced with a compound parabolic collector (CPC) for household use. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010, 85, 1028–1037.
12. Reyneke B. et al. Validation of large-volume batch solar reactors for the treatment of rainwater in field trials in sub-Saharan Africa. *Sci. Total Environ.* 2020, 717, 137223.
13. García-Gil Á., Casado C., Pablos C., Marugán J. Novel procedure for the numerical simulation of solar water disinfection processes in flow reactors. *Chem. Eng. J.* 2019, 376, 120194.
14. Mac Mahon J., Gill L.W. Sustainability of novel water treatment technologies in developing countries: Lessons learned from research trials on a pilot continuous flow solar water disinfection system in rural Kenya. *Dev. Eng.* 2018, 3, 47–59.
15. Kalt P. et al. A solar disinfection water treatment system for remote communities. *Procedia Eng.* 2014, 78, 250–258.
16. Wegelin M., Sommer B. Solar water disinfection (SODIS)-destined for worldwide use? *Waterlines* 1998, 16, 30–32.
17. Fagan H.G., Linnane K.S., McGuigan K.G., Rugamayo A. *Water is Life—Progress to Secure Water Provision in Rural Uganda*; Practical Action Publishing: Rugby, UK, 2015; ISBN 185339890X.

18. Martínez-García A. et al. Assessment of a pilot solar V-trough reactor for solar water disinfection. *Chem. Eng. J.* 2020, 399, 125719.
19. Gillen K.T., Celina M. Predicting polymer degradation and mechanical property changes for bombined radiation-thermal aging environments. *Rubber Chem. Technol.* 2017, 91, 27–63.
20. Martin J.R., Gardner R.J. Effect of long term humid aging on plastics. *Polym. Eng. Sci.* 1981, 21, 557–565.
21. White J.R. Polymer ageing: Physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chim.* 2006, 9, 1396–1408.
22. Rånby B. Basic reactions in the photodegradation of some important polymers. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 1993, 30, 583–594.
23. Kircher, K. *Chemical Reactions in Plastics Processing*; C. Hanser: Munich, Germany, 1987.
24. García-Gil Á. et al. Solar Water Disinfection in high-volume containers: Are naturally occurring substances attenuating factors of radiation? *Chem. Eng. J.* 2020, 339, 125852.
25. Gall M.P., Davies-Colley R.J., Merrilees R.A. Exceptional visual clarity and optical purity in a sub-alpine lake. *Limnol. Oceanogr.* 2013, 58, 443–451.
26. Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species. *Chemistry* 2014, 20, 10590–10606.
27. McNeill K., Canonica S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: Reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. *Environ. Sci. Process. Impacts* 2016, 18, 1381–1399.

28. Zafiriou O.C. Sources and reactions of OH and daughter radicals in seawater. *J. Geophys. Res.* 1974, 79, 4491–4497.
29. Hoigné J. et al. Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants. In *Aquatic Humic Substances; Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1988; Volume 219, pp. 23–363. ISBN 9780841214286.
30. Foote C.S., Selverstone V., Arthur G. *Active Oxygen in Chemistry*; Springer: New York, NY, USA, 1995; Volume 2.
31. Bodrato M., Vione D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): A free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. *Environ. Sci. Process. Impacts* 2014, 16, 732–740.
32. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. *Environmental Organic Chemistry*, 3rd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1993.
33. Vione D. A critical view of the application of the APEX software (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics) to predict photoreaction kinetics in surface freshwaters. *Molecules* 2020, 25, 9.
34. Smit K.C. *The Science of Photobiology*, 2nd ed.; Smit, K.C., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 1989.
35. Davies M.J. Singlet oxygen-mediated damage to proteins and its consequences. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2003, 305, 761–770.
36. Boreen A.L., Edhlund B.L., Cotner J.B., McNeill K. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 5492–5498.

37. Lundeen R.A., Janssen E.M.-L., Chu C., McNeill K. Environmental Photochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins. *Chimia* 2014, 68, 812–817.
38. Michaeli A., Feitelson J. Reactivity of singlet oxygen toward amino acids and peptides. *Photochem. Photobiol.* 1994, 59, 284–289.
39. Parashar U.D. et al. Global mortality associated with rotavirus disease among children in 2004. *J. Infect. Dis.* 2009, 200 (Suppl. 1), S9–S15.
40. Love D.C., Silverman A., Nelson K.L. Human virus and bacteriophage inactivation in clear water by simulated sunlight compared to bacteriophage inactivation at a Southern California beach. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 6965–6970.
41. Theitler D.J. et al. Synergistic effect of heat and solar UV on DNA damage and water disinfection of *E. Coli* and bacteriophage MS2. *J. Water Health* 2012, 10, 605–618.
42. Lytle C.D., Sagripanti J.-L. Predicted inactivation of viruses of relevance to biodefense by solar radiation. *J. Virol.* 2005, 79, 14244–14252.
43. Kohn T., Nelson K.L. Sunlight-mediated inactivation of MS2 coliphage via exogenous singlet oxygen produced by sensitizers in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 192–197.
44. Kohn T., Grandbois M., McNeill K., Nelson K.L. Association with natural organic matter enhances the sunlight-mediated inactivation of MS2 coliphage by singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 4626–4632. [Google Scholar] [CrossRef]
45. Romero-Maraccini O.C. et al. Sunlight-induced inactivation of human Wa and porcine OSU rotaviruses in the presence of exogenous photosensitizers. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 11004–11012.

46. Rosado-Lausell S.L. et al. Roles of singlet oxygen and triplet excited state of dissolved organic matter formed by different organic matters in bacteriophage MS2 inactivation. *Water Res.* 2013, 47, 4869–4879.
47. Chen S., Schopfer P. Hydroxyl-radical production in physiological reactions. *Eur. J. Biochem.* 1999, 260, 726–735.
48. Seaver L.C., Imlay J.A. Alkyl hydroperoxide reductase is the primary scavenger of endogenous hydrogen peroxide in *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* 2001, 183, 7173–7181.
49. Giannakis S., Darakas E., Escalas-Cañellas A., Pulgarin C. Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater. *Chem. Eng. J.* 2015, 281, 588–598.
50. Sinha R.P., Häder D.-P. UV-induced DNA damage and repair: A review. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002, 1, 225–236.
51. Maraccini P.A., Wenk J., Boehm A.B. Exogenous indirect photoinactivation of bacterial pathogens and indicators in water with natural and synthetic photosensitizers in simulated sunlight with reduced UVB. *J. Appl. Microbiol.* 2016, 121, 587–597.
52. Maraccini P.A., Wenk J., Boehm A.B. Photoinactivation of eight health-relevant bacterial species: Determining the importance of the exogenous indirect mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 5050–5059.
53. Kotloff K.L. et al. Burden and aetiology of diarrhoeal disease in infants and young children in developing countries (the Global Enteric Multicenter Study, GEMS): A prospective, case-control study. *Lancet* 2013, 382, 209–222.

54. Sow S.O. et al. The burden of *Cryptosporidium* diarrheal disease among children <24 months of age in moderate/high mortality regions of Sub-Saharan Africa and South Asia, utilizing data from the Global Enteric Multicenter Study (GEMS). *PLoS Negl. Trop. Dis.* 2016, *10*, e0004729.
55. Gómez-Couso H. et al. Comparison of different solar reactors for household disinfection of drinking water in developing countries: Evaluation of their efficacy in relation to the waterborne enteropathogen *Cryptosporidium parvum*. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 2012, *106*, 645–652.
56. García-Gil Á. et al. Kinetic modeling of the synergistic thermal and spectral actions on the inactivation of *Cryptosporidium parvum* in water by sunlight. *Water Res.* 2020, *185*, 116226.
57. Liu Y. et al. Inactivation mechanisms of *Cryptosporidium parvum* oocysts by solar ultraviolet irradiation. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2015, *1*, 188–198.
58. Linden K.G., Shin G., Sobsey M.D. Comparative effectiveness of UV wavelengths for the inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts in water. *Water Sci. Technol.* 2001, *43*, 171–174.
59. Beck S.E. et al. Action spectra for validation of pathogen disinfection in medium-pressure ultraviolet (UV) systems. *Water Res.* 2015, *70*, 27–37.
60. Leuenberger P. et al. Cell-wide analysis of protein thermal unfolding reveals determinants of thermostability. *Science* 2017, *355*, eaai7825.
61. Mackey B.M., Miles C.A., Parsons S.E., Seymour D.A. Thermal denaturation of whole cells and cell components of *Escherichia coli* examined by differential

- scanning calorimetry. *J. Gen. Microbiol.* 1991, *137*, 2361–2374
62. Fayer R., Nerad T. Effects of low temperatures on viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, *62*, 1431.
63. Peng X., Murphy T., Holden N.M. Evaluation of the effect of temperature on the die-off rate for *Cryptosporidium parvum* oocysts in water, soils, and feces. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008, *74*, 7101–7107.
64. Jenkins M.B. et al. Significance of wall structure, macromolecular composition, and surface polymers to the survival and transport of *Cryptosporidium parvum* Oocysts. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010, *76*, 1926–1934.
65. King B.J., Keegan A.R., Monis P.T., Saint C.P. Environmental temperature controls *Cryptosporidium* oocyst metabolic rate and associated retention of infectivity. *Appl. Environ. Microbiol.* 2005, *71*, 3848–3857.
66. Gómez-Couso H., Fontán-Sainz M., Fernández-Alonso J., Ares-Mazás E. Excystation of *Cryptosporidium parvum* at temperatures that are reached during solar water disinfection. *Parasitology* 2009, *136*, 393–399.
67. Smith H.V., Nichols R.A.B., Grimason A.M. *Cryptosporidium* excystation and invasion: Getting to the guts of the matter. *Trends Parasitol.* 2005, *21*, 133–142.
68. Seo K., Lee J.E.U.N., Lim M.I.Y., Ko G. Effect of temperature, pH, and NaCl on the inactivation kinetics of murine norovirus. *J. Food Prot.* 2012, *75*, 533–540.
69. García-Gil Á., Martínez A., Polo-López M.I., Marugán J. Kinetic modeling of the synergistic thermal and spectral actions on the inactivation of viruses in water by sunlight. *Water Res.* 2020, *183*, 116074.

70. Šolić M., Krstulović N. Separate and combined effects of solar radiation, temperature, salinity, and pH on the survival of faecal coliforms in seawater. *Mar. Pollut. Bull.* 1992, 24, 411–416.
71. McGuigan K.G. et al. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *J. Hazard. Mater.* 2012, 235, 29–46.
72. McGuigan K.G. et al. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: Characterizing the bacterial inactivation process. *J. Appl. Microbiol.* 1998, 84, 1138–1148.
73. Romero O.C., Straub A.P., Kohn T., Nguyen T.H. Role of temperature and Suwannee River Natural Organic Matter on inactivation kinetics of rotavirus and bacteriophage MS2 by solar irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 10385–10393.
74. Castro-Alfárez M., Polo-López M.I., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection. *Chem. Eng. J.* 2017, 316, 111–120.
75. Mani S.K., Kanjur R., Bright Singh, I.S., Reed R.H. Comparative effectiveness of solar disinfection using small-scale batch reactors with reflective, absorptive and transmissive rear surfaces. *Water Res.* 2006, 40, 721–727.
76. Casado C., García-Gil Á., van Grieken R., Marugán J. Critical role of the light spectrum on the simulation of solar photocatalytic reactors. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 252, 1–9.
77. Kehoe S.C. et al. Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors. *Water Res.* 2001, 35, 1061–1065.

78. Rijal G.K., Fujioka R.S. Use of reflectors to enhance the synergistic effects of solar heating and solar wavelengths to disinfect drinking water sources. *Water Sci. Technol.* 2004, 48, 481–488.
79. Martín-Sómer M. et al. High-performance low-cost solar collectors for water treatment fabricated with recycled materials, open-source hardware and 3d-printing technologies. *Sci. Total Environ.* 2021, 784, 147119.
80. Lambert J.H. *Photometria Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae*; Eberhardt Klett: Augsburg, Germany, 1760.
81. Beer A. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Ann. Phys.* 1852, 162, 78–88.
82. Kirk J. *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1994; ISBN 9780511623370.
83. Boyd C.E. Solar radiation and water temperature. In *Water Quality*; Springer: Cham, Switzerland, 2020; pp. 21–39.
84. Brutsaert W. Heat and mass transfer to and from surfaces with dense vegetation or similar permeable roughness. *Bound.-Layer Meteorol.* 1979, 16, 365–388.
85. Rutherford J.C. et al. Predicting the effects of shade on water temperature in small streams. *N. Z. J. Mar. Freshw. Res.* 1997, 31, 707–721.
86. Chick H. An investigation of the laws of disinfection. *J. Hyg.* 1908, 8, 92–158.
87. Watson H.E. A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant. *J. Hyg.* 1908, 8, 536–542.
88. Hom L.W. Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *J. Sanit. Eng. Div.* 1972, 98, 183–194.
89. Chamberlin C.E., Mitchell R. A decay model for enteric bacteria in natural waters. In *Water Pollution*

- Microbiology*; Mitchell, R., Ed.; Willey-Interscience Publication: Hoboken, NJ, USA, 1978; pp. 325–348.
90. Severin B.F., Suidan M.T., Engelbrecht R.S. Kinetic modeling of U.V. disinfection of water. *Water Res.* 1982, *17*, 1669–1678.
 91. Castro-Alfárez M., Polo-López M.I., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. Mechanistic model of the *Escherichia coli* inactivation by solar disinfection based on the photo-generation of internal ROS and the photo-inactivation of enzymes: CAT and SOD. *Chem. Eng. J.* 2017, *318*, 214–223.
 92. Silverman A.I. et al. Sunlight inactivation of viruses in open-water unit process treatment wetlands: Modeling endogenous and exogenous inactivation rates. *Environ. Sci. Technol.* 2015, *49*, 2757–2766.
 93. Fisher M.B., Love D.C., Schuech R., Nelson K.L. Simulated sunlight action spectra for inactivation of MS2 and PRD1 bacteriophages in clear water. *Environ. Sci. Technol.* 2011, *45*, 9249–9255.
 94. Silverman A.I., Nelson K.L. Modeling the endogenous sunlight inactivation rates of laboratory strain and Wastewater *E. coli* and *enterococci* using biological weighting functions. *Environ. Sci. Technol.* 2016, *50*, 12292–12301.
 95. Lui G.Y. et al. Point-of-use water disinfection using ultraviolet and visible light-emitting diodes. *Sci. Total Environ.* 2016, *553*, 626–635.
 96. Vione D. The modelling of Surface-Water photoreactions made easier: Introducing the concept of ‘equivalent monochromatic wavelengths’. *Water Res.* 2021, *190*, 116675.
 97. Mancini J.L. Numerical estimates of coliform mortality rates under various conditions. *Water Pollut. Control. Fed.* 1978, *50*, 2477–2484.

98. Peleg M., Normand M.D., Corradini M.G. The Arrhenius equation revisited. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2012, 52, 830–851.
99. Ansys I. *ANSYS FLUENT Theory Guide*; Ansys, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2012.
100. Cassano A.E., Alfano O.M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today* 2000, 58, 167–197.
101. Moreno J., Casado C., Marugán J. Improved discrete ordinate method for accurate simulation radiation transport using solar and LED light sources. *Chem. Eng. Sci.* 2019, 205, 151–164.

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ І ПІДХОДІВ ДО МОДЕЛЮВАННЯ ІНАКТИВАЦІЇ СОНЯЧНИМ СВІТЛОМ МІКРООРГАНІЗМІВ У ВОДИ

Небезпечні для здоров'я мікроорганізми, присутні в природних поверхневих водах та інженерних очисних системах, які піддаються впливу сонячного світла, можуть бути інактивовані складним набором взаємодіючих механізмів. Загальний вплив сонячного світла залежить від сонячного спектрального опромінення, чутливості конкретного мікроорганізму до кожного механізму та якості води. Швидкість інактивації може змінюватися на порядки залежно від мікроорганізму та умов середовища. Природна органічна речовина (NOM) має великий вплив, оскільки вона може послаблювати випромінювання і таким чином зменшувати інактивацію ендогенних механізмів. Одночасно NOM сенсибілізує утворення реактивних проміжних продуктів, які можуть пошкоджувати мікроорганізми через екзогенні механізми. Щоб точно передбачити інактивацію та спроектувати інженерні системи, які посилюють сонячну інактивацію, необхідно змоделювати ці процеси, хоча деякі деталі ще недостатньо вивчені. У критичному огляді [1] автори підсумовують фотофізику, хімію та біологію, які лежать в основі інактивації сонячним світлом, а також цілі пошкодження та реакції клітин на вплив сонячного світла. Віруси, які не сприйнятливі до екзогенної інактивації, інактивуються лише за наявності довжин хвиль ультрафіолетового випромінювання (280–320 нм), наприклад, у дуже чистій відкритій воді або в контейнерах, прозорих для ультрафіолетового випромінювання. Бактерії чутливі до хвиль дещо більшої довжини. Деякі віруси та бактерії (особливо грампозитивні) чутливі до екзогенної інактивації, яка може бути ініційована як видимим, так і

ультрафіолетовим випромінюванням. Розглянуто підходи до моделювання інактивації сонячним світлом та проілюстровано, як умови навколишнього середовища можуть різко змінити швидкість інактивації організмів. Наслідки цього механістичного розуміння сонячної інактивації обговорюються для ряду застосувань, включаючи рекреаційну якість води, природні системи очищення, сонячну дезінфекцію питної води (SODIS) і посилену інактивацію за допомогою використання сенсibilізаторів і фотокаталізаторів. Нарешті, визначено пріоритети для майбутніх досліджень, які сприятимуть розумінню ключової ролі, яку дезінфекція сонячним світлом відіграє в природних системах, і потенціалу посилення цього процесу в інженерних системах [1].

Ґрунтовні огляди теорії та практики SODIS були опубліковані Reed (2004) [2] і оновлені McGuigan et al. (2012) [3]. Найпоширеніший підхід передбачає наповнення пластикових пляшок з-під напоїв (наприклад, 1,5 л із поліетилентерефталату /ПЕТ/) водою, яка підлягає обробці, і витримування їх на сонячному світлі протягом одного дня; якщо погода хмарна, рекомендований час експозиції становить 2 дні [2]. Основним фотохімічним механізмом, за допомогою якого бактерії інактивуються під час звичайного SODIS, є ендогенна непряма інактивація. Пряма інактивація, ймовірно, мінімальна, оскільки ПЕТ-пляшки не пропускають ультрафіолетове світло В [4], а екзогенна інактивація, ймовірно, мінімальна в більшості вод, що використовуються для пиття, оскільки в ній присутня невелика кількість екзогенних сенсibilізаторів. За відсутності високих температур інактивація більшості вірусів під час звичайного SODIS, ймовірно, буде поганою [5] особливо у водах з низькою фотореактивністю [4], враховуючи, що інактивація вірусів сонячним світлом відбувається через прямі та екзогенні механізми.

Використання матеріалів для контейнерів, які є більш прозорими для сонячного світла, зокрема для довжин хвиль УФВ, може збільшити фотоінактивацію індикаторних бактерій і вірусів за допомогою SODIS [4].

Під час SODIS існує ймовірність значного зростання температури води під час впливу сонячного світла, що підвищує ефективність фотоінактивації [3]. Синергічні температурні ефекти помітні вище 30 °C [3, 6, 7]; вище ~70 °C термічна інактивація (пастеризація) стає швидшою, ніж фотоінактивація. Повідомлялося, що різні модифікації контейнерів SODIS посилюють вплив температури, включаючи фарбування дна контейнера в чорний колір, розміщення пляшок на чорній поверхні, розміщення пляшок у сонячній печі та концентрацію сонячного світла за допомогою дзеркал, зокрема складні параболічні колектори [3, 8, 9]. Механістичне моделювання дало цінну інформацію про вплив ключових параметрів, таких як ясне небо проти хмар, каламутність і матеріал контейнера на інактивацію кишкової палички в пляшках SODIS і параболічних реакторах [7].

Значні дослідницькі зусилля були спрямовані на розробку практичних підходів для посилення дезінфекції сонячним світлом. Один із найпростіших таких підходів передбачає додавання H_2O_2 до розчину під час сонячного опромінення для прискорення інактивації певних вірусів, бактерій і грибків порівняно з традиційними процесами SODIS [4, 10-14]. Спостережувані переваги додавання H_2O_2 можна пояснити його участю в ендогенних процесах або екзогенних фото-фентонових реакціях за участю Fe^{2+} або Fe^{3+} . Останні пов'язані з біомолекулами, присутніми в цільових мікробних агентах [4, 10, 15, 16] або природного Fe^{3+} , пов'язаного з Fe-(гідр)оксидними комплексами, комплексами Fe-органічний ліганд (утворюється через взаємодію з кислотними групами в NOM), та/або тверді

оксиди Fe, присутні у воді, яка підлягає обробці. Очікується, що процеси фото-Фентону в кожному випадку призведуть до виробництва таких окислювачів, як $\cdot\text{OH}$ або Fe^{4+} , залежно від рН розчину [16-18]. Відповідно, інактивація виявляється особливо ефективною, коли води, в які додають H_2O_2 , також містять значну кількість заліза в об'ємному розчині [14, 16, 19], або доповнені міддю в присутності аскорбінової кислоти, ймовірно, через здатність міді брати участь у Фентон-подібних реакціях [4, 10].

Для води, яка природним чином не збагачена Fe, ефективність процесів SODIS також може бути покращена шляхом додавання Fe (з додаванням або без додавання H_2O_2) для стимулювання екзогенних процесів фото-Фентона [16, 20, 21]. Додавання Fe також може дати перевагу посилених ендогенних фото-Фентон реакцій в бактеріальних клітинах завдяки опосередкованому сидерофорами внутрішньоклітинному накопиченню доданого Fe [22]. Доповнення води органічною кислотою, такою як цитрат, може сприяти подальшому покращенню виходу окиснювача, покращуючи розчинність Fe через утворення стабільних комплексів метал-ліганд, які самі можуть брати участь у перенесенні заряду від ліганду до металу під час сонячного випромінювання [16]. Використання нешкідливих, природних і широкодоступних реагентів (Fe, H_2O_2 та/або органічних кислот) є додатковою перевагою цього підходу до вдосконалення SODIS. Застосування процесів фото-Фентона для покращення кінетики інактивації мікроорганізмів було успішно продемонстровано на різноманітних природних водних матрицях у польових умовах у масштабах від 1 л пляшок для води до 50 л [16].

Альтернативним підходом до покращення SODIS є сонячна «фотоактивація» вільного доступного хлору (HOCl/OCl^-) для отримання $\cdot\text{OH}$, RHS (reactive halogen

species; X^{\cdot} , X_2^{\cdot}) та O_3 [23, 24]. Вироблення $\cdot OH$ та O_3 під час впливу хлорвмісних розчинів на природне сонячне світло в умовах, типових для процесів SODIS (наприклад, рН 8, $T = 33$ °C), може прискорити інактивацію високостійкого до хлору *B. subtilis* та ооцист *Cryptosporidium parvum* більш ніж на 200 % порівняно з хлорвмісним темним контролем або світлим контролем за відсутності хлору [25, 26]. Цей підхід може надати цікаві можливості для підвищення ефективності дезінфекції на основі хлору або SODIS [24, 27]. Важливо відзначити, що фотоактивація вільного доступного хлору за допомогою довжин хвиль UVB та UVA може призвести до підвищених рівнів побічних продуктів дезінфекції [28]. Таким чином, використання цього підходу вимагатиме ретельного вибору умов обробки, щоб мінімізувати ризики впливу побічних продуктів, максимізуючи інактивацію стійких патогенів.

Ефективність сонячної дезінфекції також може бути посилена додаванням екзогенних фотосенсибілізуючих сполук для підвищення PPRI (photo-produced reactive intermediates - фотореакційноздатні проміжні продукти), хоча практичність цього підходу не була продемонстрована [29]. Органічні сенсibilізатори включають флавіни та псоралени (фурокумарини). Було показано, що рибофлавін прискорює темпи, з якими різні вірусні, бактеріальні та найпростіші патогени можуть бути інактивовані під час впливу імітованого сонячного світла [30, 31], ймовірно, через взаємодію патогенів або з 1O_2 , або через збуджений триплетний стан самого рибофлавіну [32]. Значне підвищення швидкості інактивації вірусів і бактерій також спостерігалось в розчинах, опромінених УФА або природним сонячним світлом, з додаванням чистого синтетичного 5-метоксипсоралену (MOP), а також соку лайма, ймовірно, через атаку фотозбудженого MOP на ДНК цільових організмів. і псораленів у плодах лайма (яких

більше, ніж у лимонах) [33-35].

Крім того, для виробництва PPRi використовувалися гетерогенні фотокаталізатори, такі як мінеральні фази TiO_2 [29, 36]. Недоповані фази TiO_2 (наприклад, анатаз, Degussa P25) можуть збуджуватися поглинанням UVA-світла, що призводить до спільного відновлення O_2 та окислення H_2O на поверхні фотокаталізатора, що, у свою чергу, призводить до утворення таких АФК, як $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 та $\cdot\text{OH}$ [37, 38]. Також відомо, що певні леговані фази TiO_2 виявляють подібну фотоактивність у видимій області сонячного спектру [38]. Фотокаталізатори TiO_2 зазвичай використовуються або в суспензії [39], або в плівках, нанесених на внутрішні поверхні пластикових або скляних реакторів [38]. Показано, що використання цих матеріалів під час процесів SODIS покращує інактивацію широкого спектру мікроорганізмів як в невеликих, так і великомасштабних умовах [20, 21, 38, 40]. Ряд останніх досліджень також оцінили використання фулеренів C_{60} , функціоналізованих гідрофільними поверхневими групами (наприклад, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ тощо) як фотокаталізаторів у сонячній дезінфекції. Повідомляється, що такі матеріали генерують $^1\text{O}_2$ та/або $\cdot\text{OH}$ при фотозбудженні UVA-випромінюванням і прискорюють інактивацію різних вірусів, бактерій і грибків у водному розчині [41-44]. Досліджуються інші каталізатори на основі наноматеріалів, наприклад у вигляді вертикально вирівняних наноплівочок MoS_2 [45]. Однак практичність застосування таких підходів у польових умовах може зрештою бути обмеженою, оскільки гетерогенний фотокаталіз вимагає використання або суспензій фотокаталізатора, які необхідно видалити перед споживанням води, або покритих поверхонь реактора, які страждають від обмежень масообміну АФК, що утворюються на межі розділу каталізатор-вода. Незважаючи на десятиліття інтенсивних досліджень у

лабораторії, практичних польових дизайнів із застосуванням фотокаталізаторів не з'явилося [46].

Література

1. Nelson K.L. et al. Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: a review of mechanisms and modeling approaches. *Environ. Sci. Process. Impacts.* 2018, 20, 1089–1122, doi:10.1039/c8em00047f.
2. Reed R.H. The inactivation of microbes by sunlight: Solar disinfection as a water treatment process, *Adv. Appl. Microbiol.*, 2004, 54, 333–365.
3. McGuigan K.G. et al. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top, *J. Hazard. Mater.*, 2012, 235, 29–46.
4. Fisher M.B., Iriarte M., Nelson K.L. Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: Effects of additives and alternative container materials. *Water Res.*, 2012, 46, 1745–1754.
5. Carratalà A. et al. Solar Disinfection of Viruses in Polyethylene Terephthalate Bottles, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2016, 82, 279–288.
6. Castro-Alfárez M., Polo-López M.I., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection, *Chem. Eng. J.*, 2017, 316, 111–120.
7. Castro-Alfárez M., Polo-López I.M, Marugán J., Fernández-Ibáñez P., Validation of a solar-thermal water disinfection model for *Escherichia coli* inactivation in pilot scale solar reactors and real conditions, *Chem. Eng. J.*, 2018, 331, 831–840.

8. Agullo-Barcelo M. et al. Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation, *Appl. Catal., B*, 2013, 136, 341–350.
9. Gomez-Couso H., Fontan-Sainz M., McGuigan K.G., Ares-Mazas E., Effect of the radiation intensity, water turbidity and exposure time on the survival of *Cryptosporidium* during simulated solar disinfection of drinking water, *Acta Trop*, 2009, 112, 43–48.
10. Fisher M.B., Keenan C.R., Nelson K.L., Voelker B.M. Speeding up solar disinfection (SODIS): effects of hydrogen peroxide, temperature, pH, and copper plus ascorbate on the photoinactivation of E-coli, *J. Water Health*, 2008, 6, 35–51.
11. Hartman P.S., Eisenstark A. Killing of *Escherichia coli* K-12 by near-ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide - Role of double-strand DNA breaks in absence of recombinational repair, *Mutat. Res*, 1980, 72, 31–42.
12. Eisenstark A., Buzard R.L., Hartman P.S. Inactivation of phage by near-ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, *Photochem. Photobiol*, 1986, 44, 603–606.
13. Sichel C., Fernandez-Ibanez P., de Cara M., Tello J. Lethal synergy of solar radiation and H₂O₂ on wild *Fusarium solani* spores in distilled and natural well water, *Water Res*, 2009, 43, 1841–1850.
14. Sciacca F., Rengifo-Herrera J.A., Wethe J., Pulgarin C. Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild *Salmonella* sp in PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron, *Chemosphere*, 2010, 78, 1186–1191.
15. Ndounla J., Spuhler D., Kenfack S., Wéthé J., Pulgarin C. Inactivation by solar photo-Fenton in pet bottles of wild enteric bacteria of natural well water: Absence of

- re-growth after one week of subsequent storage, *Appl. Catal., B*, 2013, 129, 309–317.
16. Giannakis S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process, *Appl. Catal., B*, 2016, 199, 199–223.
 17. Vermilyea A.W., Voelker B.M. Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH, *Environ. Sci. Technol*, 2009, 43, 6927–6933.
 18. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 2006, 36, 1–84.
 19. Nieto-Juarez J.I., Pierzchla K., Sienkiewicz A., Kohn T. Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight, *Environ. Sci. Technol*, 2010, 44, 3351–3356.
 20. Rincón A-G., Pulgarin C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *Appl. Catal., B*, 2006, 63, 222–231.
 21. Rincon A-G., Pulgarin C. Fe³⁺ and TiO₂ solar-light-assisted inactivation of E-coli at field scale - Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water, *Catal. Today*, 2007, 122, 128–136.
 22. Koster W. ABC transporter-mediated uptake of iron, siderophores, heme and vitamin B-12, *Res. Microbiol*, 2001, 152, 291–301.
 23. Parker K.M., Mitch W.A. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*, 2016, 113, 5868–5873.
 24. Forsyth J.E. et al. Enhanced Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores during Solar Photolysis of Free Available

- Chlorine, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 12976–12984.
25. Mostafa S., Rosario-Ortiz F.L. Singlet Oxygen Formation from Wastewater Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 8179–8186.
 26. Dong M.M., Rosario-Ortiz F.L. Photochemical Formation of Hydroxyl Radical from Effluent Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 3788–3794.
 27. Zhou P., Di Giovanni G.D., Meschke J.S., Dodd M.C. Enhanced Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts during Solar Photolysis of Free Available Chlorine, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2014, 1, 453–458.
 28. Pisarenko A.N. et al. Investigation of the use of Chlorine Based Advanced Oxidation in Surface Water: Oxidation of Natural Organic Matter and Formation of Disinfection Byproducts, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2013, 16, 137–150.
 29. Loeb S., Hofmann R., Kim J-H. Beyond the Pipeline: Assessing the Efficiency Limits of Advanced Technologies for Solar Water Disinfection, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2016, 3, 73–80.
 30. Heaselgrave W., Kilvington S. Antimicrobial activity of simulated solar disinfection against bacterial, fungal, and protozoan pathogens and its enhancement by riboflavin, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2010, 76, 6010–6012.
 31. Alotaibi M.A., Heaselgrave W. Solar Disinfection of Water for Inactivation of Enteric Viruses and its Enhancement by Riboflavin, *Food Environ. Virol.*, 2011, 3, 70–73.
 32. Remucal C.K., McNeill K. Photosensitized Amino Acid Degradation in the Presence of Riboflavin and Its Derivatives, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 5230–5237.

33. Wood P.D., Johnston L.J. Photoionization and photosensitized electron-transfer reactions of psoralens and coumarins, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 5585–5591.
34. Harding A.S., Schwab K.J. Using Limes and Synthetic Psoralens to Enhance Solar Disinfection of Water (SODIS): A Laboratory Evaluation with Norovirus, *Escherichia coli*, and MS2, *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 2012, 86, 566–572.
35. Hanson C.V. Photochemical inactivation of viruses with psoralens: an overview. *Blood Cells*, 1992, 18, 7–25.
36. Pulgarin C. Fe vs. TiO₂ Photo-assisted Processes for Enhancing the Solar Inactivation of Bacteria in Water, *Chimia*, 2015, 69, 7–9.
37. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 671–698.
38. Byrne J.A. et al. Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review, *Int. J. Photoenergy*, 2011, 1–12.
39. Helali S. et al. Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2014, 276, 31–40.
40. Lonnen J. et al. Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water, *Water Res.*, 2005, 39, 877–883.
41. Cho M. et al. Visible light sensitized inactivation of MS-2 bacteriophage by a cationic amine-functionalized C60 derivative, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 6685–6691.
42. Tegos G.P. et al. Cationic fullerenes are effective and selective antimicrobial photosensitizers, *Chem. Biol.*, 2005, 12, 1127–1135.

43. Cho M., Fortner J.D., Hughes J.B., Kim J.H. Escherichia coli Inactivation by Water-Soluble, Ozonated C-60 Derivative: Kinetics and Mechanisms, *Environ. Sci. Technol*, 2009, 43, 7410–7415.
44. Badireddy A.R., Budarz J.F., Chellam S., Wiesner M.R. Bacteriophage Inactivation by UV-A Illuminated Fullerenes: Role of Nanoparticle-Virus Association and Biological Targets, *Environ. Sci. Technol*, 2012, 46, 5963–5970.
45. Liu C. et al. Rapid water disinfection using vertically aligned MoS₂ nanofilms and visible light, *Nat. Nanotechnol*, 2016, 11, 1098.
46. Cates E.L. Photocatalytic Water Treatment: So Where Are We Going with This?, *Environ. Sci. Technol*, 2017, 51, 757–758.

II ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ SODIS

РОЗДІЛ 5 МЕХАНІЧНА МОДЕЛЬ ІНАКТИВАЦІЇ ESCHERICHIA COLI ПІД ДІЄЮ SODIS

У роботі [1] запропоновано механічну модель інактивації *Escherichia coli* під дією сонячного ультрафіолетового випромінювання (УФВ) та одночасного сонячного м'якого тепла, що виникає під час сонячної дезінфекції води (SODIS). Знищення бактерій під час сонячного опромінення прозорих пляшок, наповнених забрудненою водою, протягом принаймні 6 годин на повному сонячному світлі пояснюється комбінованим ефектом: і) УФ-фотонів, які поглинаються бактеріями та виробляють внутрішньоклітинні активні форми кисню (АФК), що викликають окисне пошкодження, і ii) помірного підвищення температури води (зазвичай від 25 °С до 50 °С), що прискорює процес інактивації бактерій. У цій роботі запропоновано модель, засновану на спрощеному підході кінетичних реакцій, які пояснюють синергію між УФ-випромінюванням і температурою для успішного відтворення результатів експериментів SODIS. Основними факторами, які розглядаються в цій моделі, є (i) фотоіндуковане утворення внутрішньоклітинних АФК з кисню та фотосенсибілізаторів, що враховує внутрішні термічні та фотореакції Фентона; (ii) термічну та фотоінактивацію каталази та супероксиддисмутази та (iii) внутрішні пошкодження внаслідок дії цих окисних та термічних ефектів. Нова модель відтворює часовий профіль концентрації кишкової палички в чистій воді за різних температур (10–55 °С) і різного сонячного випромінювання (30–50 Вт/м² УФ). Відмінне узгодження між моделлю та

експериментальними результатами свідчить про те, що механічна модель, яка враховує синергетичний ефект між УФ-випромінюванням і температурою, є реалістичним підходом для моделювання процесу сонячної дезінфекції води.

Основною метою SODIS є зменшення патогенного навантаження у воді, яке досягається за рахунок комбінованої дії слабкого тепла та УФ-фотонів на мікроорганізми, що визнано синергічним ефектом між обома факторами [2]. Частина спектру УФВ безпосередньо поглинається клітинами, викликаючи пошкодження ланцюга ДНК, що може сприяти перериванню реплікації ДНК або генерації мутацій [3]. УФВ також впливає на розмноження мікробів непрямим шляхом за рахунок поглинання деякими ендогенними хромофорами, які змінюють ланцюг транспортування електронів і індукують утворення активних форм кисню (АФК) [4]. Ці сполуки індукують окислювальний стрес, який може змінити клітинну функціональність шляхом утворення димерів піримідину, перекисного окиснення білків і ліпідів, втрати проникності мембран або розриву ДНК, що призводить до одноланцюгових розривів (SSB) [5]. Крім того, ультрафіолетове випромінювання втручається в діяльність деяких захисних ферментів, таких як каталаза (CAT) або супероксиддисмутаза (SOD), які зменшують або пригнічують дію АФК, щоб запобігти окисним пошкодженням [6].

Кілька факторів впливають на ефективність SODIS, подовжуючи або скорочуючи необхідний час перебування сонячного світла для досягнення певного логарифмічного зменшення. Крім того, відповідно до гармонізованого протоколу ВООЗ для дезінфекції питної води на рівні домогосподарств вимагається зниження на 4 логарифми для високого рівня захисту від бактерій [7]. Найважливішими

факторами, які змінюють ефективність дезінфекції, є сонячне опромінення та доза енергії, температура води під час обробки, каламутність води, розчинений кисень і розчинена органічна речовина в забрудненій воді, а також природа мікроорганізмів [8-10]. Що стосується температурного ефекту, слід навести наступний приклад. Solic і Krstulovic досліджували роздільний і комбінований вплив сонячної радіації та температури на виживання фекальних колиформ у морській воді [11]. У комбінованих експериментах температура коливалася в межах 14,5–24,9 °С, а сонячне опромінення становило 510–830 Вт м² (спектральний діапазон не згадувався). Автори виконали статистичний аналіз, заснований на порівнянні коефіцієнтів часткової кореляції випромінювання та температури відповідно, щоб визначити важливість кожного ефекту. Було зроблено висновок, що вплив сонячної радіації набагато важливіший, ніж температура, і ефекти температури та сонячної радіації є не просто адитивними, а синергічними за своїм ефектом [11]. Пізніше Wegelin et al. виявили, що температура води від 20 до 40 °С не впливає на інактивацію бактерій УФА та видимим світлом. Ці автори помітили, що вище 50 °С флюенси (фізична величина, інтеграл за часом від щільності потоку часток або енергії), необхідні для *E. coli*, були більш ніж у три рази меншими порівняно з нижчою температурою води [12]. Відповідно до цього Verney et al. досліджували тепловий ефект на кишкову паличку в темряві та спостерігали за невеликої швидкості інактивації навіть при 48 °С [13]. Було запропоновано ряд методів підвищення температури води для прискорення SODIS: (i) чорна фарба на деяких ділянках пляшок; (ii) абсорбуючі матеріали для контейнерів SODIS; (iii) рециркуляція води над чорною поверхнею в закритому контейнері, прозорому для УФА світла; (iv) сонячні колектори або сонячні відбивачі для збільшення сонячного

надходження в контейнер [2].

Сприятливий вплив більш високих температур на сонячну дезінфекцію було широко продемонстровано експериментально. Тим не менш, підвищення ефективності дезінфекції було безпосередньо пов'язане з синергією між температурою та випромінюванням, але жодного точного порівняння додавання окремих ефектів не проводилося. Лише в 1998 році McGuigan et al. повідомили про докази цієї синергії, розробивши емпіричні моделі, які передбачили криві інактивації *E. coli* або тепловим ефектом, або сонячною дезінфекцією води без залежності від температури, і комбінованим ефектом [8]. Теплова інактивація була змодельована за допомогою рівняння кінетики першого порядку з використанням кінетичної термічної константи як функції температурного рівняння Манчіні:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-k_T \cdot t}; K_T = \theta^{(T-\alpha)} \quad (1)$$

де $N(t)$ і N_0 — миттєва та початкова популяції бактерій відповідно, k_T — тепла постійна, t — час, T — температура, а θ і α — параметри підгонки Манчіні. Оптичну інактивацію, без залежності від температури, моделювали, припускаючи дві групи бактеріальної популяції, світлостійкі та світлочутливі бактерії:

$$N(t) = N_S \cdot e^{-k_S \cdot t} + N_R \cdot e^{-k_R \cdot t} \quad (2)$$

де N_S і N_R — початкова світлочутлива та світлостійка бактеріальна популяція відповідно, а k^S і k^R — константи розпаду для світлочутливої та світлостійкої популяції. Комбінований ефект випромінювання та температури спочатку моделювався як доповнення окремих ефектів:

$$N(t) = N_S \cdot e^{-(k_S + k_T) \cdot t} + N_R \cdot e^{-(k_R + k_T) \cdot t} \quad (3)$$

Однак було помічено, що ця модель недооцінює виміряну інактивацію і демонструє, що взаємозв'язок між оптичними та термічними механізмами інактивації є не

тільки адитивним, а і синергетичним. Щоб змодельовати синергетичний зв'язок, автори використали «термін синергії», який приймає значення більше 1, коли відбувається синергія:

$$N(t) = N_s \cdot e^{-S \cdot (k_s + k_T)t} + N_R \cdot e^{-S \cdot (k_R + k_T)t} \quad (4)$$

У літературі дуже мало досліджень щодо моделювання сонячної дезінфекції води з мікробіологічної точки зору та точки зору сонячного випромінювання, включаючи складні внутрішньоклітинні реакції та механізми, які призводять до інактивації бактерій під сонячним ультрафіолетовим випромінюванням. Попередня робота авторів [4] запропонувала механічну модель, засновану на утворенні АФК внаслідок УФ-опромінення та фотоінактивації CAT і SOD також під дією сонячних УФ-фотонів. Модель успішно відтворювала результати при різних значеннях УФ-опромінення (25, 30, 40 Вт/м²) і при різних початкових концентраціях *E. coli* (10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ КУО/мл) [4]. Тим не менш, згадана робота була розроблена без урахування теплового ефекту, оскільки ці експерименти проводилися при температурах нижче 30 °С. Оскільки вплив слабкого тепла є важливим покращенням процесу SODIS, температуру води слід розглядати як ключовий фактор і включати в модель.

Основна мета роботи [1] полягала в розробці механічної моделі SODIS і демонстрації синергетичного ефекту між сонячним ультрафіолетом і помірним теплом як пояснення експериментальних результатів при різних значеннях опромінення та температури води. Таким чином, ця модель враховує внутрішньоклітинні процеси, які призводять до інактивації бактерій в результаті сонячного опромінення та температури води двома способами: і) на індивідуальному рівні із врахуванням простого впливу температури на мікроорганізми (у темряві); і ii) температури в поєднанні з випромінюванням, включаючи синергетичний

ефект між сонячним ультрафіолетом і температурою на фотоіндуковані реакції, які відбуваються під час сонячної дезінфекції води. Запропонована нова модель описує часовий профіль концентрації *E. coli* в чистій воді при різних температурах в діапазоні від 10 до 55 °С і при різному освітленні (від 30 до 50 Вт/м² УФ). Таким чином доведено необхідність синергічного компоненту між УФ-випромінюванням і температурою для успішного відтворення експериментальних результатів SODIS.

Результати цих експериментів [1] представлено нижче.

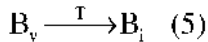
5.1 Модель темного теплового впливу на виживання *E. coli*.

Експериментально оцінено вплив температури на життєздатність *E. coli* в діапазоні 10 - 55 °С. При значеннях температури вище 30 °С (від 37 до 55 °С) життєздатність бактерій зазнавала негативного впливу: чим вища температура, тим меншою була життєздатність. Подібні профілі інактивації були отримані для початкової концентрації 10³ КУО/мл. Ці результати очікувані, відповідно до інших результатів, наведених у літературі [8]. Метою цих експериментів було отримати експериментальні дані для підгонки математичної «теплової темної моделі». Ця модель представляє інактивацію кишкової палички через простий тепловий ефект.

Першим сигналом теплового стресу є білок розгорнутої зовнішньої мембрани (ОМР) у периплазматичному просторі, попередник активації фактора транскрипції σ^E (кодується *rhoE*), який починає транскрипцію генів, необхідних для відповіді на сигнал теплового стресу. Іншим сигналом є розгорнуті цитоплазматичні білки, які активують основний сигма-

фактор теплового шоку оН [14]. Раніше були вивчені бактеріальні пошкодження в результаті теплового стресу. Спостерігали підвищення проникності та потенціалу мембрани, активності естерази, внутрішньоклітинного рН та продукції АФК внаслідок теплового стресу [15]. Усі ці ушкодження зрештою призводять до зменшення популяції бактерій у воді через термічний ефект.

Сам вплив температури на життєздатність бактерій представлено спрощеною реакцією, яка включає всі згадані внутрішньоклітинні пошкодження, що призводять до перетворення життєздатних бактерій (B_v) на неактивні бактерії (B_i):



Ця модель, представлена рівнянням (5) відтепер називається тепловою моделлю. Враховуючи кінетику першого порядку для вищевказаної реакції з кінетичною константою k_T , швидкість реакції визначається наступним рівнянням:

$$r_{B_v} = \frac{d[B_v]}{dt} = -k_T \cdot [B_v] \quad (6)$$

Інтегруючи наведене вище рівняння, отримуємо такий вираз:

$$\ln\left(\frac{[B_v]}{[B_v]_0}\right) = -k_T \cdot t \quad (7)$$

Таким чином, кінетичну константу k_T для кожної температури можна розрахувати за допомогою лінійної регресії як нахил лінії, де t є незалежною змінною, а $\ln([B_v]/[B_v]_0)$ є залежною змінною. Використовуючи експериментальні дані були підібрані значення k_T для кожної температури та для обох умов експерименту, тобто 10^3 і 10^6 КУО/мл як початкова концентрація бактерій. Кореляція між k_T і T визначається законом Арреніуса:

$$\ln k_T = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

де A — передекспоненціальний коефіцієнт, E_a — енергія активації, а R — постійна ідеального газу. Для визначення параметрів Арреніуса була проведена лінійна регресія, яка показала $\ln A = 79 \pm 3$ (A, c^{-1}) і $E_a = (23 \pm 1) \cdot 10^4$ Дж моль⁻¹.

5.2 Модель сонячної дезінфекції без урахування температури

Модель сонячної дезінфекції без залежності від температури, яка використовувалася в цій роботі [1], була раніше розроблена та повідомлена [4]. Коротко кажучи, вона заснована на фотоіндукованому надмірному виробленні АФК і фотоінактивації захисних ферментів всередині бактеріальних клітин під час тривалого впливу сонячного світла. Відтепер ця модель буде називатися моделлю SODIS.

Основними внутрішньоклітинними речовинами, залученими до фотоінактивації бактерій у воді сонячним випромінюванням, є: (i) АФК у вигляді супероксидного радикалу ($O_2^{\bullet-}$), перекису водню (H_2O_2), гідроксильного радикалу (HO^{\bullet}) і гідропероксильного радикалу (HO_2^{\bullet}) (ii) вільні форми заліза у формі іонів двовалентного заліза (Fe^{3+}) (iii) ферменти, такі як каталаза (CAT) і супероксиддисмутаза (SOD) і (iv) сприйнятливі мішені, які окислюються АФК; укладені в унікальну групу під назвою OM, аббревіатуру органічної речовини, яка представлена у двох станах, відновленому (червоний) і окисленому (ох). Сонячне світло бере участь у чотирьох реакціях: (i) в утворенні $O_2^{\bullet-}$ з кисню і вільних електронів, що виходять з ланцюга транспорту електронів, (ii) внутрішньоклітинні реакції Фентона, в яких бере участь лабільне вільне залізо, і (iii) фотоінактивація

ферментів (CAT і SOD) - представляє бактеріальну інактивацію як трансформацію життєздатних бактерій (B_v) в неактивні бактерії (B_i) за допомогою HO^\bullet і O_2^\bullet . Інтенсивність світла вводиться у вирази кінетичної швидкості через локальну об'ємну швидкість поглинання фотонів (LVRPA, e^a), яку можна обчислити за таким рівнянням:

$$e_i^a = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \kappa_{\lambda,i} \cdot G_{\lambda} d\lambda \quad (9)$$

де $\kappa_{\lambda,i}$ — коефіцієнт поглинання сполуки i на λ довжині хвилі в перерахунку на см^{-1} , а G_{λ} — падаюче випромінювання на λ довжині хвилі в перерахунку на Ейнштейна $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Оцінка LVRPA (local volumetric rate of photon absorption - локальна об'ємна швидкість поглинання фотонів) для кожного абсорбуючого компонента в реакторі (CAT, SOD і фотосенсибілізатора NADH /nicotinamide adenine dinucleotide/) представлена у роботі [4]. У цій роботі [1] детально пояснюються застосовані припущення та спрощення. Коротко це (i) одновимірний транспорт світла, (ii) LVRPA є постійним у всьому об'ємі фотореактора, (iii) LVRPA є постійним протягом часу, і (iv) світлові параметри усереднені в діапазоні сонячного УФ (300 - 400 нм).

5.3 Модель комбінованого ефекту ультрафіолетового випромінювання та дії слабого тепла.

5.3.1 SODIS + теплова модель.

Дві описані вище моделі були об'єднані простим додаванням рівняння (5) (теплова модель) до рівнянь моделі SODIS. Дві моделі окремо враховують інактивацію клітин внаслідок простої дії температури (у темряві) і внаслідок дії лише сонячного випромінювання (незалежно від

температури), відповідно. Ця модель є найпростішою стратегією для пояснення сонячної дезінфекції води при температурах помірною тепла, досягнутих під час SODIS, що підвищуються від 25 до 55 °С, оскільки це додавання двох окремих ефектів без урахування будь-якої додаткової корисної дії температури над SODIS [8]. Необхідно зауважити, що баланс маси життєздатних бактерій повинен бути запропонований для всього реактора за допомогою теплової моделі рівняння (5) і рівняння моделі SODIS. Навпаки, решта реакцій моделі SODIS є внутрішньоклітинними реакціями і їх потрібно використовувати для вирішення балансу маси на внутрішньоклітинному рівні для сполук в одній клітині. Відповідно до ізотропної гіпотези, однакові внутрішні реакції відбуватимуться у всіх клітинах без популяції, часу чи простору. Отже, зміни з часом концентрації внутрішньоклітинних сполук, залучених у процес, можна вважати однаковими в усіх клітинах. Для вирішення балансів маси було зроблено два наступних припущення: (i) кінетична мікростаціонарна апроксимація для концентрації заліза (Fe^{2+} і Fe^{3+}) і радикалів (HO^\bullet , HO_2^\bullet і $\text{O}_2^{\bullet-}$) всередині бактеріальної клітини, (ii) залізо, що виділяється з кластера внаслідок окисного стресу, нехтується. Масовий баланс життєздатних бактерій визначається наступним рівнянням:

$$\frac{d[B_v]}{dt} = -k_{13} [\text{HO}^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}][B_v] - k_T [B_v] \quad (10)$$

Рівняння (10) було розв'язано одночасно з балансами маси решти внутрішньоклітинних сполук, залучених до моделі, SOD, CAT, H_2O_2 , HO^\bullet і $\text{O}_2^{\bullet-}$.

На рис. 5.1 показано інактивацію кишкової палички сонячним знезараженням води при різних температурах 30, 40 і 50 °С під УФ-випромінюванням 30 Вт/м². Експериментальні результати представлені (крапками)

разом із прогнозами, наданими термальною моделлю SODIS + (лінії). Було проведено два типи моделювання: (1) з використанням базальних рівнів усіх внутрішньоклітинних видів, які беруть участь у процесі (суцільні лінії) та (2) з концентрацією CAT, що дорівнює нулю (пунктирні лінії). Профілі, передбачені моделлю з базовими рівнями каталази, є значно повільнішими, ніж експериментальні дані, недооцінюючи ефективність бактеріальної інактивації, яка насправді спостерігалася в експериментах SODIS за трьох вибраних температур.

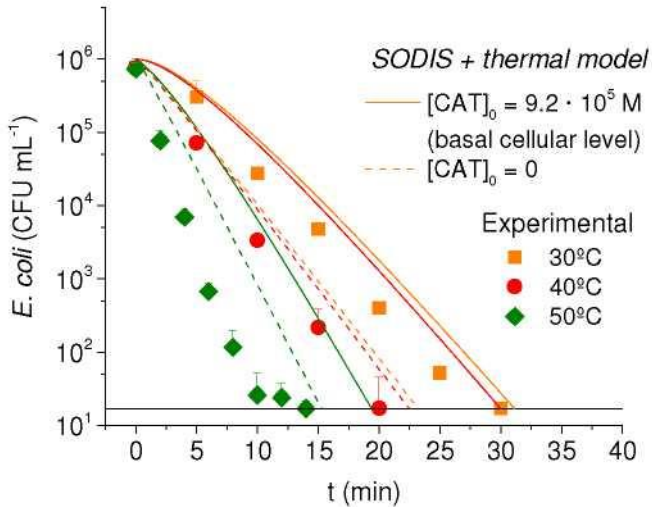


Рис 5.1 Інактивація *E. coli* у чистій воді під впливом імітованого сонячного світла (30 Вт/м² УФ) при 30, 40 і 50 °С. Експериментальні результати (крапки) та моделювання теплової моделі SODIS + (лінії), з базальними рівнями каталази (суцільні лінії) і без каталази (пунктирні лінії).

Цей результат чітко свідчить про те, що взаємозв'язок між температурою та механізмами сонячного

випромінювання набагато більше, ніж просто додавання двох окремих ефектів. Це чіткий експериментальний доказ синергічного ефекту між температурою та сонячним світлом, що виникає під час процесу сонячної дезінфекції води. Цей результат узгоджується з даними McGuigan et al. [8], які дійшли такого ж висновку за допомогою емпіричних регресій.

5.3.2 Термічна інактивація каталази є ключовим моментом?

Каталаза є внутрішньоклітинним ферментом, який відіграє дуже важливу роль у захисті клітин від окисного стресу. Завдяки біологічній природі цього білка, він є однією з основних мішеней, які схильні до впливу температури та сонячної радіації. Насправді в моделі SODIS фотоінактивація CAT оцінюється як дуже швидка. Кінетична константа фотоінактивації каталази в 10 разів перевищує СОД [4]. Раніше була досліджена кінетика інактивації каталази в діапазоні температур 30–60 °C [16]. Термоінактивація каталази характеризувалася відносною початковою швидкістю, яка зростала з часом інкубації та підвищенням температури.

Відповідно до цього очікується, що каталаза також відіграватиме ключову роль в інактивації кишкової палички за рахунок синергічного ефекту сонячної радіації та підвищення температури. З метою аналізу важливості активності каталази в захисних механізмах бактерій проти окисного стресу моделювання теплової моделі SODIS + проводилося за відсутності будь-якої каталази, тобто $[CAT]_0 = 0$. На рис. 5.1 показано прогнозовані значення для інактивації бактерій з використанням моделі SODIS + теплова модель з $[CAT]_0 = 0$ (пунктирні лінії). Як і очікувалося, оскільки каталаза є бактеріальним захисним

ферментом, моделювання без каталази призводить до швидшої інактивації бактерій, ніж з каталазою (суцільні лінії, рис. 5.1). Також спостерігається, що при 30 °С змодельований профіль інактивації *E. coli* відбувається швидше, ніж в експерименті. Цей факт вказує на те, що каталаза все ще ефективна при 30 °С, що знижує швидкість інактивації бактерій, як показано в експериментальних результатах при 30 °С. Однак при 40 і 50 °С результати моделювання без каталази ближчі до експериментальних результатів, але вони все ще недооцінюють експериментально виміряну інактивацію бактерій. Слід зазначити, що для бактерій у стані окислювального стресу існують інші внутрішньоклітинні мішені як пояснення прискореної бактеріальної інактивації.

5.3.3 Синергетична SODIS-теплова модель

Згідно з попередніми результатами, можна зробити висновок, що помірне тепло покращує ефективність сонячної дезінфекції і сприяє сонячному впливу як синергетичний фактор. SODIS - теплова модель була модифікована із врахуванням значимості внутрішньоклітинних сполук і концентрації життєздатних бактерій під впливом сонячного ультрафіолетового випромінювання при помірних температурах (30 - 55 °С). Дана модель отримала назву «синергетична модель SODIS-теплова».

Внутрішньоклітинне утворення АФК

Під дією сонячного світла та температури всередині клітин утворюються кілька АФК.

Супероксидні радикали.

Внутрішньоклітинний молекулярний кисень відновлюється до $O_2^{\bullet-}$ електронами. Це відновлення

відбувається природним шляхом у цитоплазмі бактерій. Термічний ефект був включений в моделі з використанням параметрів Арреніуса [17]. Температура також розглядалася в цій реакції через параметри Арреніуса, які були прийняті як параметри моделі (k_2 і E_{a2}).

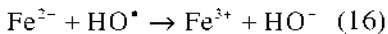
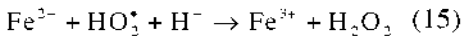
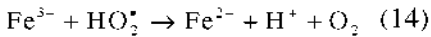
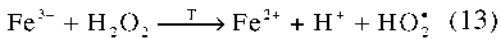
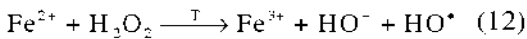
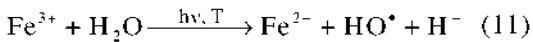
Концентрація внутрішньоклітинного кисню еквівалентна позаклітинному кисню, тобто кисню, розчиненому у воді. Цей параметр залежить від температури в діапазоні від 236 до 177 мкМ при 30-50 °С відповідно. Максимальна внутрішньоклітинна концентрація кисню для бактерій становить 210 мкМ, тому це значення було прийнято для всіх досліджуваних випадків.

Перекис водню.

Супероксидні радикали перетворюються на H_2O_2 у реакції, що каталізується SOD. До теперішнього часу ця реакція була широко вивчена, хоча не повідомлялося про залежність від температури.

Гідроксильні радикали.

HO^\bullet утворюються за допомогою термічного процесу Фентона та фото-Фентона, який є складним набором реакцій із сильною залежністю від рН і температури. Основні реакції підсумовано [18]:



Farias et al. вважали, що термічним впливом на реакції (14)–(16) можна знехтувати [18]. Для цілей моделювання реакцією рівняння (13) також знехтували,

оскільки це дуже повільна реакція ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) порівняно з рівнянням (12) ($70 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Таким чином, лише реакції (11) і (12) були розглянуті в цій моделі. Щоб включити тепловий ефект у ці реакції, були використані параметри Арреніуса у роботі Farias et al. [18].

Рекомбінація АФК.

Через високу реакційну здатність АФК відбуваються деякі важливі реакції рекомбінації, які також розглядаються в інших кінетичних моделях. Вплив температури на ці реакції вважався незначним, як це було раніше вивчено Farias et al. [18].

Розкладання пероксиду водню.

H_2O_2 природним чином розкладається на воду та кисень за допомогою каталітичної дії САТ всередині клітин. Як повідомлялося, температура не впливає на цю реакцію.

Фотоінактивація ферментів

На активність ферментів, які беруть участь у процесах розкладання АФК, може впливати теплова та фотонна дія. Термічний ефект був включений в кінетику фотоінактивації САТ за параметрами Арреніуса. Для цілей моделювання було зроблено наступне припущення: значення k_9 , отримане для моделі SODIS, дійсне для 25°C , $k_{9,25^\circ\text{C}}$. Тоді передекспоненціальний коефіцієнт A_9 отримується за допомогою рівняння, що дає лише один параметр моделі, E_{a9} :

$$A_9 = k_{9,25^\circ\text{C}} \cdot \exp\left(\frac{E_{a9}}{R \cdot (25 + 273)}\right) \quad (17)$$

Термічний ефект не враховувався при фотоінактивації СОД, оскільки СОД має достатню термічну стабільність з максимальною активністю в діапазоні $37\text{--}50^\circ\text{C}$ [19, 20], на неї впливають лише значення температури вище 70°C [21]. Крім того, раніше спостерігалось, що роль СОД порівняно з каталазою є незначною під час процесу сонячної дезінфекції [4].

Найбільш реакційноздатними АФК є HO^\bullet або $\text{O}_2^{\bullet-}$. Вони вважаються головними відповідальними за пошкодження клітин АФК всередині клітин [22]. Атаки АФК на кілька внутрішньоклітинних мішеней включають окислення органічних речовин, схильних до окислення (OM_{red} - organic matter Reduced) за допомогою HO^\bullet або $\text{O}_2^{\bullet-}$. У цьому випадку автори припустили, що температура має незначний вплив через дуже високу реакційну здатність АФК у цьому діапазоні температур.

Масовий баланс для кожної сполуки, яка бере участь у процесі, можна розв'язати для об'єму однієї клітини, тоді як баланс маси життєздатних бактерій потрібно розв'язати для всього об'єму реактора. Щоб передбачити зміну з часом концентрації бактерій або концентрацій внутрішніх сполук, необхідно одночасно вирішити диференціальні рівняння, які визначають концентрацію життєздатних бактерій, АФК та ферментів. Для цього три параметри регресії моделі, A_2 , E_{a2} і E_{a9} , співвідносяться, мінімізуючи NRMSLE (normalized root mean squared logarithmic error, % - нормалізована середня квадратична логарифмічна помилка, %) з експериментальними даними. Експериментальні результати, використані для цього, були отримані в експериментах із сонячної дезінфекції, проведених при різних температурах (30, 40 і 50 °C) і 30 Вт/м² УФ.

Значення, отримані для цих параметрів і NRMSLE, наступні:

$$Ea_2 = 3.76 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A_2 = 7.07 \cdot 10^{21} \text{ cm}^3 \text{ Einstein}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$Ea_9 = 5.31 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{NRMSLE} = 8.79 \%$$

На рис. 5.2 показано експериментальні та модельні результати в різних оцінюваних умовах. Показано, що результати моделі з використанням оптимізованих параметрів задовільно відповідають експериментальним результатам. Навіть NRMSLE, розраховане для всіх експериментів, є нижчим за 10%, що можна вважати чудовим результатом регресії [28].

Важливо зазначити, що значення параметрів, отримані в цій роботі [1], спеціально отримані для робочих умов проведених експериментів, тобто типу мікроорганізму та його фази росту, установки реактора, яка визначає вхідне УФ або водну матрицю, яка може перешкоджати поглинанню УФ-променів.

Перевірка запропонованої моделі була розроблена при різних рівнях опромінення та за двома різними сценаріями: (i) підтримання постійної температури води та (ii) підвищення температури під час процесу сонячної дезінфекції води для імітації реальних умов процесу SODIS. Представлена модель здатна описати інактивацію кишкової палички внаслідок сонячної дезінфекції води в умовах помірного нагрівання. Моделювання процесу SODIS є корисним інструментом для застосування в реальних польових умовах дезінфекції води та розробки сонячних реакторів для SODIS.

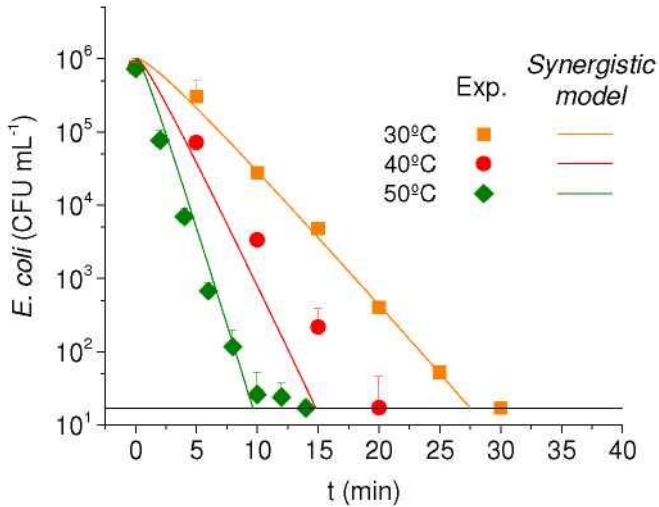


Рис. 5.2 Інактивація кишкової палички в чистій воді під впливом імітованого сонячного світла (30 Вт/м² УФ) при 30, 40 і 50 °С. Експериментальні результати (точки) та моделювання синергетичної SODIS-термічної моделі (лінії).

Література

1. Castro-Alferez M., Polo-Lopez M.I., Marugan J., Fernandez-Ibanez P. Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection, *Chemical Engineering Journal* (2017), doi: <http://ZZdx.doi.org/10.1016Zj.cej.2017.01.026>
2. McGuigan K.G. et al. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to rooftop, *J. Hazard. Mater.* 235 - 236 (2012) 29-46.
3. Giannakis S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photoFenton reaction-Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 199-223.
4. Castro-Alferez M., Polo-Lopez M.I., Marugan J.,

- Fernandez-Ibanez P. Mechanistic model of the Escherichia coli inactivation by solar disinfection based on the photogeneration of internal ROS and the photo-inactivation of enzymes: CAT and SOD, *Chemical Engineering Journal* Volume 318, 15 June 2017, Pages 214-223
5. Berney M., Weilenmann H.-U., Egli T. Flow-cytometric study of vital cellular functions in Escherichia coli during solar disinfection (SODIS), *Microbiology* 152 (2006a) 1719-1729.
 6. Imlay J.A. Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. *Annu. Rev. Biochem.* 77 (2008) 4.1-4.22.
 7. WHO (2014) WHO International Scheme to Evaluate Household Water Treatment Technologies Harmonized Testing Protocol: Technology Non-Specific.
 8. McGuigan K.G. et al. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *J. Appl. Microbiol.* 84 (1998) 1138-1148.
 9. Ubomba-Jaswa E. et al. Solar disinfection of drinking water (SODIS): an investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 587-595.
 10. Reed R.H. Solar inactivation of faecal bacteria in water: the critical role of oxygen. *Lett. App. Microbiol.* 24 (1997) 276-280.
 11. Solic M., Krstulovic N. Separate and Combined Effects of Solar Radiation, Temperature, Salinity, and pH on the Survival of Faecal Coliforms in Seawater. *Mar. Pollut. Bull.* 24(8) (1992) 411-416.
 12. Wegelin M. et al. Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments, *J. Water SRT - Aqua* 43(3) (1994) 154-169.

13. Berney M., Weilenmann H.-U., Simonetti A., Egli T., Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella Typhimurium* and *Vibrio cholera*, *J. Appl. Microbiol.* 101 (2006) 828-836.
14. Noor R. Mechanism to control the cell lysis and the cell survival strategy in stationary phase under heat stress, *SpringerPlus* 4 (2015) 1-9.
15. Baatout S., de Boever P., Mergeay M. Temperature-induced changes in bacterial physiology as determined by flow cytometry, *Ann. Microbiol.* 55 (2005) 73-80.
16. Cantemir A.R., Raducan A., Puiu M., Oance D. Kinetics of thermal inactivation of catalase in the presence of additives, *Process Biochem.* 48(3) (2013) 471-477.
17. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ -) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
18. Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Combined effects of temperature and iron concentration, *Catal. Today* 144 (2009) 117-123.
19. Petkar M.B. et al. Rao, Purification and characterization of superoxide dismutase isolated from sewage isolated *E. coli*, *J. Microb. Biochem. Technol.* 5 (4) (2013) 102-106.
20. Zhang M., Shi J., Jiang L. Modulation of mitochondrial membrane integrity and ROS formation by high temperature in *Saccharomyces cerevisiae*, *Electron. J. Biotechnol.* 18 (2015) 202-209.
21. Hearn A.S. et al. Kinetic Analysis of Product Inhibition in Human Manganese Superoxide Dismutase, *Biochemistry* 40 (2001) 12051-12058.
22. Castro-Alferez M., Polo-Lopez M.I., Fernandez-Ibanez

- P. Intracellular mechanisms of solar water disinfection. *Nature Scientific Reports*, 6:38145 I DOI: 10.1038/srep38145, 2016.
23. Raes D., Steduto P., Hsiao T.C., Fereres E. Chapter 2. Users Guide, in AquaCrop Version 4.0, FAO, Land and Water Division, Rome, Italy, 2012.

РОЗДІЛ 6

SODIS: МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРІОДУ ЕКСПОЗИЦІЇ З ГЕОМЕТРИЧНИМ РОЗПОДІЛОМ

SODIS рекомендується для регіонів і сезонів, де середня 5-годинна пікова інтенсивність випромінювання перевищує 500 Вт/м^2 . Цей поріг інтенсивності випромінювання (поріг дезінфекції) необхідний для повної та незворотної інактивації бактерій, і те, чи буде він перевищений у певний день, є невизначеним/випадковим явищем, яке можна передбачити лише з певною ймовірністю успіху. З цієї причини робота систем SODIS вимагає змінного періоду опромінення залежно від ступеня хмарності/інтенсивності радіації [1-5]. Щоб вирішити проблему змінної погоди/періоду впливу, посібник SODIS [6] рекомендує, як спосіб досягнення дезінфекційного порогу, 1-денне перебування протягом сонячних днів, коли погода менш ніж на 50% хмарна, і 2-денну експозицію, коли погода більш ніж на 50% хмарна. Для роботи SODIS на основі цієї рекомендації знадобляться засоби щоденного вимірювання хмарного покриття за допомогою пристроїв для вимірювання погоди, які можуть бути поза досяжністю більшості сільських громад країн, що розвиваються, на які спрямована SODIS.

За відсутності таких пристроїв термін «хмарність на 50%» не завжди сприймається розумом і може бути нечітким і помилковим у людському судженні через добову зміну хмарного покриву. Щоб зробити таке визначення в частково похмурий день, знадобиться цілий день безперервної уваги до неба. Така розумова зосередженість збільшить важкість і когнітивний стрес загальної роботи SODIS. Збільшення праці та невизначеність щодо періоду впливу можуть знизити впевненість користувача в ефективності SODIS і стримати схильність людей

використовувати цей метод.

Інші дослідження намагалися змодельовати період впливу SODIS з точки зору невизначених параметрів погоди та якості води, таких як хмарність, каламутність води та концентрація патогенів [2, 3]. Однак корисність таких моделей для кінцевих користувачів SODIS є сумнівною, оскільки не існує відомих простих методів вимірювання хмарності та концентрації патогенів без використання дорогих, високотехнологічних пристроїв або методів. Знову ж таки, моделі, які залежать від змінних і невизначених параметрів, не можуть бездумно використовуватися для проектування систем очищення води без звіту про надійність і рівень достовірності результатів моделі [7, 8]. Як спосіб усунення невизначеності було запропоновано використання хімічних/електронних УФ-дозиметричних індикаторів для візуального вимірювання дози УФ, що забезпечує повну та тривалу дезінфекцію [9-11].

Ці методи засновані на деградації та знебарвленні хімічного барвника після отримання необхідної дози опромінення. Проте дозиметричне визначення періоду експозиції з використанням хімічних барвників на практиці не видається реалістичним, оскільки це призведе до збільшення складності процесу обробки та викличе потребу у створенні ланцюга постачання таких хімікатів. Крім того, якщо у воду потрібно додати хімічну речовину, то це може бути й така, яка знезаражує воду без додаткового опромінення (наприклад, хлорування) [6].

Кожного разу, коли присутні невизначеність і випадковість, загальною інженерною практикою є вибір відповідної імовірнісної моделі, яка може кількісно визначити таку невизначеність, щоб її можна було врахувати при виборі та проектуванні параметрів [12, 13]. Незважаючи на стохастичний характер періоду опромінення SODIS, жодне дослідження не використовувало теорію ймовірності

для кількісної оцінки пов'язаної невизначеності з метою створення періодів опромінення, залежних від місця та сезону, які фіксують коливання інтенсивності випромінювання. Таким чином, мета цього дослідження [14] полягала в тому, щоб запропонувати та перевірити імовірнісну методологію, використовуючи геометричний розподіл для моделювання та вилучення періоду впливу (дні) з часових рядів історичних даних про інсоляцію, щоб усунути невизначеність, що виникає через змінну погоду/період впливу. Період впливу, визначений таким чином, буде характеристикою цього місця та сезону, тобто характерним періодом впливу (СЕР).

6.1 Період експозиції SODIS (дні) як геометрична випадкова змінна

Геометрична випадкова змінна описує кількість випробувань до першого випадку успіху, припускаючи, що кожне випробування має однакову ймовірність успіху. Період впливу, якщо розглядати його як кількість днів впливу (випробувань) до настання порогового дня (успіх), можна інтерпретувати та моделювати як геометричну випадкову змінну. Ключове припущення тут полягає в тому, що повна дезінфекція досягається лише в тому випадку, якщо SODIS піддається впливу в пороговий день, тобто в день, інтенсивність випромінювання якого перевищує поріг дезінфекції. У табл. 6.1 представлено порівняння властивостей геометричного розподілу з характеристиками періоду впливу SODIS.

Інтегральна функція густини (CDF) геометричного розподілу визначається як:

$$\forall k \in N, \quad \hat{p}_n = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i \right)^{-1} \quad (i)$$

де N — набір натуральних чисел.

Таблиця 6.1

Подібність між властивостями геометричної випадкової величини та періодом експозиції

Властивості геометричної випадкової величини	Властивості SODIS. Період впливу в днях
Складається з серії незалежних випробувань	Складається з серії днів експозиції.
Кожне випробування має два можливі результати: успіх або невдача.	Кожен день впливу може бути вищим за поріг дезінфекції (успішно) або нижче порогу дезінфекції (невдача).
Ймовірність успіху залишається незмінною для кожного випробування.	Ймовірність досягнення дезінфекційного порогу в одному дослідженні залишається незмінною протягом короткого періоду часу (тижня, місяця).

Рівняння (і) дає ймовірність того, що перший випадок успіху (день з порогом дезінфекції) потребує k днів впливу. Кумулятивна ймовірність (F_0) також відома як ймовірність неперевищення i може бути виражена як доповнення ймовірності перевищення ($1 - F_0$). Воно формується шляхом підсумовування ймовірностей настання всіх подій, менших за k . Ймовірність перевищення являє собою ризик недостатнього опромінення, пов'язаний із заданим періодом опромінення. Час впливу для будь-якого місяця та місця можна оцінити на основі цього ризику.

Роблячи період експозиції k у рівнянні (і) предметом,

ми маємо:

$$k = \frac{\log_e(1 - F_0)}{\log_e(1 - p)} \quad (\text{ii})$$

Якщо параметр p відомий, період експозиції k можна оцінити для різних ймовірностей перевищення $(1 - F_0)$, (зокрема, 10%, 5%, 1%) залежно від прийнятного ризику недоопромінення. Чим більша ймовірність перевищення, тим вищий ризик недоекспонування. Значення k , задане рівнянням (ii), завжди є десятковим дробом і має бути округлено до найближчого цілого числа. Результуюче k є трохи вищим і забезпечить певний запас безпеки. Параметр p зазвичай оцінюється з даних як p_n . Де p_n — оцінка максимальної правдоподібності p , яка визначається як:

$$\forall k \in N, \quad \hat{p}_n = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i \right)^{-1} \quad (\text{iii})$$

Рівняння (iii) є оберненим середнім від спостережуваного k .

Змінність періоду впливу SODIS відповідає припущенням геометричного розподілу, перерахованим вище. Якщо для SODIS вибрано поріг дезінфекції, тобто, доза опромінення, яку необхідно отримати за день, щоб забезпечити належну інактивацію, дані про сонячну енергію можна перетворити на експозицію (дні). Ключовим припущенням тут є те, що ефективного та незворотного пошкодження мікробних патогенів можна досягти лише за умови, що дезінфекційний поріг досягається за один день. Отримання опромінення нижче порогового значення не призведе до повної та незворотної інактивації, навіть якщо пляшки залишатимуться під впливом протягом кількох днів.

6.2 Застосування геометричного розподілу для оцінки періоду опромінення

6.2.1 Збір і обробка даних

Запропонована процедура була використана в південно-східній Нігерії для демонстрації визначення місячного характерного періоду впливу (СЕР). Дані про сонячну енергію за тридцять п'ять років (липень 1983 – грудень 2018 щоденна інсоляція всього неба на горизонтальній поверхні) були зібрані щомісяця для 27 місць у південно-східній Нігерії ($4,5-7,5^\circ$ північної широти, $6,5 - 8,5^\circ$ східної довготи) із геосупутникової бази даних NASA [15], яка склала 324 набори даних (27 локацій, помножених на 12 місяців).

Щоденне кумулятивне значення сонячного опромінення (інсоляції) $4 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ було обрано як порогове значення дезінфекції для кожного місця на південному сході Нігерії. Однак фактичний поріг дезінфекції дещо відрізнятиметься від місця до місця залежно від температури навколишнього повітря та вмісту УФ сонячного випромінювання. Попередні дослідження показують, що поява $4 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ може бути пов'язана з появою в середньому $500 \text{ Вт}/\text{м}^2$ протягом 5 год, що є порогом випромінювання SODIS, температурою води $> 50^\circ\text{C}$ і незворотним пошкодженням бактеріальних патогенів у відносно чистій воді ($< 10 \text{ NTU}$), забрудненій до $10^6 \text{ КУО}/\text{мл}$.

Інше дослідження, проведене в південно-західній Ефіопії, повідомило про незворотні пошкодження фекальних коліформ після 4 годин впливу в регіоні з щоденним кумулятивним сонячним опроміненням $3,99 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ [16].

6.2.2 Формулювання моделі та оцінка продуктивності

Рівняння (iv) показує зворотнє перетворення кумулятивної функції густини (CDF) геометричних розподілів:

$$k = \frac{\log_e(1 - F_0)}{\log_e(1 - \hat{p}_n)} \quad (\text{iv})$$

де « \log_e » — натуральний логарифм; F_0 та p_n такі ж, як у рівнянні (ii).

Для 95% довірчого інтервалу (або 5% перевищення періодів експозиції); тобто $F_0 = 0,95$, рівняння стає

$$K_{\text{сер}} = \frac{-2.996}{\log_e(1 - \hat{p}_n)} \quad (\text{v})$$

де $K_{\text{сер}}$ — це теоретична оцінка СЕР, при якій лише 5% періодів впливу перевищують $K_{\text{сер}}$. Коли p_n обчислено для будь-якого місяця, рівняння (v) можна використовувати для оцінки $K_{\text{сер}}$. Налаштування $F_0 = 0,95$ гарантує, що розрахункові значення $K_{\text{сер}}$ (днів) мають 95% шансів містити принаймні день, загальна енергія випромінювання якого перевищує вибране порогове значення дезінфекції 4 кВт/м².

Використовуючи рівняння (v), було визначено $K_{\text{сер}}$ для 324 наборів даних, що представляють 27 місць на південному сході Нігерії (з січня по грудень). Параметр p_n оцінювався для кожного місяця з використанням 60 точок даних EP, випадково вибраних із 35 років EP. Ефективність моделі оцінювалася шляхом порівняння спостережуваних і оцінених СЕР ($K_{\text{сер}}$) для всіх місяців і місць за допомогою багатокласової матриці відповідності. Матриця відповідності містить частоти спостережуваних і прогнозованих СЕР у форматі, який дозволяє візуалізувати

продуктивність моделі. Узагальнені формули та висновки для порівняння фактичних і прогнозованих класів у матриці відповідності знаходяться в роботі [17].

6.2.3 Тест на відповідність

Для перевірки гіпотези геометричного розподілу використовувався тест Андерсона-Дарлінга (AD) відповідності (GOF). Тест Андерсона-Дарлінга є найпотужнішим серед тестів GOF, які базуються на емпіричній функції щільності (EDF) і використовується як еталон для порівняння потужності інших статистичних даних GOF [18-20]. Він підходить, коли дані невеликі, а вибірка приймає спостережувані значення [19]. Це в основному стосується спостережуваних періодів опромінення в південно-східній Нігерії, особливо в сонячні місяці.

F_n є емпіричною функцією густини (EDF) зразка K_1, \dots, K_n ,

$$\forall k \in N, \quad F_n(k) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{1}_{(K_i \leq k)} \quad (\text{vi})$$

Загальний принцип тесту EDF полягає у відхиленні нульової гіпотези, якщо F_n і F_0 суттєво відрізняються, де F_0 є кумулятивною функцією густини (CDF) геометричного розподілу, наведеного в рівнянні (i).

Статистика AD зазвичай подається як

$$AD = n \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[F_n(k) - F_0(k)]^2 [F_0(k) - F_0(k-1)]}{F_0(k)(1 - F_0(k))} \quad (\text{vii})$$

Далі статистику було розроблено для забезпечення тесту GOF для дискретного та геометричного розподілу [38, 40]:

$$AD = n \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[F_n(k) - F_o(k; \hat{p}_n)]^2 [F_o(k; \hat{p}_n) - F_o(k-1; \hat{p}_n)]}{F_o(k; \hat{p}_n)(1 - F_o(k; \hat{p}_n))} \quad (viii)$$

Щоб обчислити статистику AD, сума має бути кінцевою. Henze [21] дав критерій усікання: $M_1 = 1$;

$$M_u = \min \left\{ k \geq K_{(n)}; (1 - F_o(k; \hat{p}_n))^3 \leq 10^{-4}/n \right\} \quad (ix)$$

Так що:

$$AD = n \sum_{k=M_1}^{M_u} \frac{[F_n(k) - F_o(k; \hat{p}_n)]^2 [F_o(k; \hat{p}_n) - F_o(k-1; \hat{p}_n)]}{F_o(k; \hat{p}_n)(1 - F_o(k; \hat{p}_n))} \quad (x)$$

Критичні значення (C_α) оцінювали параметричним методом. Для цього була використана зворотна функція $F_o(k; p_n)$ для моделювання 10 000 реплікацій кожного з 324 наборів даних за допомогою Scilab (версія 5.5.2). Статистика Андерсона-Дарлінга (AD) була розрахована для кожного з 10 000 зразків. Критичні значення (C_α) оцінювали як емпіричний процентиль порядку $(1 - \alpha)$ для всіх значень статистичних даних AD, обчислених на основі реплікацій, де α є значущим рівнем значення p . Нульова гіпотеза відхилялась, якщо статистичне значення перевищувало C_α . Значущий рівень (α) був обраний як 0,05 (тобто 5% рівень значущості) для всіх тестів. Henze [21] підтвердив цей метод, показавши, що коли n і N прагнуть до нескінченності, значущий рівень тесту прагне до α .

СЕР були визначені на основі оберненої кумулятивної функції щільності (CDF) геометричного розподілу, наведеного в рівнянні (v). Параметр p_n для кожного місяця та місця було оцінено на основі 60 значень періодів впливу (EP) (еквівалентно 2 рокам даних про

сонячну енергію), випадково вибраних із 35 років EPs, обчислених на основі даних NASA про сонячну енергію для відповідні місця розташування. Щомісячні оцінки CER, K_{CER} , визначались як значення EP (дні) за умови, що лише 5% спостережуваних EP за цей місяць перевищують K_{CER} . Розрахункові CER відображаються в координатах географічного положення, яке вони представляють, що відповідають точкам перетину між лініями довготи та широти. Щоб підтвердити процедуру, оцінені CER (K_{CER}) для всіх місць і місяців порівнювали з спостережуваними CER за допомогою матриці відповідності. Спостережувані CER були розраховані як 95-й перцентиль 35-річних місячних періодів впливу. Основні діагональні значення представляють частоту точних оцінок, тобто кількість разів, коли оцінка дорівнює спостережуваному значенню. Загальна точність, яка є часткою точної оцінки, становить 83%, що свідчить про надійну модель для прогнозування періоду впливу. Однак точність оцінки знижувалася зі збільшенням значень CER. Він залишався прийнятно високим до значення CER 4 дні, після чого продуктивність моделі різко знизилася.

Низька точність оцінки моделі для значень CER, вищих за 4 дні, може не вплинути на корисність моделі, оскільки використання SODIS у регіонах, де потрібна експозиція більше 4 днів, навряд чи рекомендується [6]. Керівні принципи рекомендують використовувати в таких ситуаціях інші способи очищення та безпечного зберігання води для домашніх господарств (HWTS) [6].

Крім того, тривалі періоди впливу можуть зробити SODIS трудомістким і непривабливим. Таким чином, отримання значення CER більше 4 за допомогою моделі також може служити ознакою того, що SODIS не працюватиме належним чином для цього конкретного місяця та місця.

Для оцінки застосовності SODIS у будь-якому регіоні світу можна розробити карти, що відображають місячні СЕР. Імовірнісна модель, представлена в цій роботі [14], виявилася ефективним інструментом для оцінки місячних СЕР для цієї мети. Представлення розрахункових місячних СЕР у вигляді карт покращить корисність результатів моделі, особливо серед користувачів у сільській місцевості. Це також усуне плутанину та невизначеність, що виникають через змінну погоду/період впливу, тим самим мінімізуючи ризик недостатнього впливу та неправильного застосування SODIS.

Потрібно лише отримати щоденні значення інсоляції місця (скажімо, від NASA) і конвертувати дані в періоди експозиції, щоб відкалібрувати модель. Дані NASA слід застосовувати з обережністю, оскільки їх просторова роздільна здатність не враховує наявність мікроклімату в межах $1/2 \times 1/2$ градуса довготи та широти, що може спричинити неточні прогнози для конкретних місць [22]. Це означає, що оцінки моделі можуть бути такими ж точними, як і дані про сонячну енергію, використані для калібрування моделі. Таким чином, незважаючи на те, що дані НАСА використовувалися для перевірки ймовірнісної моделі, для оцінки параметра моделі слід використовувати фактичні наземні вимірювання сонячної радіації, якщо вони доступні.

Період впливу, використання ПЕТ та трудові витрати змінюють продуктивність SODIS (літр/день). Карти дозволять потенційним користувачам зважити ці фактори в контексті інших технологій HWTS, щоб визначити, чи варто і коли використовувати SODIS, залежно від переваг і потужності їхніх ресурсів. Карти також усунуть когнітивний стрес, пов'язаний із повсякденним вимірюванням хмарного покриву, рекомендованим інструкціями для користувачів SODIS [6], і замінять його простим завданням дізнатися поточний місяць і своє

місцезнаходження у своєму регіоні. Місця та місяці, які не підтримують процес SODIS, можна легко визначити на картах.

Необхідність постійно бути впевненим в повній інактивації призвела до незвичайно високої оцінки періодів експозиції, що відображаються в деяких місцях, навіть якщо обробка цілком могла вплинути задовго до закінчення СЕР. Слід зазначити, що це дослідження [14] було зосереджено на рекомендаціях періодів опромінення, які будуть ефективними в будь-який час, щоб запобігти недоотриманню та неправильному застосуванню SODIS. Такий тривалий період впливу можна було б зменшити, якщо користувачі SODIS впевнені в робочому сонячному випромінюванні та температурі води.

Представлену методологію/модель для оцінки періоду впливу SODIS на основі кумулятивної функції щільності (CDF) геометричного розподілу можна завжди застосувати для визначення характерного періоду опромінення (СЕР) для будь-якої точки світу, коли будуть доступні дані про сонячне випромінювання. СЕР є фіксованим періодом експозиції для конкретного місця, який фіксує та кількісно вимірює щоденні зміни хмарного покриття залежно від прийнятного ризику недоопромінення. Це краще, ніж покладатися на невизначеність людських суджень для визначення днів, які відповідають порогу дезінфекції, що може призвести до масового недоотримання та неповної дезінфекції. Модель продемонструвала задовільну точність прогнозу та відповідає своїй меті. Представлення періодів експозиції, отриманих за допомогою моделі, у формі карт може бути цінним інструментом у регіонах, де спостерігається висока мінливість хмарного покриття та немає сонячних вимірювальних пристроїв для вимірювання ступеня хмарного покриття.

Література

1. Gomez-Couso H., Fontan-Sainz M., McGuigan K. G., Ares-Mazas E. Effect of the radiation intensity, water turbidity and exposure time on the survival of *Cryptosporidium* during simulated solar disinfection of drinking water. *Acta Tropica*, 112(1), 2009, pp. 43-48, doi: 0.1016/j.actatropica.2009.06.004.
2. Haider H. et al. Modeling exposure period for solar disinfection (SODIS) under varying turbidity and cloud cover conditions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(5), 2014, pp. 861-874, doi: 10.1007/s10098-013-0677-4.
3. Haider H. Exposure Period Assessment for Solar Disinfection (Sodis) under Uncertain Environmental Conditions: A Fuzzy Rule-Based Model. *International Journal of Water Resources and Arid Environments*. 6(2): 205-215, 201.
4. Wegelin M. et al. Solar water disinfection: Scope of the process and analysis of radiation experiments *Aqua Journal of Water Supply Resource and Technology*, 43(4), 1994, pp. 154-169.
5. Wegelin M., Sommer B. Solar Water Disinfection (SODIS)—destined for worldwide use? *Waterlines*, 16(3), 1998, pp. 30-32.
6. SODIS Manual: Guidance on Solar Water Disinfection. S. Luzi, M. Tobler, F. Suter, R. Meierhofer. Swiss Federal institute of Aquatic Science and Technology (SANDEC) Dubendorf, Switzerland, 2016. [Online]. Available: <https://www.sodis.ch/>. Accessed on March 03, 2021, pp. 1 - 54.
7. Eisenberg D., Soller J., Sakaji R., Olivieri A. A methodology to evaluate water and wastewater treatment

- plant reliability. *Water Science and Technology*, 43(10), 2001, pp. 91-99, doi: 10.2166/wst.2001.0589.
8. Zhang K. et al. Evaluating the reliability of stormwater treatment systems under various future climate conditions *Journal of Hydrology*, 568, 2019, pp. 57-66, doi: 10.1016/j.jhydrol.2018.10.056.
 9. Copperwhite R., McDonagh C., O'Driscoll S. A camera phone-based UV-dosimeter for monitoring the solar disinfection (SODIS) of water. *Institute of Electrical and Electronics Engineers, Sensor Journal*, 12(5), 2011, pp. 1425-1426, doi: 10.1109/JSEN.2011.2172938.
 10. Lawrie K. et al. UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags *Sensors Actuators B Chemical*, 208, 2015, pp. 608615, doi: 10.1016/j.snb.2014.11.031.
 11. Vivar M., Fuentes M., Garcia-Pacheco R., de Bustamante I. Clean water photovoltaic sensor for solar disinfection in developing countries *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117, 2013, pp. 549-563, doi: 10.1016/j.solmat.2013.07.021.
 12. Ang A. H.-S., Tang W. H. Probability concepts in engineering: emphasis on applications in civil & environmental engineering, Second., vol. 1. Wiley New York, 2007. Pp. 1 - 406.
 13. Melchers R. E. Corrosion uncertainty modelling for steel structures *The Journal of Constructional Steel Research*, 52(1), pp. 3-19, 1999.
 14. Nwankwo E. J., Attama C. M. Solar Water Disinfection (SODIS): Modelling Exposure Period with Geometric Distribution *Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)* Vol. 41, No. 3, May, 2022, pp.591-602 <http://dx.doi.org/10.4314/njt.v41i3.20>
 15. NASA Power Data Access Viewer. National Aeronautics and Space Administration (NASA), Langley USA 2018.

- <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/>
(accessed Jan. 10, 2019).
16. Dessie A. et al. Solar disinfection: an approach for low-cost household water treatment technology in Southwestern Ethiopia *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), p. 25, 2014, doi: <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-25>
 17. Garillos-Manliguez A.A. Generalized Confusion Matrix for Multiple Classes 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.31150.51523.
 18. Best A. J., W. Rayner J. C. Tests of Fit for the Geometric Distribution. *Communications in Statistics -Simulation and Computation*, 32(4), 2003, pp. 1065-1078, doi: 10.1081/SAC-120023878.
 19. Bracquemond A., Cretois E., Gaudoin O. A comparative study of goodness-of-fit tests for the geometric distribution and application to discrete time reliability. *LJK laboratory is an Applied Mathematics and Computer Science laboratory*, pp.695-701
 20. Ozonur D. et al. Comparisons of the Goodness of Fit Tests for the Geometric Distribution Gazi Univ. *Journal of Scientific Research*, vol. 26, no. 3, pp. 369-375, Feb. 2013, Accessed: Jul. 10,2020. [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/pub/gujs/issue/7428/97675>.
 21. Henze N. Empirical-distribution-function goodness-of-fit tests for discrete models. *Canadian Journal of Statistics*, 24(1), 1996, pp. 81-93, doi: 10.2307/3315691.
 22. Oates P. M., Shanahan P., Polz M. F. Solar disinfection (SODIS): Simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Resources*, 37(1), pp. 47-54, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00241-5.

РОЗДІЛ 7

ВПЛИВ АНІОНІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНАКТИВАЦІЇ *E. COLI* ПІД ЧАС SODIS ТА ФОТО- ФЕНТОН ДЕЗІНФЕКЦІЇ ВОДИ

Як відомо, використання сонячного випромінювання для дезінфекції води, більш відомого як процес сонячної дезінфекції (SODIS), було успішно оцінено як спосіб усунення патогенів із води, призначеної для споживання [1, 2]. На жаль, SODIS схильний до температурної залежності та показав можливі проблеми з реактивацією бактерій [3-5]. Спроби підвищити ефективність SODIS зосереджувалися на недорогих технологічних або фізико-хімічних модифікаціях [4-9], спрямованих на зменшення часу впливу, необхідного для досягнення «постійної» елімінації мікроорганізмів. Це спроби прискорення кінетичних характеристик SODIS за допомогою додавання H_2O_2 до сирової води або за допомогою процесу фото-Фентона [6, 11-13]. H_2O_2 безпосередньо атакує клітинну мембрану, збільшуючи її проникність і впливаючи на виживання клітин. Він також може дифундувати в клітину та ініціювати внутрішньоклітинний процес інактивації бактерій [14, 15]. Процес фото-Фентона включає реакцію H_2O_2 з фотогенерованими іонами Fe^{2+} , що призводить до утворення активних форм кисню (АФК), таких як радикали $HO\bullet$. Останні є потужними окиснювачами, які можуть викликати інактивацію бактерій і вірусів [12,16,17]. Крім того, фотореагенти Фентона також можуть ініціювати внутрішньоклітинні процеси завдяки транспортуванню заліза та H_2O_2 в клітину [18].

Природні джерела води мають значний вміст природної органічної речовини (NOM) і неорганічних іонів, таких як HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} і NH_4^+ . Вони можуть бути присутніми в природних водах або бути внесеними в

природних циклах сільськогосподарської, побутової та промислової діяльності. Показано, що вони відіграють роль у фотохімічних і дезінфекційних процесах [19-21]. Середній хімічний склад різних джерел води представлено у табл. 7.1.

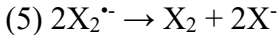
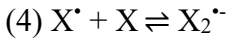
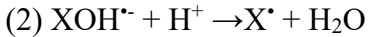
Таблиця 7.1

Середній іонний склад джерел води, які часто використовуються для сонячної дезінфекції (SODIS) [53-57]. ND=не визначено.

Іони	Річкова вода (мг/л)	Озерна вода (мг/л)	Зібрана дощова вода (мг/л)	Підземні води (мг/л)
HCO_3^-	20 – 100	10 – 110	ND	20 – 800
NO_3^-	0,05 – 4	0,1 – 4	1,56 – 7,04	0,05 – 60
NO_2^-	< 0,4	< 0,4	0,01 – 0,27	< 1
Cl^-	4 – 12	2 – 15	1,48 – 79	2 – 700
SO_4^{2-}	0 – 230	2 – 250	1,6 – 15,62	0 – 630
NH_4^+	< 0.2	0,003 – 0,8	0,06 – 1,4	0,001 – 3

Загалом, NOM та деякі неорганічні іони, природно присутні у джерелах води, можуть брати участь у поглинанні падаючого сонячного світла [19, 22, 23], отже, перешкоджаючи фотоініційованій інактивації бактерій. З іншого боку, процес Фентона протікає в основному через утворення $\text{HO}\cdot$, який може реагувати як з NOM, так і з деякими іонами [20,24]. Крім того, PO_4^{3-} індукує утворення нерозчинного FePO_4 [24-26] і, таким чином, він може переважити вплив усіх інших іонних видів на процес фото-

Фентона [24, 27, 28]. Поглинання $\text{HO}\cdot$ за допомогою Cl^- і Br^- відбувається за тим самим загальним механізмом (рівняння 1-5) [29, 30], але процес у присутності хлориду переходить до рівняння (5) тільки при кислих умовах. У нейтральних до основних умов реакція не виходить за межі рівняння (1) і $\text{HClO}\cdot^-$ повертається в стан $\text{HO}\cdot + \text{Cl}^-$ [31]. Крім того, SO_4^{2-} і F^- сповільнюють процес Фентона, впливаючи на координацію іонів Fe^{3+} [32].



У наведених вище реакціях X є галогеном, а відповідними видами є галоїдні іони та реакційноздатні форми галогенів (RHS). Утворення RHS може призвести до дезінфекції мікроорганізмів [33], оскільки вони зберігають окиснювальну здатність [29, 34]. Хоча вони менш реакційноздатні та більш селективні, ніж $\text{HO}\cdot$, їх механізм реакції включає такі шляхи, як одноелектронне окислення або приєднання до ненасичених C–C зв'язків [29,35]. Радикали $\text{HO}\cdot$ поглинаються з константами швидкості реакції другого порядку $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для H_2PO_4^- і $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для HCO_3^- . Однак константи швидкості можуть досягати $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для CO_3^{2-} і Fe^{2+} [36], $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для Cl^- [37] (але фактичний результат для хлориду залежить від pH як зазначено вище), і навіть $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для NO_2^- і Br^- [38].

Розчинені іони також можуть посилювати SODIS або фото-Фентон. Приклади включають утворення $\text{HO}\cdot$ опроміненням $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ [39,40] або реакції комплексоутворення Fe^{2+} або Fe^{3+} з неорганічними лігандами. Останнє може впливати на розподіл і реакційну здатність форм заліза [22,32,41,42]. Таким чином, неорганічні іони, залежно від їх концентрації,

видоутворення або розподілу, можуть мати контрастний вплив як на процеси SODIS, так і на процеси фото-Фентона.

Крім того, розчинена органічна речовина (NOM) має подвійну активність як антагоніст або фасилітатор фотохімічних процесів [43-45]. Присутність NOM при дії сонячного світла уможливорює велику різноманітність фотохімічних реакцій, які відбуваються шляхом передачі енергії та призводять до утворення синглетного кисню та радикалів. Такі реакції також дають додаткові АФК, такі як супероксид і H_2O_2 [45-47]. NOM має потенціал для підвищення ефективності як процесів SODIS, так і фото-Фентона, забезпечуючи ефективні ліганди, які запускають процеси перенесення заряду від ліганду до металу (LMCT) і виробляють лігандні радикали, АФК і Fe^{2+} [41, 45, 48-50]. Однак, як і майже кожна органічна сполука, NOM має окиснювані фрагменти, що мають потенціал для значного видалення фотопродукованих реакційноздатних форм [51,52]. NOM також здатний поглинати сонячне світло, але довжина шляху випромінювання у воді під час SODIS ніколи не буває надто високою, а ефект поглинання менш важливий порівняно з іншими контекстами, такими як водяна товща природних водних середовищ.

Вищезазначені явища можуть пояснити суттєві суперечності в літературі щодо ролі іонів та органічної речовини в дезінфекції води, а також відсутність систематичних досліджень. З цих причин основною метою було виявлення впливу неорганічних іонів HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} і NH_4^+ за відсутності та в присутності NOM на інактивацію *E. coli* процесами SODIS і фото-Фентона. Щоб досягти цієї мети, для кожного досліджуваного іона були розглянуті відповідні хімічні події, які можуть призвести до інактивації бактерій, таким чином контекстуалізуючи експерименти з дезінфекції з поточним розумінням фотохімії природної води. Була оцінена

здатність до культивування бактерій, а також вплив концентрації іонів під час сонячного опромінення та фотофентонових процесів, тобто у присутності або відсутності іонів. Систематична кінетична оцінка описала критичні параметри у визначенні бактеріальної інактивації, а саме лаг-фазу та швидкість інактивації і була з'ясована потенційна роль вторинних радикалів. У деяких випадках можна моделювати зміни лаг-фази та кінетики інактивації, щоб оцінити ефективність фотоіндукованої дезінфекції як функції концентрації іонів в опромінених сонцем природних водах.

7.1 Вплив іонів на процеси SODIS і фото-Фентон

7.1.1 Вплив HCO_3^-

На рис. 7.1 підсумовано тести дезінфекції, пов'язані з використанням бікарбонату, і вплив іонів бікарбонату як у SODIS, так і в процесі фото-Фентона. На рис. 7.1(а) показані значення кінетичної константи псевдопершого порядку, розраховані для обох процесів, при всіх досліджених концентраціях HCO_3^- , тоді як на рис. 7.1(б) показані найбільш значущі графіки дезінфекції.

Результати показують, що вплив HCO_3^- на SODIS і процес фото-Фентона не зовсім однозначний. По-перше, існує дуже обмежений вплив на константи швидкості дезінфекції першого порядку, за винятком HCO_3^- при 10 мг/л у випадку фото-Фентону. Існує ще деякий вплив на час затримки, хоча зміна не є лінійною залежно від концентрації HCO_3^- . З точки зору загальної дезінфекції, інактивація бактерій була швидшою при 10 мг/л HCO_3^- порівняно з відсутністю бікарбонату та повільнішою при 100 мг/л HCO_3^- (рис. 7.1б).

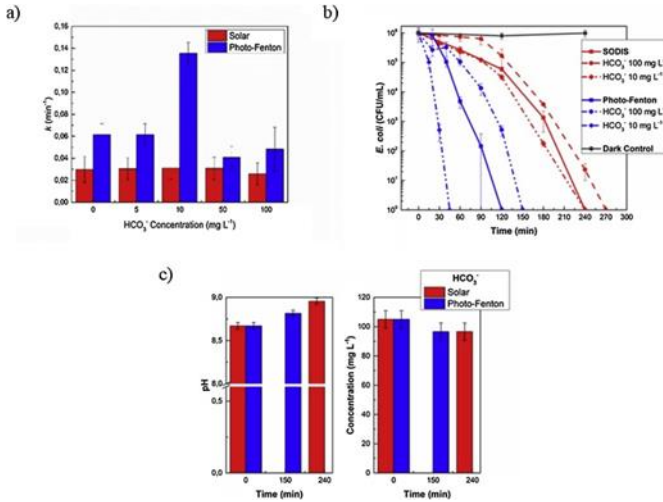


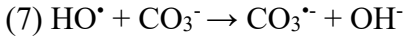
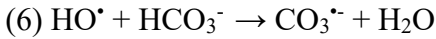
Рис. 7.1. Значення кінетичної константи при різних концентраціях HCO_3^- у процесах SODIS та фото-Фентона (а). Досліди дезінфекції з HCO_3^- (б). Зміни рН і концентрації HCO_3^- в обох процесах (с).

На рис. 7.1(с) показано зміни концентрації рН і HCO_3^- під час SODIS і фото-Фентон. При 100 мг/л HCO_3^- первинний основний рН підвищився в обох випадках з одночасним зниженням концентрації HCO_3^- (~10 мг/л). Навпаки, при 10 мг/л HCO_3^- рН був майже нейтральним і не змінювався під час реакції (дані не показано).

Карбонат і бікарбонат-іони є основними неорганічними формами вуглецю у воді; більшість іонів HCO_3^- і CO_3^{2-} утворюються в результаті розчинення карбонатних мінералів, розкладання органічної речовини, дихання водних тварин і обміну в циклі вуглецю [65]. Завдяки своїй високій розчинності HCO_3^- широко поширений у природних водах і в біологічних системах, де він є основним біологічним буфером.

І HCO_3^- , і CO_3^{2-} реагують з гідроксильними

радикалами, HO^\bullet , утворюючи карбонатний радикал $\text{CO}_3^{\bullet-}$ [66]. Останній також має окиснювальну здатність, хоча є більш селективним порівняно з HO^\bullet . Це явище може пояснити той факт, що додавання бікарбонату вплинуло на фотофентоновий процес з утворенням HO^\bullet більшою мірою порівняно з SODIS (рис. 7.1b). Коли $\text{CO}_3^{\bullet-}$ реагує як окисник, він утворює $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$. Таким чином, спостережувані зміни концентрації HCO_3^- (якщо такі є) тісно пов'язані з процесом взаємоперетворення $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, який залежить від рН.



Показано, що час затримки дезінфекції кишкової палички в основному залежить від опромінення та атаки HO^\bullet [60,67]. Крім того, бактерії можуть бути сприйнятливі до комбінованих ефектів опромінення, основного рН і присутності окиснювачів. Таким чином, зміни рН у разі додавання бікарбонату у високій концентрації в поєднанні зі споживанням фотогенерованих HO^\bullet можуть мати протилежний вплив на процес дезінфекції та викликати нелінійні явища. Крім того, при підвищеному рН відбувається посилене осадження Fe^{3+} , яке потенційно може перешкоджати процесу фото-Фентона.

Хоча $\text{CO}_3^{\bullet-}$ є менш селективним окиснювачем, ніж HO^\bullet , він має набагато довший час життя у водному розчині і, отже, може дифундувати в набагато більшому діапазоні. Бактерицидна дія HO^\bullet обмежена його нездатністю реагувати з компонентами клітини, крім мембрани, тоді як довший час існування $\text{CO}_3^{\bullet-}$ може забезпечити додаткові шляхи дезінфекції. Дійсно, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ має доведену бактерицидну активність [68-70].

7.1.2 Вплив Cl^-

На рис. 7.2 підсумовано експерименти з дезінфекції, які проводилися в присутності змінних концентрацій Cl^- . На рис. 7.2(a) показано значення кінетичної константи псевдопершого порядку, розраховані як для SODIS, так і для фото-Фентону при всіх перевірених концентраціях Cl^- , тоді як рис. 7.2(b) показує найбільш значущі графіки дезінфекції. Цікаво, що додавання хлориду посилило дезінфекцію в обох випадках (SODIS і photo-Fenton), хоча, швидше за все, з різних причин. Рівень рН обох реакційних систем був майже нейтральним, і він не показав суттєвого зсуву ні під час обробки SODIS, ні під час обробки фото-Фентоном порівняно з експериментами за відсутності Cl^- . Спостерігалось зниження концентрації Cl^- протягом обох процесів, як показано на рис. 7.2(c).

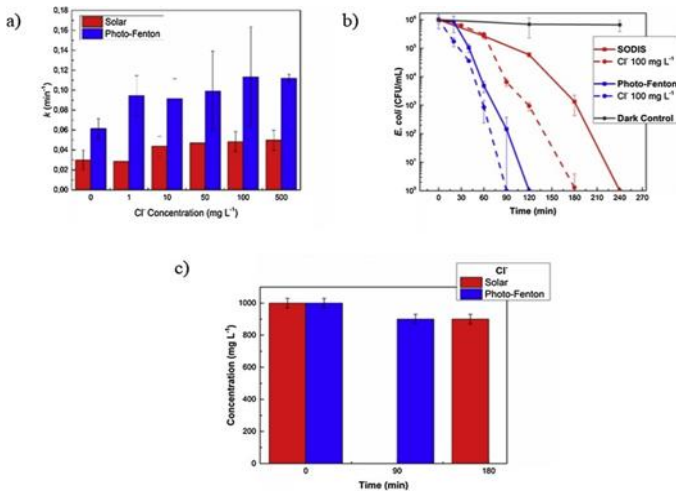
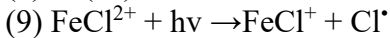
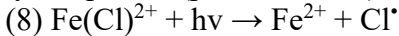
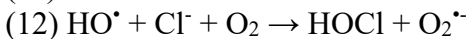
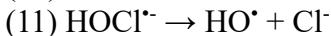
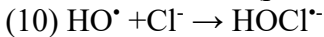


Рис. 7.2. Значення кінетичної константи при різних концентраціях Cl^- для процесів SODIS і фото-Фентона (а). Досліди з дезінфекції Cl^- (в). Зміни концентрації Cl^- протягом обох процесів (с).

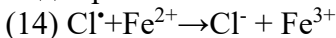
Що стосується посилення дезінфекції, яке спостерігається під час SODIS, то в літературі є кілька прикладів, які повідомляють про подібне явище. Ефект, швидше за все, корелює з взаємодією мембрана-Cl[•], яка, як припускають, підвищує проникність мембрани [37,71]. Навпаки, щоб пояснити підвищення ефективності під час процесу фото-Фентона, слід враховувати, що взаємодія між Cl[•] і Fe³⁺ дає комплекси Fe(Cl)²⁺ і FeCl²⁺. У присутності Cl[•] Fe(OH)²⁺ замінюється на Fe(Cl)²⁺, який має вищий коефіцієнт поглинання та вищий квантовий вихід УФ-фотолізу. Фотоліз Fe(Cl)²⁺ сприяє утворенню Cl[•] через рівняння (8), (9) [72]. Вища фотоактивність Fe(Cl)²⁺ порівняно з Fe(OH)²⁺ може пояснити посилення фото-Фентону хлоридом (рівняння 8, 9).



Слід зазначити, що реакція між Cl[•] і HO[•], хоча й швидка, призводить до очищення радикалів лише при кислому рН, у цьому випадку утворюється HOCl^{•-}, що сприяє утворенню Cl[•]. Однак за нейтральних до основних умов HOCl^{•-} ефективно розкладається назад на Cl[•] + HO[•] без чистого поглинання HO[•] (рівняння 10-13) [31].



Інші можливі реакції Cl[•] та HOCl^{•-} представлені нижче: вони включають окислення Fe²⁺ або реакцію з Cl[•] з утворенням аніонів дихлорид-радикалів (Cl₂^{•-}) [22,29,73] (рівняння 14-21). За майже нейтральних умов ці реакції включатимуть Cl[•], що утворюється в результаті фотолізу FeCl²⁺, оскільки за цих значень рН реакція між HO[•] і Cl[•] не є чистим джерелом Cl[•].



- (15) $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\bullet$
 (16) $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 (17) $\text{HOCl}^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{Cl}^-$
 (18) $\text{HOCl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\bullet + \text{OH}^-$
 (19) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^-$
 (20) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$
 (21) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$

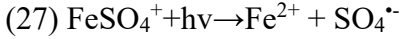
Нарешті, реакції припинення можуть призводити до утворення вільного хлору, який бере активну участь у процесі дезінфекції (рівняння 22-24). Крім того, це може пояснити зниження Cl^\bullet , що спостерігається під час фото-Фентона. Інші реакції припинення включають рекомбінацію Cl^\bullet або реакцію HOCl з H_2O_2 [29] (рівняння 23-26).

- (22) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{Cl}_2^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$
 (23) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$
 (24) $\text{Cl}_2^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$
 (25) $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$
 (26) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

7.1.3 Вплив SO_4^{2-}

На рис. 7.3 підсумовано експериментальні результати тестів на інактивацію бактерій, проведених після додавання сульфату. На рис. 7.3(a) показано значення кінетичної константи псевдопершого порядку, розраховані як для процесів SODIS, так і для процесів фото-Фентона при всіх перевірених концентраціях SO_4^{2-} , тоді як на рис. 7.3(b) наведено найбільш значущі графіки дезінфекції. Отримані результати свідчать про відсутність істотних змін у кінетиці реакції SODIS, незалежно від концентрації SO_4^{2-} в діапазоні 0–500 мг/л. У випадку фото-Фентону спостерігалось невелике збільшення швидкості інактивації. Крім того, як рН, так і концентрація SO_4^{2-} не показали суттєвих змін ні під час SODIS, ні під час фото-Фентона (дані не показані). У той

час як у SODIS ефект сульфатів майже незначний, у процесі фото-Фентона комплексоутворення між Fe(III) і SO_4^{2-} дає різновиди FeSO_4^+ , які можуть утворювати сульфатний радикал $\text{SO}_4^{\cdot-}$ під час фотолізу [21] (рівняння 27).



Слід зауважити, що SO_4^{2-} не здатний здійснювати видалення HO^{\cdot} , яке може відбуватися лише в присутності HSO_4^- ($\text{pK}_a \sim 2$ означає, що процес очищення може стати значним при $\text{pH} < 3$). Радикал $\text{SO}_4^{\cdot-}$ є більш селективним, ніж HO^{\cdot} , але він може ефективно призводити до деградації бактеріальних, вірусних та хімічних забруднень [7,13,42,74,75]. Діючи як окисник, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ повертається до SO_4^{2-} . Це явище пояснює, чому концентрація сульфату не змінювалася під час процесу фото-Фентона.

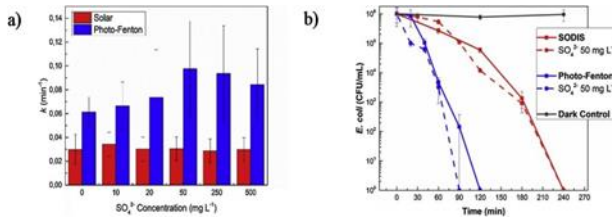


Рис. 7.3. Значення кінетичних констант при різних концентраціях SO_4^{2-} для процесів SODIS і фото-Фентона (а). Експерименти з дезінфекції з SO_4^{2-} (б).

7.1.4 Вплив NO_3^- і NO_2^-

На рис. 7.4 наведено огляд експериментів, проведених з NO_3^- і NO_2^- . На рис. 7.4(а) і 7.4(б) показано значення кінетичної константи псевдопершого порядку, розраховані як для процесів SODIS, так і для процесів фото-Фентона, при всіх перевірених концентраціях NO_3^- і NO_2^- . Найзначніші графіки дезінфекції для обох процесів наведені на рис. 7.4(с). У всіх випадках кінетика дезінфекції була

покращена при всіх перевірених концентраціях NO_3^- і NO_2^- , і ефект був вищим для NO_2^- порівняно з NO_3^- . Насправді існує майже 10-кратна різниця в концентраціях NO_3^- , які індукують подібне NO_2^- посилення бактеріальної інактивації. Цей висновок добре узгоджується з опублікованими літературними даними, показуючи майже в 10 разів більшу продукцію HO^\bullet за допомогою NO_2^- порівняно з NO_3^- при однакових значеннях концентрації [76].

Цікаво спостерігати, що фотохімічне виробництво HO^\bullet нітратами та нітритами має потенціал як для скорочення часу затримки, так і для прискорення кінетики дезінфекції в експоненціальній фазі після затримки (рис. 4(c)).

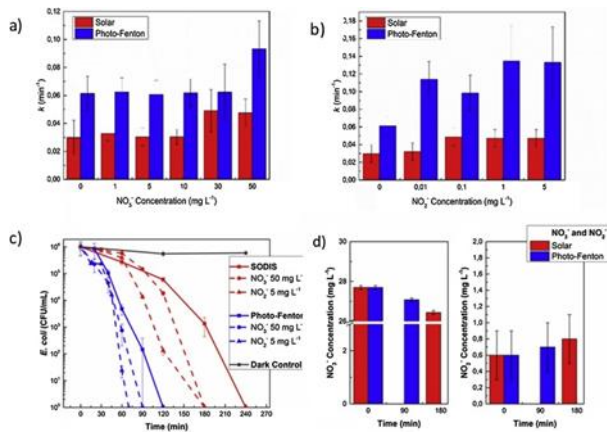
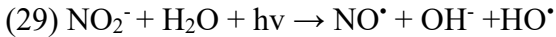
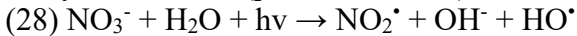


Рис. 7.4 Значення кінетичних констант, отримані з різними концентраціями NO_3^- (а) і NO_2^- (б) для процесів SODIS і фото-Фентона. Досліди дезінфекції з NO_3^- і NO_2^- (с). Зміни концентрацій під час різних процесів (д).

Цей висновок узгоджується з літературними

повідомленнями, згідно з якими HO^\bullet є одним із тимчасових видів, залучених до інактивації бактерій після затримки, і, в той же час, основним учасником індукції пошкодження клітинної мембрани під дією окиснювачів. Таким чином, підвищений HO^\bullet призводить до скорочення часу затримки [47,60]. Однак слід враховувати, що нітрит є джерелом і поглиначем HO^\bullet [77] і цей факт може мати цікаві наслідки для процесу інактивації (рівняння 28-29).



Як правило, NO_3^- і NO_2^- є природними іонами, які є частиною циклу азоту. Ці іони можуть досягати як поверхневих, так і підземних вод через сільськогосподарську діяльність: фактично добрива містять неорганічний азот, а відходи містять органічний азот, який спочатку розкладається з утворенням аміаку, а потім окислюється з утворенням NO_2^- і, нарешті, NO_3^- . Не дивно, що NO_3^- і NO_2^- відіграють значну роль у фотохімічних процесах, хоча їхнє значення в фото-фентоновому процесі піддається сумніву [73]. Отримані результати свідчать про те, що NO_3^- і NO_2^- в концентраціях навколишнього середовища мають реальний потенціал для посилення бактеріальної дезінфекції, навіть в умовах фото-Фентона.

7.1.5 Вплив NH_4^+

Аміак — звичайна речовина, що зустрічається в природі. Основною локальною проблемою NH_3 , що викидається в повітря, є неприємний запах, який помітний навіть при низьких концентраціях. Шкода від NH_4^+ у водоймах більш серйозна, оскільки він дуже токсичний для гідробіонтів. На рис. 7.5 підсумовано експерименти, проведені після додавання сульфату амонію, щоб імітувати надлишок NH_4^+ у воді. Сульфатний протиіон був обраний

через його обмежений вплив на бактеріальну дезінфекцію. На рис. 7.5(a) представлені значення кінетичної константи псевдопершого порядку, розраховані як для процесів SODIS, так і для процесів фото-Фентона при всіх перевірених концентраціях NH_4^+ , тоді як на рис. 7.5(b) показані найбільш значущі графіки дезінфекції. Додавання NH_4^+ практично не мало ефекту у випадку SODIS, у той час як значне покращення можна було побачити з фото-Фентоном. При цьому, рН обох систем, на який впливає початкова використана концентрація NH_4^+ , не показав жодних особливих змін під час жодного процесу (рис. 7.5c). Крім того, як показано на рис. 7.5(c), під час SODIS не спостерігалось змін концентрації NH_4^+ .

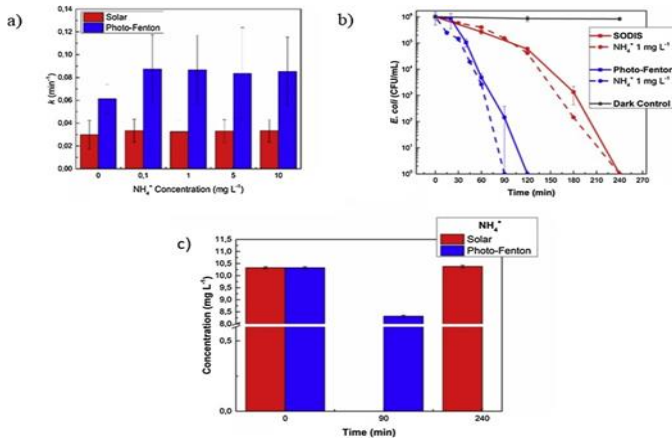
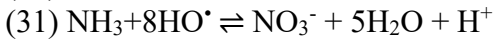
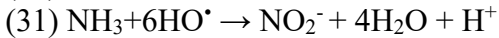


Рис. 7.5 Значення кінетичних констант при різних концентраціях NH_4^+ для процесів SODIS і фото-Фентона (а). Досліди дезінфекції NH_4^+ (б). Зміни концентрації NH_4^+ під час різних процесів (в).

Проте процес фото-Фентона виявив зниження концентрації NH_4^+ (рис. 7.5в). Найбільш імовірним поясненням цього явища є те, що фотоокислення аміаку $\text{HO}\cdot$ генерує іони NO_2^- і NO_3^- [78,79]. У підсумку реакційний

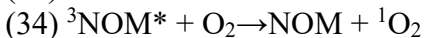
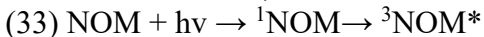
шлях виглядає наступним чином (рівняння 30-32):



Слід зауважити, що хоча окислення аміаку може відбуватися за допомогою O_2 , відповідні швидкості реакції будуть дуже повільними [32]. Утворення фотохімічно активних нітратів і нітритів при окисленні аміаку може пояснити спостережуване посилення дезінфекції, яке, ймовірно, пов'язане з утворенням HO^\bullet при фотолізі NO_2^- і NO_3^- . Внесок протиіона SO_4^{2-} в бактеріальну дезінфекцію при використувананих значеннях концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ є незначним (рис. 7.3).

7.2 Вплив іонів на SODIS і фото-Фентон у присутності природної органічної речовини (NOM)

Присутність природної органічної речовини (NOM) у воді повсюдна, і вона є продуктом як автохтонних, так і алохтонних процесів [80,81]. NOM може діяти як фільтр для сонячного світла і, оскільки він поглинає весь спектр УФ-опромінення, він може пригнічувати інактивацію *E. coli*. Однак поглинання ультрафіолетового світла NOM створює відповідні триплетні стани ($^3\text{NOM}^*$), дезактивація яких відбувається кількома шляхами, включаючи реакцію з киснем з утворенням синглетного кисню (рівняння 33 і 34). Фотоіндуковане утворення тимчасових частинок як функція типу NOM, кисню та концентрації NOM нещодавно було систематично досліджено, і основні шляхи є такими [45,47]:



Синглетний кисень може реагувати з забрудненнями води або бактеріями, утворюючи продукти перекисного окислення, тим самим сприяючи фотохімічній інактивації.

Крім того, якщо і залізо, і NOM містяться у воді одночасно, утворюються складні сполуки, такі як [Fe-NOM]. Порівняно з NOM, ці комплекси демонструють вищі поглинання світла та квантові виходи, що забезпечує перенесення заряду ліганд-метал, як показано в рівнянні 35. Ці реакції сприяють інактивації бактерій [82].

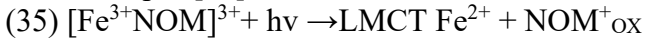


Рис. 7.6 (SODIS) та 7.7 (фото-Фентон) представляють огляд експериментальних результатів, отриманих при додаванні іонів, які демонструють значний (позитивний або негативний) вплив на дезінфекцію у присутності або відсутності NOM.

Наприклад, в обох серіях експериментів SRNOM (Suwanee River Natural Organic Matter) в концентрації 2 мг/л, який використовувався як модель, бере активну участь в інактивації *E. coli*. Під час SODIS частина світла може бути відфільтрована SRNOM, викликаючи його збудження та генерацію тимчасових реакційних сполук. Якщо кількість SRNOM достатньо низька, а вода не глибока (тобто оптичний шлях короткий, як у даному випадку), загальна система є оптично тонкою, і конкуренція за опромінення між SRNOM і бактеріями обмежена. Дійсно, той факт, що інактивація бактерій показала збільшення кінетики в присутності органічного матеріалу, свідчить про те, що фотосенсибілізуючий ефект SRNOM був важливішим, ніж його світлоекрануюча роль.

Цікаво, що незалежно від доданих іонів, жоден процес не був значно швидшим, ніж звичайний сонячний/NOM. Більшість іонів, включаючи NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} і NH_4^+ , не викликали подальших ефектів.

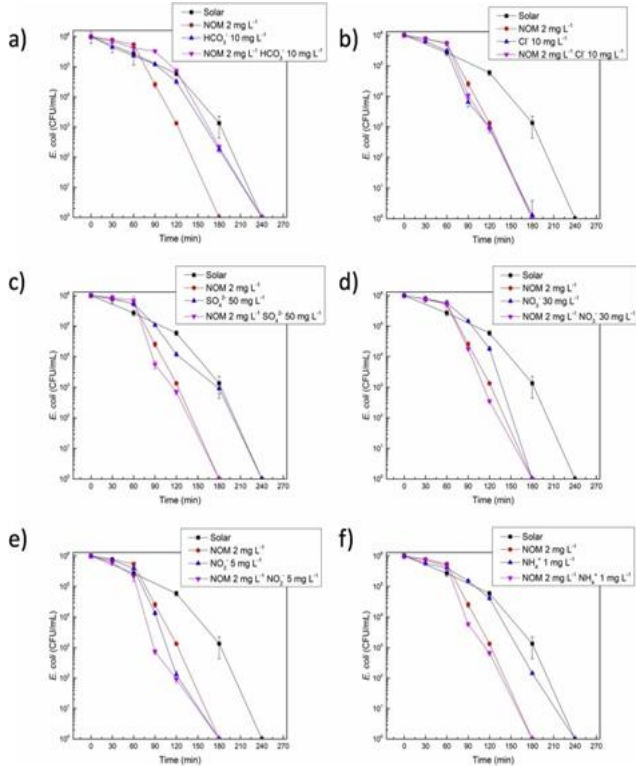


Рис. 7.6 Комбінована дія кожного досліджуваного іона з NOM при обробці SODIS.

Невелике, але вимірне збільшення інактивації спостерігалось лише для NO_2^- , а помітне зниження було досягнуто при додаванні HCO_3^- . Ефект інгібування, який здійснюється HCO_3^- , може бути наслідком можливого видалення тимчасових сполук (наприклад, $^3\text{NOM}^*$) HCO_3^- з можливим утворенням CO_3^{2-} , який може бути менш реакційноздатним порівняно з $^3\text{NOM}^*$. Насправді CO_3^{2-} ефективно поглинається NOM на відміну від $^3\text{NOM}^*$, який в основному реагує з розчиненим киснем [50]; крім того, взаємодія між $^3\text{NOM}^*$ і HCO_3^- може частково відбуватися

без утворення $\text{CO}_3^{\cdot-}$.

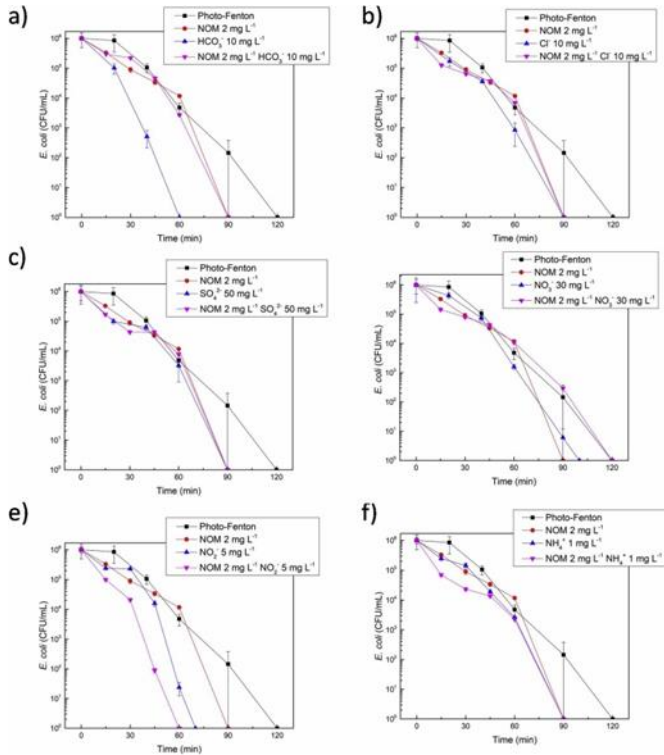


Рис. 7.7 Комбінована дія кожного досліджуваного іона з NOM у процесі фото-Фентона.

На процес фото-Фентона впливала присутність органічної речовини подібно до SODIS. По-перше, в системах фото-Фентон з додаванням NOM можуть утворюватися комплекси Fe-NOM; їх фотоліз посилює рециркуляцію $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і, отже, кінетику дезінфекції. NOM здатний поглинати всі досліджені раніше радикали, а саме $\text{CO}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ і HO^{\cdot} , з високими константами швидкості реакції другого порядку (порядку $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для HO^{\cdot} , 10^7 M^{-1}

$^1\text{s}^{-1}$ для $\text{SO}_4^{\cdot-}$ і $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для $\text{CO}_3^{\cdot-}$ [69, 83-86]). Оскільки немає кореляції між вищевказаними константами швидкості поглинання та спостережуваним впливом на бактерії, можна припустити, що посилене утворення реактивних форм, викликане опроміненими комплексами NOM і [Fe-NOM], перевищить споживання фотогенерованих радикальних перехідних процесів.

Навпаки, NOM і NO_2^- разом підвищили ефективність фото-Фентона. Однак, якщо порівняти кінетичні константи в присутності лише NOM ($k_1=0,1 \text{ хв}^{-1}$) і тільки NO_2^- ($k_2 = 0,13 \text{ хв}^{-1}$), з константами, які спостерігаються за одночасної присутності NOM і NO_2^- ($k_{1,2} = 0,15 \text{ хв}^{-1}$), ефект у суміші, очевидно, не є адитивним. Цей результат, ймовірно, пояснюється тим фактом, що NOM може поглинати частину радикалів HO^\bullet , фотогенерованих NO_2^- .

Попередній висновок свідчить, що, за невеликими винятками, SODIS і фото-Фентон можуть діяти швидше в присутності органічної речовини та відносно великої кількості іонів. Для узагальнення слід якісно та кількісно проаналізувати вплив іонів і органічних речовин щодо аспектів довговічності SODIS і фото-Фентон у присутності/відсутності іонів із подальшим кінетичним моделюванням інактивації бактерій (за допомогою програмного забезпечення APEX) та внутрішньоклітинних і позаклітинних шляхів інактивації.

7.3 Вразливість SODIS порівняно з фото-Фентоном до появи іонів у воді: порівняння часу для зменшення на $4 \log$ (99,99%)

Вище розглядалися ефекти кожного іона під час SODIS і фото-Фентон. У межах діапазону концентрацій, які очікуються в природних водах, більшість іонів показали варіації у своєму профілі посилення або антагонізму щодо

процесу інактивації. Якщо розглянути два варіанти дезінфекції, а саме SODIS і фото-Фентон, для води з невідомим іонним складом, то виникне слушне запитання: який процес безпечніше застосовувати в залежності від його вразливості до іонів, які можуть бути присутніми у воді? Щоб відповісти на це запитання, для обох процесів і всіх іонів була обрана загальна змінна реакції, тобто час, необхідний для досягнення $4\log$ інактивації (99,99%) бактерій.

На рис. 7.8 представлено зміну 99,99% порівняно з початковим значенням, досягнутим за допомогою SODIS або фото-Фентону без іонів (тобто 204 і 88 хв відповідно). Ця нормалізована зміна була розрахована окремо для кожного процесу та для кожного аніона (рівняння 36):

$$(36) 100 \times (1 - T_{99,99\%} - 'T_{99,99\%})/T_{99,99\%},$$

де для кожного процесу $T_{99,99\%}$ % був часом, необхідним для зниження на $4 \log$, і $'T_{99,99\%}$ відповідним часом, отриманим в результаті додавання іонів.

Можна зробити висновок, як загальну тенденцію, що всі іони покращили обидва процеси (тобто знизили їх нормалізований $T_{99,99\%}$), за винятком HCO_3^- під час фото-Фентона.

Що стосується порівняння цих двох процесів, деякі іони, здається, впливають на SODIS більшою мірою, а саме Cl^- , SO_4^{2-} (у дуже низьких концентраціях), NO_3^- і NO_2^- . Навпаки, NH_4^+ і SO_4^{2-} (при нормальних/високих концентраціях) і HCO_3^- швидше впливають на фото-Фентон. Чотири з перевірених іонів сприяли SODIS і фото-Фентону, а два перешкоджали процесу; тільки SO_4^{2-} і Cl^- продемонстрували вплив. Таким чином, можна припустити, що як SODIS, так і процес фото-Фентона можуть потенційно добре працювати в природній воді, оскільки більшість іонів мають позитивний або, принаймні, не негативний вплив у типових діапазонах концентрацій. Крім

того, іони демонструють передбачувану поведінку в залежності від їх концентрації у воді. Серед типів води, яку можна використовувати для пиття, підземна вода зазвичай має найбільшу кількість і концентрацію іонних форм, а також вищий рН (лужний).

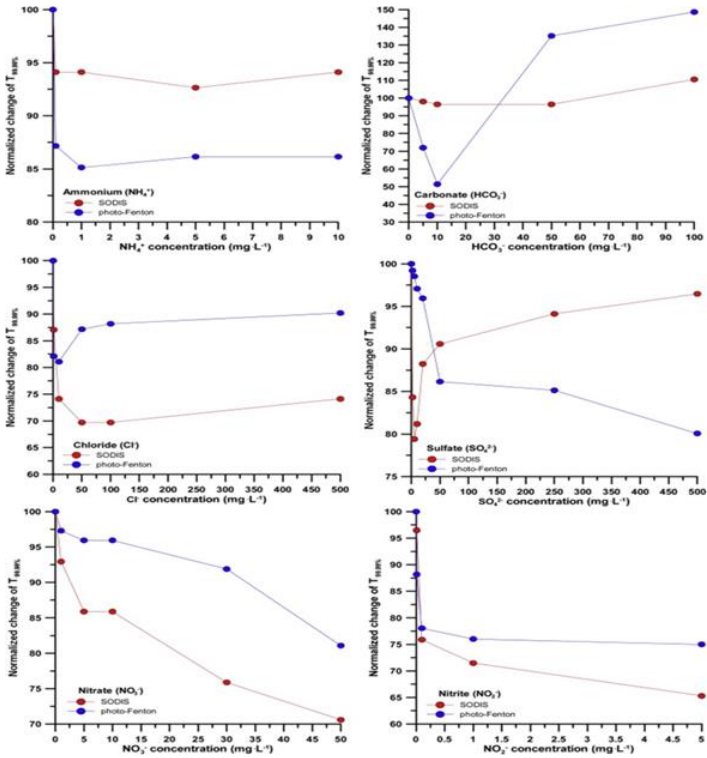


Рис. 7.8 Нормовані зміни (%) за необхідний час для видалення 4 log бактерій у водах, що містять іони.

Однак, як показано на рис. 7.8, коли Cl⁻, SO₄²⁻ і NH₄⁺ зустрічаються у високих концентраціях, вони можуть мати

негативний (антагоністичний) ефект під час SODIS або фото-Фентону. Наприклад, у випадку SODIS, SO_4^{2-} і HCO_3^- почали пригнічувати дезінфекцію при відповідних концентраціях вище 20 і 100 мг/л. Для природних вод 20 мг/л SO_4^{2-} є відносно низьким значенням, тоді як 100 мг/л HCO_3^- є близьким до верхньої межі. Отже, SODIS можна прискорити шляхом підвищення рівнів HCO_3^- , коли вони знаходяться в помірному діапазоні концентрацій, і його можна уповільнити шляхом збільшення SO_4^{2-} при його звичайних значеннях концентрації (можуть бути винятки для ґрунтових вод, якщо вони містять мало SO_4^{2-} , тому що в цьому випадку збільшення SO_4^{2-} може швидше посилити дезінфекцію).

Подібним чином у процесі фото-Фентона інгібування відбувається за присутності HCO_3^- в діапазоні 10 - 100 мг/л. Однак 10 мг/л HCO_3^- зазвичай знаходиться поблизу нижньої межі, тоді як 100 мг/л Cl^- вище фактичних значень (за винятком деяких ґрунтових вод). Таким чином, HCO_3^- можна розглядати як антагоністичний іон, а Cl^- як синергічний іон під час процесу фото-Фентона. Це означає, що в типових діапазонах концентрацій двох іонів фото-Фентон прискорюється за рахунок збільшення Cl^- і сповільнюється за рахунок збільшення HCO_3^- .

Нарешті, NO_3^- , NO_2^- і NH_4^+ можна розглядати як фактори, що підсилюють утворення HO^\bullet (пряме у випадку NO_3^- і NO_2^- , непряме опосередковане окислення- у випадку NH_4^+). Крім того, одночасна присутність іонів може вплинути на очікуваний індивідуальний ефект і створити антагонізм; це пояснює, чому багато досліджень в літературі стикаються зі зниженням кінетики при експериментуванні з природними джерелами води.

З попередніх частин можна зробити висновок, що наявності іонів у воді інактивація бактерій сильно залежить від їх концентрації, і, що найважливіше, процес буде в

основному керуватися подіями, які відбуваються в об'ємі розчину (на відміну від впливу на бактеріальні клітини або мембрани). Спроба змодельовати бактеріальну інактивацію за допомогою сонячних процесів може бути виконана за допомогою програмного забезпечення APEX. Системи SODIS, що містять NOM, $\text{NOM} + \text{NO}_2^-$ і $\text{NOM} + \text{NO}_3^-$, піддаються фотохімічному моделюванню, причому це стосується тільки ендогенної інактивації. Модель передбачає значно повільнішу кінетику порівняно з лабораторними експериментами (порівняння тенденцій моделі на рис. 7.9а з експериментальними тенденціями на рис. 7.6). Однак відносна кінетика (тобто, що швидше, а що повільніше) повинна бути збережена, незважаючи на ці відмінності [60]. У цьому контексті цікаво спостерігати, що результати моделі на рис. 7.9а передбачають, що система $\text{NOM} + \text{NO}_3^-$ забезпечує швидшу інактивацію порівняно з $\text{NOM} + \text{NO}_2^-$, що явно не узгоджується з експериментальними даними. Причина полягає в тому, що рівноважний $[\text{HO}\cdot]$ буде вищим у присутності 30 мг/л нітрату порівняно з 5 мг/л, як показано на рис. 7.9б.

Дійсно, хоча NO_2^- є більш фотоактивним, ніж NO_3^- , і піддається фотолізу більшою мірою (передбачається, що швидкість утворення $\text{HO}\cdot$ буде вищою при 5 мг/л NO_2^- , ніж при 30 мг/л NO_3^-), NO_2^- сам також діє як поглинач $\text{HO}\cdot$. Дійсно, у присутності 5 мг/л NO_2^- і 2 мг/л NOM, NO_2^- поглинає близько 90 % $\text{HO}\cdot$ і здебільшого сприяє фотогенерації (за таких умов фотоліз NO_2^- дасть 99,5 % $\text{HO}\cdot$, залишок генерується NOM). Поглинання $\text{HO}\cdot$ за допомогою NO_2^- пояснює плато у відповідній кривій $[\text{HO}\cdot]$ на рис. 7.9б, тоді як у випадку нітрату плато не спостерігається.

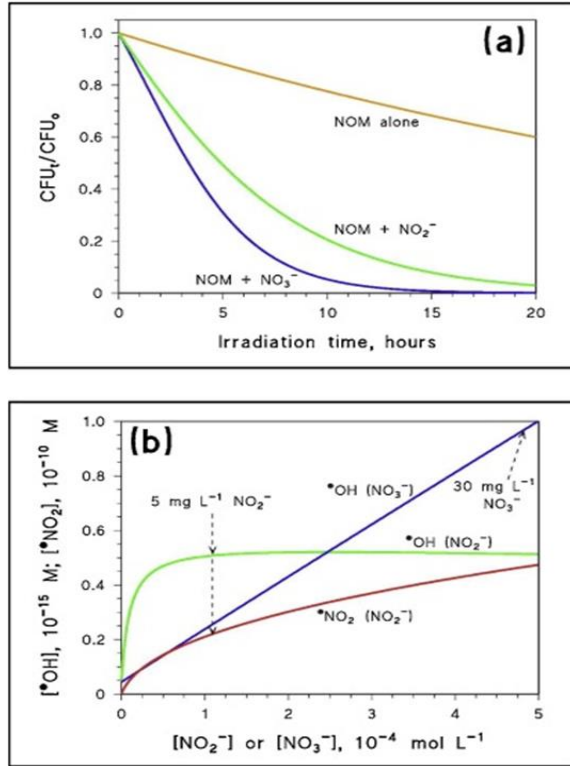
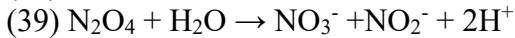
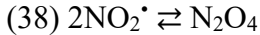
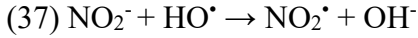


Рис. 7.9 Змодельовані тренди екзогенної бактеріальної фотоінактивації в системах, що містять NOM, NOM + NO_2^- ($NO_2^- = 5 \text{ м/л}$) та NOM + NO_3^- ($NO_3^- = 30 \text{ мг/л}$) (а). Змодельовані стаціонарні концентрації HO^{\bullet} і NO_2^{\bullet} як функція значень концентрації NO_2^- або NO_3^- (б). В обох випадках значення концентрації NOM (2 мг/л) було таким же, як і у відповідних експериментах SODIS, описаних на рис. 7.6. Модель сонячного світла мала УФ-опромінення ($290\text{-}400 \text{ нм}$) 22 Вт/м^2 , глибина води $7,5 \text{ см}$.

Однак реакція між HO^{\bullet} і NO_2^- дає додаткові радикали (NO_2^{\bullet}), які також можуть брати участь у процесі бактеріальної інактивації [77]:



NO_2^\bullet набагато менш реакційноздатний, ніж HO^\bullet , але прогнозується, що він буде на п'ять порядків більш концентрований. Отже, існує потенціал для NO_2^\bullet сприяти інактивації *E. coli*, що пояснює, чому нітрит-вмісна система більш ефективна, ніж нітратна, незважаючи на нижчий прогнозований HO^\bullet .

7.4 Позаклітинні та внутрішньоклітинні механізми інактивації бактерій під час процесів SODIS та фото-Фентона

У багатьох розглянутих досі процесах бактерії є кінцевим акцептором (мішенню) тимчасових реакційноздатних сполук (ТРЗС), що призводить до їхньої інактивації. Додавання іонів в масі свідчить про те, що участь тимчасових частинок у фотохімічних подіях також відбувається в масі. За кількома можливими винятками, короткі терміни життя ТРЗС припускають пошкодження клітинної мембрани із можливим розривом, що призводить до інактивації бактерій. Проте, інактивація бактерій фото-Фентоном або персульфатним процесом також може впливати на внутрішньоклітинний домен мікроорганізмів [15, 74]. Потребує з'ясування, як присутність певних іонів в позаклітинному середовищі бактерій може вплинути на механізми їх інактивації.

Серед згаданих іонів $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, SO_4^{2-} і HCO_3^- можуть перешкоджати «нормальним» процесам дезінфекції, які відбуваються в чистій воді. По-перше, в анаеробному метаболізмі $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ опосередковують клітинне дихання і стають акцепторами електронів. Навіть в аеробних умовах під час асиміляційного метаболізму NO_3^- і NO_2^- можуть

імпортуватися в клітину сімейством транспортерів Nrt (NRT-транспортери нітратів). Потім нітрат відновлюється до NO_2^- за допомогою Nar (Nar-нітратредуктази), після чого відбувається остаточне перетворення на NH_3 [87]. Крім того, сірка необхідна *E. coli* для синтезу цистеїну, тому існує активна система транспорту SO_4^{2-} в клітину (3,4 мгС/мл клітин) за допомогою транспортерів сульфату (сімейство цис-сульфатпермеаз) [88,89]. HCO_3^- також може переноситися сімейством бікарбонатних транспортерів або гомологами Sbt (Sbt-натрій-залежний бікарбонатний транспортер) [90]. Процес фото-Фентона, що відбувається всередині клітини, залучає «природні» внутрішньоклітинні, необ'ємні додані Fe та H_2O_2 , які також призводять до генерації HO^\bullet . Тому вищезгадані іони у високій концентрації можуть спричинити новий внутрішньоклітинний окислювальний баланс: $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ після опромінення може призвести до додаткового внутрішньоклітинного HO^\bullet , тоді як HCO_3^- може поглинати утворені HO^\bullet для виробництва CO_3^{2-} , а SO_4^{2-} може утворювати комплекс із Fe^{3+} . Короткий опис внутрішньоклітинних і позаклітинних механізмів, які призводять до інактивації бактерій, наведено на рис. 7.10.

Зображені дії розділені по горизонталі як SODIS (7.10a,b) і фото-Фентон (7.10c,d), а їхній ефект, позитивний чи негативний, позначається по вертикалі (позитивний: 7.10a,c і негативний: 7.10b,d). Для SODIS огляд залучених дій є таким (цифри нижче відповідають цифрам на рис. 7.10).

Дія 1: опосередковане світлом збудження $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ призводить до утворення HO^\bullet . Крім того, наявність $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ в масі свідчить про їх можливий транспорт у внутрішньоклітинний домен, де вони можуть генерувати HO^\bullet .

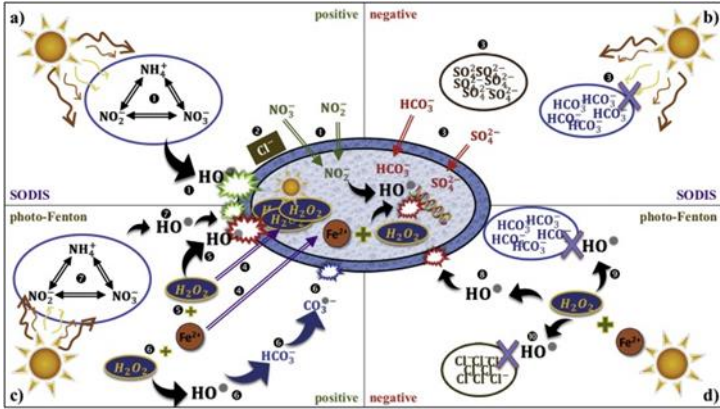


Рис. 7.10 Загальна механістична модель щодо впливу іонів на інактивацію бактерій.

Дія 2: Cl^- впливає на бактеріальну мембрану, знижуючи її життєздатність.

Дія 3: наявність великої кількості HCO_3^- інгібує SODIS, і, на додаток до основного впливу HCO_3^- , цей іон також може впливати на внутрішньоклітинну інактивацію. Наприклад, високий рівень внутрішньоклітинного HCO_3^- може діяти як важливий поглинач HO^\bullet та інгібувати внутрішні (запущені SODIS) реакції фото-Фентона (останні залучатимуть види Fe та H_2O_2 , які природним чином зустрічаються у внутрішньоклітинних структурах, навіть без зовнішнього додавання реактивів Фентона [15]).

Для процесу фото-Фентона можна виділити наступні дії. Дія 4: Наявність Fe^{2+} і H_2O_2 у розчині забезпечує їх транспортування у клітину і посилення внутрішньоклітинного фото-Фентону.

Дія 5: Вищевказаний процес (4) призводить до генерування HO^\bullet , які атакують клітину, тоді як світло регенерує Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Дія 6: HO^\bullet , що утворюється згідно з наведеним вище,

може реагувати з HCO_3^- з утворенням CO_3^{2-} .

Дія 7: Крім того, у присутності $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ виникає додаткове виробництво HO^\bullet , що посилює інактивацію бактерій.

З іншого боку, нормальне виробництво HO^\bullet (Дія 8) порушується високою кількістю HCO_3^- , який діє як поглинач, тим самим надаючи негативний вплив на появу HO^\bullet (Дія 9 і Дія 10), та на подальшу інактивацію бактерій. .

Висновки.

У цій роботі [91] було систематично вивчено вплив неорганічних іонів і природних органічних речовин, що містяться у водних матрицях, на ефективність видалення *E. coli* за допомогою процесів SODIS і фото-Фентона. Досліджені значення концентрації сильно варіювалися для охоплення якомога більшої кількості концентрацій в поверхневих водах, дощовій та ґрунтовій воді, які є найбільш часто використовуваними матрицями для сонячної дезінфекції.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що не всі іони мають однакову дію, і їх вплив залежить від значень концентрації та застосованого процесу (SODIS або фото-Фентон). Зокрема, було виявлено, що HCO_3^- викликає невелике посилення кінетики інактивації в деяких умовах, але в екологічно значущих концентраціях він завжди буде антагоністичним фактором. Навпаки, можна очікувати, що $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ і NH_4^+ допоможуть або SODIS, або фото-Фентон дезінфекції. Дезінфекція обома процесами відбуватиметься швидше за присутності Cl^- і SO_4^{2-} , ніж за їх відсутності, але, починаючи з типових значень концентрації, виявлених у поверхневих водах, подальше збільшення Cl^- посилить SODIS, порушуючи процес фото-Фентона, і протилежне станеться з SO_4^{2-} . Тим не менш, незважаючи на різні рівні, перевірені в цьому дослідженні, природні води, які містять суміш цих іонів і NOM, у різних випадках мають негативний

вплив. Крім того, незважаючи на те, що NOM був корисним як для SODIS, так і для фото-Фентону, його присутність може бути інгібуючим фактором для вторинних окиснювачів і радикалів, що утворюються іонами під час процесів SODIS (за винятком NO_2^-). Є очевидна потреба у більш широких дослідженнях щодо пошуку можливих переломних точок у взаємодії між NOM та іонами.

Нарешті, з вищезазначених результатів можна зробити висновок, що SODIS і фото-Фентон є досить надійними процесами: вони, безумовно, підходять для дезінфекції природних вод, хоча їх ефективність може бути знижена при обробці деяких типів підземних вод. Дійсно, у більшості випадків додані іони з типовими значеннями концентрації в поверхневих водах призвели до зменшення часу, необхідного для інактивації 99,99 % *E. coli* (виняток: HCO_3^-). Крім того, навіть у дуже антагоністичних умовах фото-Фентон завжди був швидшим, ніж процес SODIS. Цей факт робить фото-Фентон привабливим рішенням, яке необхідно додатково оцінити в сонячних країнах, що розвиваються, щоб побачити, чи дійсно це ефективний захід на рівні домогосподарства чи громади для досягнення природного знезараження води.

Література

1. Boyle M. et al. Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions, *Appl Env. Microbiol.* 74 (2008)2997–3001, <https://doi.org/10.1128/AEM.02415-07>.
2. Giannakis S. et al. Monitoring the post-irradiation *E. coli* survival patterns in environmental water matrices: implications in handling solar disinfected wastewater, *Chem. Eng. J.* 253 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.092>.

3. Ubomba-Jaswa E. et al. Solar disinfection of drinking water (SODIS): an investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 587 – 595, <https://doi.org/10.1039/b816593a>.
4. Fisher M., Keenan C., Nelson K., Voelker B. Speeding up solar disinfection (SODIS): effects of hydrogen peroxide, temperature, pH, and copper plus ascorbate on the photoinactivation of *E. coli*, *J. Water Health* 6 (2008) 35–51.
5. Giannakis S., Darakas E., Escalas-Cañellas A., Pulgarin C. Temperature- dependent change of light dose effects on *E. coli* inactivation during simulated solar treatment of secondary effluent, *Chem. Eng. Sci.* 126 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.12.045>.
6. Sciacca F., Rengifo-Herrera J.A., Wéthé J., Pulgarin C. Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild *Salmonella* sp. In PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron, *Chemosphere*. 78 (2010) 1186–1191.
7. Rodríguez-Chueca J. et al. Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe²⁺-activated HSO₅⁻ vs. S₂O₈²⁻ in drinking water, *Appl. Catal. B Environ.* 248 (2019) 62–72, <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.02.018>.
8. Ubomba-Jaswa E. et al. Investigating the microbial inactivation efficiency of a 25 L batch solar disinfection (SODIS) reactor enhanced with a compound parabolic collector (CPC) for household use, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1028–1037.
9. Kehoe S.C. et al. Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors, *Water Res.* 35 (2001) 1061–1065.

10. Ndounla J., Pulgarin C. Solar light (hv) and H₂O₂/hv photo-disinfection of natural alkaline water (pH 8.6) in a compound parabolic collector at different day periods in Sahelian region, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2015) 1–13, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4784-0>.
11. Spuhler D., Rengifo-Herrera J.A., Pulgarin C. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 126–141, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.010>.
12. Giannakis S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction-Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.007>.
13. Marjanovic M. et al. Effect of MM Fe addition, mild heat and solar UV on sulfate radical-mediated inactivation of bacteria, viruses, and micropollutant degradation in water, *Water Res.* 140 (2018) 220–231, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.054>.
14. Imlay J.A. Diagnosing oxidative stress in bacteria: not as easy as you might think, *Curr. Opin. Microbiol.* 24 (2015) 124–131.
15. Giannakis S., Voumard M., Rtimi S., Pulgarin C. Bacterial disinfection by the photo-Fenton process: Extracellular oxidation or intracellular photo-catalysis? *Appl. Catal. B Environ.* 227 (2018) 285–295, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.044>.
16. Giannakis S. et al. Castles fall from inside: evidence for dominant internal photo-catalytic mechanisms during treatment of *Saccharomyces cerevisiae* by photo-Fenton at near-neutral pH, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.016>.

17. Ruales-Lonfat C., Benítez N., Sienkiewicz A., Pulgarín C. Deleterious effect of homogeneous and heterogeneous near-neutral photo-Fenton system on *Escherichia coli*. Comparison with photo-catalytic action of TiO₂ during cell envelope disruption, *Appl. Catal. B Environ.* 160 (2014) 286–297.
18. Giannakis S. Analogies and differences among bacterial and viral disinfection by the photo-Fenton process at neutral pH: a mini review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018), <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0926-x>.
19. Rincon A.-G., Pulgarin C. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 283–302.
20. Villegas-Guzman P., Hofer F., Silva-Agredo J., Torres-Palma R.A. Role of sulfate, chloride, and nitrate anions on the degradation of fluoroquinolone antibiotics by photoelectro-Fenton, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 28175–28189.
21. Machulek Jr. A. et al. Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 985–991.
22. De Laat J., Le G.T., Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂, *Chemosphere.* 55 (2004) 715–723.
23. Rincón A.-G., Pulgarin C. Solar photolytic and photocatalytic disinfection of water at laboratory and field scale. Effect of the chemical composition of water and study of the postirradiation events, *J. Sol. Energy Eng.* 129 (2007) 100–110.

24. Soler J. et al. Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides, *Water Res.* 43 (2009) 4441–4450.
25. McGinnis B.D., Adams V.D., Middlebrooks E.J. Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems, *Water Res.* 34 (2000) 2346–2354.
26. Oller I. et al. Degradation of the insecticide dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 118–121.
27. Da Silva S.S. et al. Effect of inorganic salt mixtures on phenol mineralization by photo-Fenton-analysis via an experimental design, *Water Air Soil Pollut.* 225 (2014) 1784.
28. Gutiérrez-Zapata H.M., Rojas K.L., Sanabria J., Rengifo-Herrera J.A. 2,4-D abatement from groundwater samples by photo-Fenton processes at circumneutral pH using naturally iron present. Effect of inorganic ions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*(2016) 1–9, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7067-5>.
29. Grebel J.E., Pignatello J.J., Mitch W.A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6822–6828.
30. Grebel J.E., Pignatello J.J., Mitch W.A. Impact of halide ions on natural organic matter-sensitized photolysis of 17 β -estradiol in saline waters, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 7128.
31. Jayson G.G., Parsons B.J., Swallow A.J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 69 (1973) 1597–1607.

32. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84, <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
33. Nelson K.L. et al. Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: a review of mechanisms and modeling approaches, *Environ. Sci. Process. Impacts* 20 (2018) 1089–1122.
34. Yang Y., Pignatello J.J., Ma J., Mitch W.A. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs), *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 2344–2351.
35. Liao C.-H., Kang S.-F., Wu F.-A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H_2O_2/UV process, *Chemosphere*. 44 (2001) 1193–1200, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00278-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00278-2).
36. Lipczynska-Kochany E., Sprah G., Harms S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction, *Chemosphere* 30 (1995) 9–20, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00371-Z](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00371-Z).
37. Rincón A.-G., Pulgarin C. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H_2O_2 on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO_2 : implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 283–302, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.007>.
38. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet OH/\bullet O^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.

39. Mack J., Bolton J.R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem, Photobiol. A Chem.* 128 (1999) 1, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00155-0).
40. Carena L. et al. Phototransformation of the herbicide propanil in Paddy Field Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2695–2704, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05053>.
41. Giannakis S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—part 1: a review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 199–223, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.009>.
42. Devi L.G., Munikrishnappa C., Nagaraj B., Rajashekhar K.E. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *J. Mol. Catal. A Chem.* 374 (2013) 125–131.
43. Moncayo-Lasso A. et al. Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor, A new way for enhancing solar disinfection of natural water, *Chemosphere.* 77 (2009) 296–300, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.007>.
44. Ortega-Gómez E. et al. Solar photo-Fenton for water disinfection: an investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 484–489, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.051>.
45. Kohantorabi M. et al. A systematic investigation on the bactericidal transient species generated by photo-sensitization of natural organic matter (NOM) during solar and photo-Fenton disinfection of surface waters,

- Appl. Catal. B Environ.* (2019) 983–995, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.012>.
46. Rosario-Ortiz F.L., Canonica S. Probe compounds to assess the photochemical activity of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 12532–12547, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02776>.
47. Serna-Galvis E.A. et al. Photoinduced disinfection in sunlit natural waters: measurement of the second order inactivation rate constants between *E. Coli* and photogenerated transient species, *Water Res.* 147 (2018) 242–253, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.011>.
48. Rosado-Lausell S.L. et al. Roles of singlet oxygen and triplet excited state of dissolved organic matter formed by different organic matters in bacteriophage MS2 inactivation, *Water Res.* 47 (2013) 4869–4879, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.018>.
49. Lester Y., Sharpless C.M., Mamane H., Linden K.G. Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment, *Env. Sci Technol.* 47 (2013) 11726–11733, <https://doi.org/10.1021/es402879x>.
50. Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species, *Chem. – A Eur. J.* 20 (2014) 10590–10606, <https://doi.org/10.1002/chem.201400413>.
51. Vione D. et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3775, <https://doi.org/10.1021/es052206b>.
52. Ortega-Gómez E. et al. Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: the role of solar radiation intensity, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.059>.

53. Ruales-Lonfat C. et al. Bacterial inactivation with iron citrate complex: a new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 379–390, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.030>.
54. Vione D. et al. Photodegradation of nitrite in lake waters: role of dissolved organic matter, *Environ. Chem.* 6 (2009) 407–415.
55. Finlay K. et al. Decrease in CO₂ efflux from northern hardwater lakes with increasing atmospheric warming, *Nature.* 519 (2015) 215.
56. Bhatia R., Jain D. Water quality assessment of lake water: a review, *Sustain. Water Resour. Manag.* 2 (2016) 161–173.
57. de Kwaadsteniet M. et al. Domestic rainwater harvesting: microbial and chemical water quality and point-of-Use treatment systems, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013) 1629, <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1629-7>.
58. Giannakis S., Darakas E., Escalas-Cañellas A., Pulgarin C. Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 588–598, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.077>.
59. Geeraerd A.H., Valdramidis V.P., Van Impe J.F. GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves, *Int. J. Food Microbiol.* 102 (2005) 95–105.
60. Serna-Galvis E.A. et al. Kinetic modeling of lag times during photo-induced inactivation of *E. Coli* in sunlit surface waters: unraveling the pathways of exogenous action, *Water Res.* 163 (2019) 114894, <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.114894>.

61. Bodrato M., Vione D. APEX (Aqueous Photochemistry of environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters, *Environ. Sci. Process. Impacts* 16 (2014) 732–740, <https://doi.org/10.1039/C3EM00541K>.
62. Braslavsky S.E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 293–465, <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
63. Loiselle S.A. et al. Variability in factors causing light attenuation in Lake Victoria, *Freshw. Biol.* 53 (2008) 535–545, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2007.01918.x>.
64. Federation W.E., A.P.H. Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Am. Public Heal. Assoc., Washington, DC, USA, 2005.
65. Nan Z., Huang Y., Zhu R.A.O., Xue-Liang Z. Fast detection of carbonate and bicarbonate in groundwater and lake water by coupled ion selective electrode, *Chinese J. Anal. Chem.* 44 (2016) 355–360.
66. Rubio D., Nebot E., Casanueva J.F., Pulgarin C. Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺,³⁺) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater, *Water Res.* 47 (2013) 6367–6379, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.006>.
67. Maraccini P.A., Wenk J., Boehm A.B. Exogenous indirect photoinactivation of bacterial pathogens and indicators in water with natural and synthetic photosensitizers in simulated sunlight with reduced UVB, *J. Appl. Microbiol.* 121 (2016) 587–597, <https://doi.org/10.1111/jam.13183>.

68. Hardeland R., Poeggeler B., Niebergall R., Zelosko V. Oxidation of melatonin by carbonate radicals and chemiluminescence emitted during pyrrole ring cleavage, *J. Pineal Res.* 34 (2003) 17–25.
69. Sun P., Tyree C., Huang C.-H. Inactivation of *Escherichia coli*, bacteriophage MS2, and *Bacillus* spores under UV/H₂O₂ and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 4448–4458.
70. Medinas D.B., Cerchiaro G., Trindade D.F., Augusto O. The carbonate radical and related oxidants derived from bicarbonate buffer, *IUBMB Life* 59 (2007) 255–262.
71. Gourmelon M., Cillard J., Pommepuy M. Visible light damage to *Escherichia coli* in seawater: oxidative stress hypothesis, *J. Appl. Bacteriol.* 77 (1994) 105–112.
72. Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2162–2168.
73. Zapata A. et al. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture, *Catal. Today* 144 (2009) 94–99.
74. Xiao R. et al. Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: present and future, *Chem. Eng. J.* (2019).
75. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027–1284.
76. Bianco A. et al. A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources in cloud waters collected at the puy de Dôme station—experimental versus

- modelled formation rates, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 9191–9202.
77. Minero C. et al. Photochemical processes involving nitrite in surface water samples, *Aquat. Sci.* 69 (2007) 71–85.
78. Ndounla J., Pulgarin C. Evaluation of the efficiency of the photo Fenton disinfection of natural drinking water source during the rainy season in the Sahelian region, *Sci. Total Environ.* 493 (2014) 229–238, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.139>.
79. Wang J. et al. Effects of pH and H₂O₂ on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during UV254nm irradiation: implications to nitrogen removal and analysis, *Chemosphere.* 184 (2017) 1003–1011, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.078>.
80. Ryan C.C., Tan D.T., Arnold W.A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent, *Water Res.* 45 (2011) 1280, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.005>.
81. Dalrymple R.M., Carfagno A.K., Sharpless C.M. Correlations between dissolved organic matter optical properties and quantum yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5824–5829.
82. Porras J. et al. Fe and Cu in humic acid extracts modify bacterial inactivation pathways during solar disinfection and photo-Fenton processes in water, *Appl. Catal. B Environ.* 235 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.062>.
83. Goldstone J.V., Pullin M.J., Bertilsson S., Voelker B.M. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of

- bioavailable carbon substrates, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 364–372.
84. McKnight D.M. et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnol. Ocean.* 46 (2001) 38.
85. Lutze H.V. et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 1673–1680.
86. Zhou L. et al. Reactivity of sulfate radicals with natural organic matters, *Environ. Chem. Lett.* 15 (2017) 733–737.
87. Trivedi H.K., Ju L.-K. Study of nitrate metabolism of *Escherichia coli* using fluorescence, *Biotechnol. Prog.* 10 (1994) 421–427.
88. Sekowska A., Kung H.-F., Danchin A. Sulfur metabolism in *Escherichia coli* and related bacteria: facts and fiction, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 2 (2000) 145–177.
89. Bolton E.T., Cowie D.B., Sands M.K. sulfur metabolism in *Escherichia coli* III.: the metabolic fate of sulfate sulfur, *J. Bacteriol.* 63 (1952) 309.
90. Du J. et al. Characterisation of cyanobacterial bicarbonate transporters in *E. Coli* shows that SbtA homologs are functional in this heterologous expression system, *PLoS One* 9 (2014) e115905.
91. Rommozzi E. Detrimental vs. beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of *E. coli* in water: (Bi) carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 270, 5 August 2020, 118877.

III ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ SODIS

РОЗДІЛ 8 ІНАКТИВАЦІЯ ФЕКАЛЬНИХ БАКТЕРІЙ У ПИТНІЙ ВОДІ СОНЯЧНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

У роботі [1] повідомляється про моделювання теплового ефекту сильного екваторіального сонячного світла на зразки води, контаміновані фекальними коліформами – *E. coli* дикого типу, початкова популяція = 20×10^5 КУО/мл. Зразки води у 2-літрових прозорих пластикових пляшках нагрівали під відкритим сонячним випромінюванням в екваторіальних умовах (Кенія). Максимальна температура води складала 55°C. Зразки повністю дезінфікувались протягом 7 годин, причому жодних життєздатних мікроорганізмів кишкової палички не виявлено ані в кінці експерименту, ані через 12 годин пізніше, що свідчить про те, що відновлення бактерій не відбулося. Обговорюється доцільність застосування сонячної дезінфекції для сильно каламутної, фекально забрудненої води.

Велика частина опублікованих досліджень зосереджена на антибактеріальній ролі, яку відіграє сонячне ультрафіолетове випромінювання (від 200 до 400 нм) у сонячній дезінфекції питної води [2-6], тоді як термічний внесок не був повністю досліджений [6, 7]. Ця робота [1] була проведена для визначення антибактеріального ефекту підвищених температур, які встановлюються у зразках води, що містяться у звичайних прозорих пластикових пляшках для безалкогольних напоїв, коли їх поміщають під пряме сонячне світло в екваторіальному кліматі. Оскільки вода, отримана з багатьох джерел води в жаркому, посушливому кліматі, часто дуже каламутна, автори [1] зосередили своє

дослідження на тепловому внеску падаючої сонячної радіації в процесі дезінфекції. Вимірювання в лабораторії, показали, що в зразках води з каламутністю вище 200 нефелометричних одиниць каламутності (NTU) проникає менше 1% загального падаючого ультрафіолетового світла на глибину більше 2 см від поверхні і, таким чином, не можна очікувати значного бактерицидного ефекту за межами цієї відстані в об'ємі рідини.

Зразки води піддавалися сонячному світлу Кенії загалом 15 разів у серпні 1994 року та ще 5 разів у другій половині лютого 1995 року. Під час цих експериментів було виявлено повний діапазон умов хмарності та сонячного світла. Рівні сонячної енергії коливалися від максимуму 89 мВт/см² (повне сонячне світло) до мінімуму 3 мВт/см² (похмуро). З 20 записаних наборів вимірювань 3 були обрані для представлення максимальної, мінімальної та проміжної температури води, досягнутої під час сонячного опромінення. Фіксували час впливу, рівні сонячної енергії, температури повітря в тіні та температури зразків води. Каламутність зразків води коливалася від 2000 NTU (непрозора) до 5 NTU (ефективно прозора) щодня, залежно від переважаючих погодних умов і того, як швидко було зібрано воду після напування домашньої худоби. Найвищий рівень каламутності становив 2000 NTU, який було зафіксовано на наступний день після нетипового по сезону сильного дощу в лютому 1995 року. Це надзвичайно високе значення каламутності було результатом більшої за норму частки зважених твердих частинок у зразку. Показання, зроблені наступного дня, показали, що каламутність впала приблизно до 28 NTU. Це максимальне значення каламутності було визнано нетиповим для джерела води і тому наступне найвище зареєстроване значення 200 NTU було використано для лабораторного моделювання умов високої каламутності.

В лабораторному експерименті три температурні режими були змодельовані за двох різних умов каламутності, що дало шість наборів результатів. Варіації каламутності води не спричинили суттєвої різниці, по суті, обидва набори даних відображали однакові загальні тенденції для відповідних температурних режимів. Тому, лише дані для зразків води 200 NTU наведено на рис. 8.1.

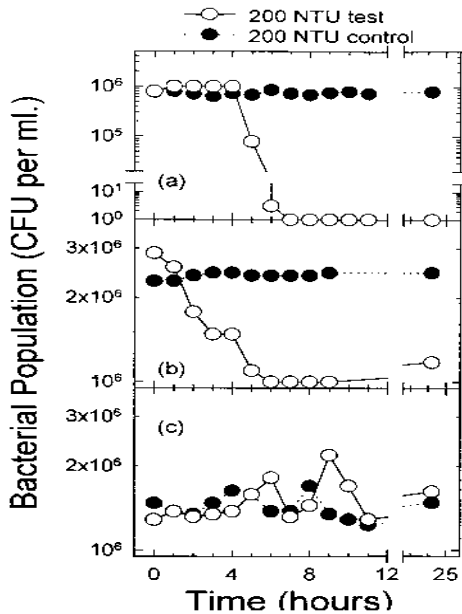


Рис. 8.1 Вплив сонячного нагрівання на популяції штаму *E. coli* дикого типу. (а) Дані про максимальну температуру (максимальна температура = 55°C); (б) дані проміжної температури (максимальна температура = 45,6°C); (с) дані про мінімальну температуру (максимальна температура = 36,3°C). Зафарбовані кола представляють контрольні сукупності, а порожні кола представляють тестові сукупності для всіх розділів графіка.

Дані про найнижчу температуру (рис. 8.1с) не

показують істотних зменшень популяції бактерій. Незначне зниження менш ніж на 1 порядок величини спостерігається для моделювання проміжної температури (рис. 8.1b). Це невелике зниження, однак, підтримується без відновлення, що спостерігається через 12 годин після завершення моделювання. Моделювання температурного профілю 25 лютого призводить до різкого зменшення популяції бактерій (Рис. 8.1a). Кількість життєздатних бактерій для тестових зразків показує зниження на 6 порядків величини протягом 7 годин без відповідного зменшення кількості контрольних зразків. Зразки, відібрані через 12 годин після закінчення моделювання температури (до того часу температура води впала до 22°C), не містили життєздатних бактерій, що свідчить про те, що відновлення бактерій не відбулося.

Хоча тема сонячної дезінфекції питної води зазнала нового інтересу в останні роки, суто термічний внесок сонячної бактерицидної дії не був вивчений дуже детально. Wegelin et al. [6] повідомляли, що синергізм температури води вище 55°C посилює бактерицидний ефект сонячного потоку приблизно в 2 рази для *Streptococcus faecalis* і *E. coli*, але не вивчали тепловий ефект окремо. Ciochetti і Metcalf [7] встановили регулярне відновлення коліформ у зразках води, нагрітих до температур 50, 55 і 59,5°C під прямим сонячним випромінюванням, хоча вони не вказали, як довго зразки води зберігалися при цих температурах до перевірки на наявність бактерій. Дані дослідження [1] показують, що зразки води, сильно забруднені кишковою паличкою (початкова популяція = 20×10^5 КУО/мл) і нагріті до температур, зафіксованих для 2-літрових зразків, підданих повному сонячному світлу Кенії, повністю дезінфікуються протягом 7 годин. Жодних життєздатних мікроорганізмів кишкової палички не виявлено ні в кінці експерименту, ні через 12 годин, що свідчить про те, що відновлення бактерій не відбулося.

Велика увага приділяється ролі ультрафіолетового світла в механізмі сонячного знезараження питної води, зокрема, наголошується на необхідності низькою каламутності зразків води [8, 9]. Отримані авторами [1] результати показують, що сонячна дезінфекція можлива навіть для води з високою каламутністю (приблизно 200 NTU), яка інакше не дозволяла б проникати ультрафіолетовому випромінюванню за умови температури води вище 55°C.

Проводяться подальші дослідження, щоб охарактеризувати синергетичний ефект [6] між тепловими та оптичними процесами, задіяними в процесі дезінфекції.

Література

1. Joyce T. M., McGuigan K. G., Elmore-Meegan M., Conroy R. M. Inactivation of Fecal Bacteria in Drinking Water by Solar Heating. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, p. 399-402 Vol. 62, No. 2
2. Acra A., Y. Karahagopian Z. Raffoul R. Dajani. 1980. Disinfection of oral rehydration solutions by sunlight. *Lancet*.1257-1258. (Letter.)
3. Davies C. M., Evison L. M. 1991. Sunlight and the survival of enteric bacteria in natural waters. *J. Appl. Bacteriol.* 70:265-274.
4. De Lorenzi G., C. Volta, L. Monjour. 1989. Application de la desinfection solaire a l'eau de boisson en milieu tropical. *Bull. Soc. Pathol. Exot.* 82:255-259.
5. Kapuscinski R. B., R. Mitchell. 1981. Solar radiation induces sublethal injury in *Escherichia coli* in seawater. *Appl. Environ. Microbiol.* 41:670-674.
6. Wegelin M. et al. 1994. Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *J. Water SRT-Aqua.* 43:154-169.

7. Ciochetti D. A., Metcalf R. H. 1984. Pasteurization of naturally contaminated water with solar energy. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:223-228.
8. Fujioka R. S., Hashimoto H. H., Siwak E. B., Young R. H. F. 1981. Effect of sunlight on survival of indicator bacteria in seawater. *Appl. Environ. Microbiol.* 41:690-696.
9. Joyce T., Kenny V., McGuigan K., Barnes J. 1992. Disinfection of water by sunlight. *Lancet.* 340:921. (Letter.)

РОЗДІЛ 9

ЕФЕКТИВНІСТЬ СОНЯЧНОГО ЗНЕЗАРАЖУВАННЯ ПОБУТОВОЇ ВОДИ: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО- МОДЕЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз даних літератури, проведений авторами роботи із Бангладеш [1] показав, що на час публікації статті (2021 рік) SODIS ретельно вивчено як в лабораторних умовах (контрольоване сонячне опромінення, температура, хімічний і біологічний склад води), так і в реальних польових умовах при змінному освітленні та температурі для широкого спектру патогенів, фізичної та хімічної якості води [2]. Ефективність SODIS також була оцінена для стічних вод, прісної води, морської води, зібраної дощової води, громадського водопостачання, дощової води та води зі ставків [3-6]. Основними параметрами, що впливають на мікробну інактивацію в процесі SODIS, є сонячне опромінення та температура, каламутність води, склад води та наявність поживних речовин, типи мікроорганізмів, типи та конфігурації реакторів [7]. Повідомлялося, що рефлексивні та адсорбційні реактори є більш ефективними в інактивації мікроорганізмів, ніж трансмісійний реактор в умовах слабкого та помірного опромінення [2, 5, 8], а поліетиленові пакети більш ефективні, ніж ПЕТ, оскільки ПЕТ-пляшки відсікають значну частину УФВ [9]. Мікробну інактивацію зазвичай вимірюють значенням зниження \log_{10} (LRV), яке порівнює значення мікроорганізмів до та після обробки. Згідно з протоколом оцінки варіантів HWT BOOЗ [10], процес дезінфекції вважається високозахисним, якщо $LRV \geq 4$, і захисним, якщо $LRV \geq 2$. Наразі не існує стандарту LRV для визначення безпечної води; $LRV > 3$ зазвичай рекомендується для визначення ефективності процесу обробки.

Незважаючи на те, що за останнє десятиліття

Бангладеш досяг значного прогресу в охопленні водопостачанням, покращенні здоров'я та санітарії, все ще близько 20 мільйонів людей не мають доступу до безпечної питної води. Бідна частина міського населення все ще не має доступу до безпечного та надійного водопостачання. Крім того, близько 28% загального населення країни, що проживає в прибережних районах Бангладеш, п'ють воду в основному з дощових ставків, ставкових піщаних фільтрів (PSF) і резервуарів дощової води (RWH). Дослідження показали, що вода з цих джерел сильно мікробіологічно забруднена [11, 12] і непридатна для пиття. Оскільки Бангладеш є тропічною країною, велика кількість сонячного випромінювання доступна протягом року, тому SODIS може використовуватися як у міських, так і в сільських громадах Бангладеш як недорогий HWT для інактивації мікробних забруднювачів, щоб зробити питну воду безпечною, яка може мати позитивний вплив на здоров'я сільських і міських громад.

Islam et al. [6] оцінили ефективність SODIS для обробки води дощових ставків і зібраної дощової води в умовах домашнього використання в прибережній зоні Бангладеш і виявили значне зниження мікробних показників. Однак ефективність не відповідала захисному рівню BOOЗ [10]. Не було знайдено жодного дослідження для оцінки ефективності SODIS як варіанту HWT за місцевих кліматичних умов, що переважають у Бангладеш, згідно з протоколом оцінки BOOЗ. Це дослідження було проведено для оцінки потенціалу бактеріальної інактивації SODIS з використанням *E. coli* як індикаторного мікроорганізму під впливом сонячного опромінення, яке спостерігається в різні сезони в Бангладеш. Експериментальна установка та умови випробувань для експериментів SODIS дотримувалися відповідно до протоколу оцінки варіантів HWT BOOЗ [10].

Використовуючи експериментальні результати, була розроблена модель бактеріальної інактивації для оцінки безпечного часу впливу, необхідного для досягнення 4 LRV за SODIS у різні сезони в Бангладеш.

У багатьох дослідженнях повідомлялося про повторний ріст мікроорганізмів у воді, обробленій SODIS [4, 5]. Також було оцінено повторний ріст мікроорганізмів у фотообробленій воді, що визначило безпечний час зберігання перед вживанням. Результати дослідження можуть бути корисними для впровадження SODIS як варіанту HWT серед прибережних і малозабезпечених міських громад, які не мають доступу до безпечної питної води, що необхідно для досягнення Цілей сталого розвитку (6.1) у Бангладеш та інших країнах Південно-Східної Азії.

Ефективність SODIS перевіряли за допомогою двох типів тестової води. Під час підготовки тестової води, додавання *E. coli* та проведення експериментів SODIS дотримувались протоколу оцінки варіантів HWT BOO3 [10]. Експерименти проводилися в три сезони (літо, дощ і зима) в лабораторії екологічної інженерії Ісламського технологічного університету (IUT). ПЕТ-пляшки та пластикові пакети з поліетилену низької щільності (LDPE) використовувалися в експериментах SODIS як реактори періодичної дії через їх високу прозорість, доступність і помірну фотостабільність. Комерційно доступні ПЕТ-пляшки ємністю 500 мл (пляшка для води) були зібрані на місці, а поліетиленові пакети (ємністю 500 мл) були придбані на місцевому ринку. Усі етикетки з ПЕТ-пляшки та поліетиленового пакета були видалені, щоб забезпечити достатнє пропускання ультрафіолетового видимого сонячного світла всередину реакторів.

Кишкову паличку (ATCC 25922), яку отримано з Міжнародного центру дослідження діарейних захворювань

(Бангладеш), культивували на середовищі mTEC за допомогою процедури штрихового планшета. Кілька петель *E. coli* змішували в стерилізованому 0,85% фізіологічному розчині (рН 7,8–8,0) об'ємом 500 мл, щоб отримати початкову концентрацію, яку додавали у зразок води. Концентрацію *E. coli* підтримували на рівні, що перевищує або дорівнює 10^5 КУО/100 мл у зразку води. Змішування проводили за 1 годину до того, як поставити контейнери/мішки на сонячне світло, щоб бактерії могли адаптуватися до нового середовища.

Грунтові води, що використовувалися для водопостачання IUT, збиралися в пластиковий контейнер на 10 л. Каламутність води була <5 NTU, а рН 7,0–9,0 [10]. Потім воду розлили у вісім ПЕТ-пляшок і вісім поліетиленових пакетів з повітряним простором приблизно 15% за об'ємом, щоб забезпечити циркуляцію повітря для аерації [13]. Потім у кожен пляшку та пластиковий пакет додавали *E. coli*, щоб забезпечити початковий підрахунок 5×10^5 КУО/100 мл.

Ту саму ґрунтову воду (10 л) змішували з 1% об'єму автоклавованої неочищеної стічної води, зібраної з каналізаційної лінії IUT, і стерилізували в автоклаві при 121°C протягом 24 годин. Тестова вода 2 вимагає каламутності понад 30 NTU, яка була включена шляхом додавання глини, пропущеної через сито 200 мм. Цю глину було взято з непорушеного зразка ґрунту, зібраного на глибині 30 см під поверхнею землі. Цей зразок потім просівали через сито 200 мм для отримання глини. Каламутність води становила >30 NTU, рН 6,0–10,0. Потім цю воду розлили у вісім ПЕТ-пляшок і вісім поліетиленових пакетів із 15% повітряним простором. Потім у кожен пляшку та пакет додавали *E. coli*, щоб отримати кількість коліформ 5×10^5 КУО/100 мл.

В експериментах SODIS використовувалися два типи реакторів (пропускаючий або трансмісійний і відбиваючий) (рис. 9.1).



Рис. 9.1 Реактори, які використовувалися в експериментах SODIS: трансмісійний (ліворуч), ПЕТ пляшка та світловідбиваючий (справа) поліетиленова підкладка пакета з харчовою фольгою.

Для пропускних реакторів не було прикріплено паперової підкладки з фольги, а для відбиваючих реакторів харчова фольга була прикріплена до задньої поверхні як ПЕТ-пляшок, так і пластикових пакетів. Влітку в експериментах SODIS використовувалися тільки трансмісійні ПЕТ реактори. Під час мусонів використовувалася комбінація обох реакторів (ПЕТ і пластиковий пакет), а взимку в експериментах SODIS використовувалися лише відбиваючі реактори.

Експеримент SODIS проводився шляхом виставлення реакторів (ПЕТ і пластику) на сонячне світло шляхом розміщення їх на даху з гофрованого жерстяного листа паркувального навісу IUT, який нахилений під кутом 60° на південь. Усі реактори струшували перед впливом сонячного світла та залишали непорушними під час впливу, як правило, з 9:00 ранку (± 30 хв) до 5:00 вечора, щоб підтримувати загальну експозицію 8 годин на день. Протягом сезону дощів загальна експозиція тривалістю 16 годин проводилася протягом 2 послідовних днів (8 годин

кожного дня). Щогодини під час експерименту SODIS один зразок (пляшка та пакет) з кожної партії відбирався з даху для подальшого фізико-хімічного та мікробного аналізу. Останні зразки води кожної партії (які були відібрані після 8 або 16 годин впливу сонячного світла) після фізико-хімічного аналізу зберігалися в приміщенні протягом 24 годин для перевірки ефективності обробки та моніторингу повторного росту мікроорганізмів шляхом вимірювання *E. coli* через 12 і 24 години впливу [14]. Сонячне опромінення та температуру повітря вимірювали з інтервалом в 1 хвилину протягом усього періоду експозиції за допомогою піранометра Solar Survey 200R (з реєстратором даних). Загалом було проведено 14 серій експериментів (7 серій кожна з тестовими водами TW1 і TW2) у трьох кліматичних умовах (літо, мусон і зима) протягом річного циклу.

Фізико-хімічні та мікробні параметри, каламутність, розчинений кисень (DO), рН, електропровідність (ЕС) і кишкову паличку кожного з відібраних зразків вимірювали з інтервалом в 1 годину. Каламутність вимірювали за допомогою портативного вимірювача каламутності HACH 2100Q, а DO, рН і ЕС вимірювали за допомогою каліброваного портативного цифрового багатопараметричного вимірювача HACH HQ 40D. Для підрахунку *E. coli* 100 мл зразків води фільтрували через мембранний фільтрувальний папір з розміром пор 0,22 мкм, який поміщали на агар mTEC у скляній чашці Петрі дотримуючись методу мембранної фільтрації [15]. Кількість *E. coli* виражали як КУО/100 мл зразка. Усі фізико-хімічні аналізи та аналізи на кишкову паличку проводили двічі із розрахунком середнього значення.

Інактивацію бактерій (*E. coli*) вимірювали за значенням логарифму зниження (LRV), яке розраховували за рівнянням (1):

$$\text{LRV} = \text{Log}_{10}\text{C1} - \text{Log}_{10}\text{C2} \quad (1)$$

де C1 і C2 — кількість бактерій (кишкова паличка) до і після впливу сонячного світла. Модель частотного розподілу Вейбулла [14, 16], яка використовувалася для моделювання реакції бактерій на сонячне випромінювання, адаптує функцію кумулятивної щільності ймовірності до інактивації бактерій. Модель можна виразити за допомогою класичної логарифмічної моделі таким чином (рівняння 2):

$$\frac{N}{N_0} = 10^{-(\frac{t}{\delta})^p} \text{ or } \log_{10} N = \log_{10} N_0 - \left(\frac{t}{\delta}\right)^p \quad (2)$$

де N — (залишкова) бактеріальна популяція в будь-який момент часу (КУО/мл), N_0 — початкова бактеріальна популяція (КУО/мл), t — досліджуваний час (с), δ і p — специфічні для моделі Вейбулла обмеження (параметри масштабу та форми). Параметр масштабу δ позначає час першого десяткового скорочення. Параметр форми $p < 1$ описує увігнуту криву, а $p > 1$ описує опуклі форми. Ефективність моделі оцінювалася за двома параметрами: середньоквадратичними помилками (RMSE) і R^2 -(adj). Значення RMSE між 0,2 і 0,5 показує, що модель може відносно точно передбачити дані, а R^2 -(adj) більше 0,75 вказує на хорошу точність моделі.

В результаті проведених досліджень [1] встановлено наступне.

Зміна фізико-хімічних показників досліджуваної води під час експериментів SODIS виявилася незначною, за винятком температури води. Усі зразки води (як TW1, так і TW2) мали pH у нейтральному діапазоні; незначне підвищення рівня DO спостерігалось в обох тестових водах. Каламутність TW1 не змінилася, але спостерігалось зменшення каламутності TW2, можливо, через осідання частинок протягом експериментального періоду. Під час експериментів SODIS було виявлено підвищення температури води. Суттєвої різниці між фізико-хімічними

показниками води в пропускному та відбивному реакторах під час експерименту не спостерігалось. Усі досліджувані фізико-хімічні параметри води були в межах нормативних значень питної води за винятком каламутності TW2.

Зміна сонячної радіації та температури води під час експериментів SODIS за трьох кліматичних умов показана на рис. 9.2.

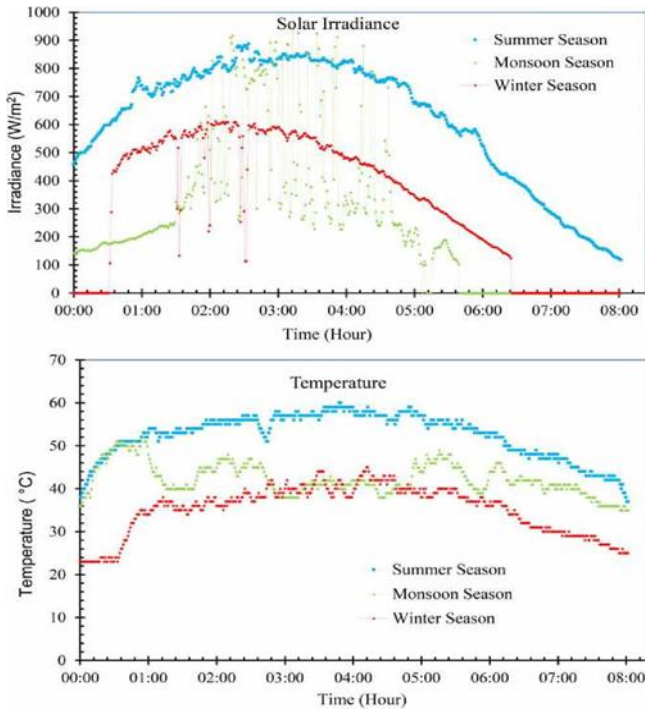


Рис. 9.2 Зміни сонячного опромінення та температури води під час експериментів SODIS протягом літа, мусону та зими.

Протягом літа спостерігалось більш високе сонячне випромінювання за умов сильного сонячного світла, що досягало максимуму протягом 3 годин після впливу (сильне

сонячне світло). Під час мусонів спостерігалася розсіяна картина сонячного опромінення, оскільки небо залишалося хмарним протягом більшої частини часу (помірне сонячне світло). Взимку спостерігалася відносно нижче, але майже постійне сонячне опромінення з максимальним піком після 3 годин впливу (слабке сонячне світло). Інактивація бактерій у пляшках і поліетиленових пакетах відбулася в результаті комбінованого впливу УФ-випромінювання і теплової енергії, що виділяється нагрітим гофрованим жерстяним дахом. Виявлено, що температура досягає максимального рівня опівдні через 3-4 години експозиції.

Бактеріальна інактивація тестової води в двох типах реакторів за трьох кліматичних умов показана на рис. 9.3. Початкова кількість *E. coli* становила 5×10^6 КУО/100 мл в обох досліджуваних водах. Спостерігалася різке зниження мікробного рівня протягом перших 2 годин експерименту і більше 99% *E. coli* виявилися неактивними протягом перших 4 годин експозиції. Влітку (в умовах сильного сонячного світла) спостерігалася повна інактивація *E. coli* через 6 і 8 годин експозиції для TW1 і TW, відповідно до стандарту питної води без 0/100 мл. В інші два сезони в умовах слабого та помірного сонячного світла було виявлено, що значна кількість *E. coli* була присутня в обробленій воді, і вода не задовольняла мікробному стандарту 0 КУО/100 мл, але інактивація становила понад 99,5%. Спостерігалася більш висока бактеріальна інактивація TW1 в обох реакторах, оскільки вода була більш прозорою, з низькою каламутністю, що дозволяло повністю проникати сонячному світлу у воду. Каламутність TW2 становила близько 30 NTU; така висока каламутність може перешкоджати проникненню світла у воду, спричиняючи меншу інактивацію *E. coli*.

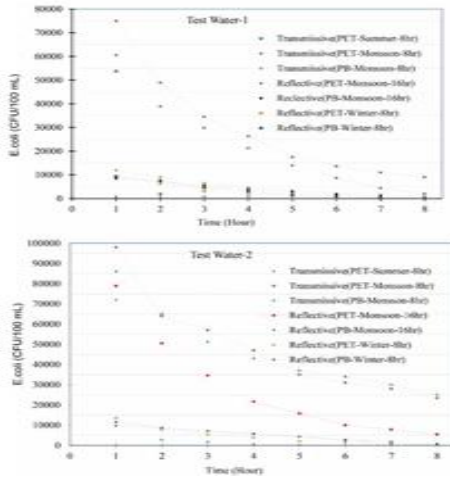


Рис. 9.3 Криві інактивації *E. coli* TW1 і TW2 у трансмісійних і відбиваючих реакторах під впливом літніх, мусонних і зимових кліматичних умов.

Каламутність менше 30 NTU рекомендована для ефективної сонячної дезінфекції за допомогою SODIS [17]. Результати експерименту показали, що SODIS можна використовувати для повної дезінфекції питної води в літній період у Бангладеш. Однак в інші пори року процес не міг забезпечити повну інактивацію мікроорганізмів у воді. Islam et al. [6] повідомили про неповну дезінфекцію *E. coli* та фекальних коліформ у воді із ставка і зібраній дощовій воді, оброблених SODIS, шляхом витримування ПЕТ-пляшок сонячного світла за межами будинку протягом 6 годин влітку в прибережних районах Бангладеш. Ці експериментальні умови SODIS відрізнялися від даного дослідження [1], оскільки пляшки SODIS не розміщувалися на жерстяних дахах, а також через погане поводження з пляшками SODIS під час експерименту у попередньому

випадку [6].

Влітку бактеріальна інактивація понад 5 LRV спостерігалася для обох досліджуваних вод з використанням пропускних реакторів (ПЕТ і пластиковий пакет), що вказує на високий рівень захисту SODIS. Однак під час мусону рівень захисної ефективності при експозиції 8 годин спостерігався для обох досліджуваних вод з використанням як трансмісійного, так і відбивного реакторів, а високий рівень захисних характеристик для TW1 був досягнутий за допомогою відбиваючих реакторів (пластиковий пакет) протягом 16 годин впливу сонячного світла 2 дні поспіль. Взимку високий захисний рівень можна отримати за допомогою відбиваючих реакторів для обох тестових вод. Як зазначали Amin і Han [4], відбиваючий реактор з алюмінієвою фольгою більш підходить для обробки SODIS під час слабкого та помірного сонячного світла через те, що короткохвильове видиме випромінювання та UVA-промені відбиваються назад алюмінієвою фольгою, таким чином посилюючи опромінення. Цей процес викликає збільшення пошкодження клітинних компонентів і, отже, посилює процес бактеріальної інактивації. Під час мусонів і взимку в Бангладеш переважає помірне або слабе сонячне світло і відбиваючі реактори більш ефективні для досягнення більш високого рівня захисту SODIS. Було виявлено, що загальна бактеріальна інактивація SODIS у TW1 була вищою, ніж у TW2 через нижчу каламутність, що забезпечує більше пропускання УФ-опромінення у воду. Крім того, виявилось, що ефективність інактивації бактерій поліетиленових пакетів була вищою, ніж ПЕТ-пляшок під час мусонів і взимку, що підтверджує попередні висновки Gutiérrez-Alfaro et al. [9].

Кишкову паличку розглядали як досліджуваний мікроорганізм для проведення експерименту SODIS,

оскільки *E. coli* в усьому світі вважається прийнятним індикатором фекального забруднення питної води і вона більш стійка до SODIS, ніж інші бактерії та мікроорганізми, знайдені у воді, такі як *Enterococcus faecalis*, *Campylobacter jejuni*, *Staphylococcus epidermidis*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium* і *Salmonella enteritidis* [18]. Оскільки спостерігалася повна інактивація *E. coli* у фотообробленій воді в літній період, це також забезпечує інактивацію цих мікроорганізмів і очищена вода відповідає мікробному стандарту 0 КУО/100 мл у питній воді. У літературі також повідомлялося про повну інактивацію кишкової палички в умовах сильного сонячного світла [18], а також було рекомендовано витримувати експозицію протягом 2 днів поспіль у хмарних умовах [19], що узгоджується з результатами цього дослідження.

На рис. 9.4 показано, що модель Вейбулла відповідає експериментальним результатам SODIS для обох типів реакторів у різних кліматичних умовах для TW1. Було знайдено значення $p < 1$, що вказує на увігнутий характер кривої інактивації бактерій. Значення $R^2\text{-(adj)}$ коливається від 91% до 99%, а RMSE також низьке (0,128–0,343). Таким чином, модель досить добре відповідає експериментальним даним SODIS. Час впливу, необхідний для 4-логіфімічного зменшення, як розраховано моделлю, становив близько 3 годин протягом літа в умовах сильного сонячного світла, але в інші пори року потрібна більш тривала дія сонячного світла. У мусон (помірне опромінення) 4-логіфімічне зменшення вимагатиме вплив сонячного світла протягом 2-3 послідовних днів. Влітку для трансмісійних ПЕТ-пляшок середня доза приблизно 1509 Вт-год/м² призводить до 4-логіфімічного зменшення, але взимку для досягнення 4-логіфімічного зниження потрібна середня доза приблизно 3026 і 2492 Вт-год/м² для 4-логіфімічного зменшення мікробної популяції за

допомогою рефлексивних ПЕТ та реакторів з поліетиленових пакетів відповідно.

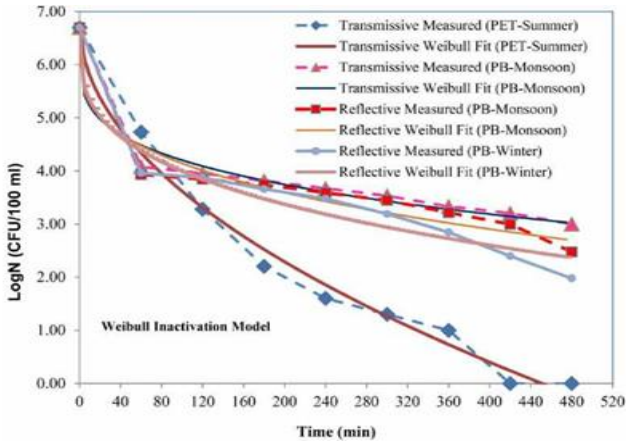


Рис. 9.4 Модель інактивації Вейбулла: підгонка моделі експериментальних даних.

Незважаючи на те, що середнє сонячне опромінення під час мусону набагато ближче до літа, спостерігався нерівномірний розподіл сонячного світла через часту хмарність, що призводить до набагато більшої дози сонячного випромінювання, необхідної для видалення 4-log, порівняно з іншими сезонами. Доза або час опромінення для 4 LRV, отримані в цьому дослідженні, набагато вищі, ніж в інших повідомлених дослідженнях [14, 20], оскільки сонячне опромінення, що спостерігалось під час експериментів, відрізнялося від інших повідомлених досліджень.

Однією з цілей цього дослідження [1] було оцінити час впливу, необхідний для досягнення високого захисного рівня (видалення ≥ 4 -log) SODIS за різних кліматичних умов. Однак, щоб задовольнити мікробну якість питної води, необхідно підтримувати достатній час експозиції, щоб

забезпечити повну інактивацію мікроорганізмів без повторного росту в подальшій темній інкубації протягом приблизно 48 годин. Таким чином, необхідний додатковий час для передбаченого моделлю часу інактивації. Castro-Alferez et al. [20] представили «безпечний час впливу», який визначає час впливу, необхідний для досягнення бажаного рівня інактивації бактерій, який необхідно підтримувати під час застосування SODIS для запобігання повторному росту мікроорганізмів у фотообробленій воді, і це визначається рівнянням (3).

$$t_{\text{safe exposure}} = t_{\text{model}} + 0,2 t_{\text{model}} + 30 \quad (3)$$

Повторний ріст мікроорганізмів у обробленій воді досліджували шляхом розміщення фотообробленої води в темній кімнаті на наступні 24 години. Було виявлено, що в обох тестових водах відбувається повторний ріст мікроорганізмів. Хоча повна дезінфекція спостерігалася в обох досліджуваних водах після 8 годин опромінення протягом літа, значна мікробна кількість була виявлена через 12 і 24 години після опромінення, можливо, через відновлення частково пошкоджених клітин. Потенціал повторного росту мікроорганізмів у TW2 виявився вищим, оскільки ця вода містила неочищену стічну воду з поживними речовинами, необхідними для росту мікробів, а інактивовані мікроорганізми швидко відновлюються та розмножуються, використовуючи поживні речовини та іони, доступні в TW2 [14]. Тому важливо підтримувати достатній час експозиції, щоб контролювати повторний ріст мікробів у фотообробленій воді, зберігаючи воду в приміщенні перед питтям. Будуть необхідні додаткові експерименти, щоб дослідити час безпечного зберігання води, обробленої SODIS, до повторного росту мікробів.

Результати дослідження показали, що мікробний стандарт нульової кишкової палички в очищеній воді може бути досягнутий лише влітку за умов сильного сонячного

світла. Однак у фотообробленій воді було виявлено значний повторний ріст мікроорганізмів, незважаючи на повну інактивацію *E. coli*, яка спостерігалася влітку. Таким чином, SODIS можна використовувати лише як опцію НWT протягом літнього періоду, піддаючи воду сонячному світлу на жерстяному даху приблизно на 8 годин за допомогою ПЕТ-пляшки. Однак необхідно оцінити час безпечного зберігання, що потребує додаткових досліджень щодо повторного росту мікроорганізмів і контролю, щоб визначити час безпечного зберігання перед вживанням. В інші сезони для видалення $4 \log_{10}$ необхідна тривала експозиція протягом приблизно 16-20 годин протягом 2 днів поспіль, застосування якої може бути важко підтримувати в польових умовах. Потрібні додаткові дослідження та експерименти, щоб прискорити процес SODIS для ефективної дезінфекції води під час мусонних дощів і взимку.

Виявлено, що каламутність міської водопровідної води та зібраної дощової води становить менше 5 NTU [12]. Таким чином, вода дуже прозора в основному підходить для SODIS. Проте було виявлено, що каламутність дощової води у ставках, яка використовується для пиття в прибережній зоні Бангладеш, дуже висока (>30 NTU); ця вода потребує попередньої обробки, як-от фільтрування та відстоювання, щоб зменшити каламутність перед дезінфекцією SODIS. Для застосування в сільській місцевості ПЕТ-пляшки є найбільш підходящим реактором для SODIS, оскільки вони широко доступні, недорогі та вважаються безпечними. Повідомлялося, що кількість елементів з ПЕТ значно нижча за граничне значення для споживання [4, 21]. Застосування SODIS в Бангладеш потребує додаткового вивчення його потенціалу для виробництва безпечної води з наявних небезпечних джерел водопостачання, які зараз використовуються для питної води.

Література

1. Karim M. et al. 2021 Effectiveness of solar disinfection for household water treatment: an experimental and modeling study. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development* 11 (3), 374–385. <https://doi.org/10.2166/washdev.2021.243>.
2. McGuigan K. G. et al. 2012 Solar water disinfection (SODIS): a review from bench-top to roof-top. *Journal of Hazardous Materials* 235-236, 29-46.
3. Sinton L. W., Finlay R. K., Lynch P. A. 1999 Sunlight inactivation of fecal bacteriophages and bacteria in sewage polluted seawater. *Applied Environmental Microbiology* 65, 3605-3613.
4. Amin M. T., Han M. Y. 2009 Roof-harvested rainwater for potable purposes: application of solar disinfection (SODIS) and limitations. *Water Science and Technology* 60 (2), 419-431.
5. Mustafa, A., Scholz, M., Khan, S. & Ghaffar, A. 2013 Application of solar disinfection for treatment of contaminated public water supply in a developing country: field observations. *Journal of Water and Health* 11 (1), 135-145.
6. Islam M. A. et al. 2015 Effectiveness of solar disinfection (SODIS) in rural coastal Bangladesh. *Journal of Water and Health* 13 (4), 1113-1122.
7. Vivar M., Fuentes M., Castro J., Garcia-Pacheco R. 2015 Effect of common rooftop materials as support base for solar disinfection (SODIS) in rural areas under temperate climates. *Solar Energy* 115, 204-216.
8. Mani S. K., Kanjura R., Singha I. S. B., Reed R. H. 2006 Comparative effectiveness of solar disinfection using

- smallscale batch reactors with reflective, absorptive and transmissive rear surfaces. *Water Research* 40 (4), 721-727.
9. Gutierrez-Alfaro S. et al. 2017 Accelerating the process of solar disinfection (SODIS) by using polymer bags. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92 (2), 298-304.
 10. WHO 2011 Evaluating Household Water Treatment Options: Health-Based Targets and Microbiological Performance Specifications. WHO region: World Health Organization, Geneva, Switzerland.
 11. Islam M. A. et al. 2011 Bacterial assessment of alternative drinking water supply options in coastal areas of Bangladesh. *Journal of Water and Health* 9 (2), 415-428.
 12. Karim M. R. 2010 Microbial contamination and associated health burden of rainwater harvesting in Bangladesh. *Water Science and Technology* 61 (8), 2129-2135.
 13. Reed R. H. 1997 Solar inactivation of faecal bacteria in water: the critical role of oxygen. *Letters in Applied Microbiology* 24, 276-280.
 14. Giannakis S., Darakas E., Canellas A. E., Pulgarin C. 2015 Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater. *Chemical Engineering Journal* 281, 588-598.
 15. APHA 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edn. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

16. Stocker M. D., Pachepsky Y. A., Shelton D. R. 2014 Performance of Weibull and linear semi-logarithmic models in simulating *Escherichia coli* inactivation in waters. *Environmental Microbiology* 43 (5), 1559-1565.
17. Sommer B. et al. 1997 SODIS - an emerging water treatment process. *Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA* 46 (3), 127-137.
18. Boyle M. A. et al. 2008 Identifying the bactericidal limits of Solar Disinfection (SODIS) of water under real sunlight conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 2997-3001.
19. EAWAG 2016 SODIS Manual. Guidance on Solar Water Disinfection. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology; Department Sanitation, Water and Solid Waste for Development, Dübendorf, Switzerland.
20. Castro-Alferez M., Polo-Lopez M. I., Marugan J., Fernandez- Ibanez P. 2018 Validation of a solar-thermal water disinfection model for *Escherichia coli* inactivation in pilot scale solar reactors and real conditions. *Chemical Engineering Journal* 331, 831-840.
21. Schmid P. et al. 2008 Does reuse of PET bottles during solar disinfection pose a health risk due to the migration of plasticizers and other chemicals into water? *Water Research* 42 (20), 5054-5060.

РОЗДІЛ 10

ЕФЕКТИВНІСТЬ СОНЯЧНОЇ ДЕЗІНФЕКЦІЇ ВОДИ У КОНТЕКСТІ ЗНИЖЕННЯ ЗАХВОРЮВАНOSTІ ДИТЯЧОЮ ДІАРЕЄЮ

Діарея є другою провідною причиною смерті дітей віком до 5 років. За оцінками, щороку трапляється 2,5 мільярда випадків діареї, що призводить до смерті близько 760 000 дітей. Більше половини цих випадків припадає на Африку та Південну Азію, де ці захворювання з більшою ймовірністю призводять до смерті або інших тяжких наслідків [1]. Головними чинниками діареї у країнах із низьким і середнім рівнем доходу є недосконалі якість води, санітарія та гігієна. 2 279 000 смертей дітей віком до 5 років щороку можна було б уникнути, якщо врахувати фактори ризику [2]. Результати попередніх систематичних оглядів свідчать про те, що очищення води в місці використання є однією з найефективніших стратегій зменшення захворюваності діарею дітей віком до 5 років [3–6].

Все більше визнається важливість побутової обробки та безпечного зберігання води (HWTS) у зниженні діарейних захворювань [7,8]. Метод сонячної дезінфекції (SODIS) є одним з життєздатних варіантів HWTS [9]. Це найпростіша, найдешевша та ефективна технологія очищення води, яка застосовується в надзвичайних ситуаціях, особливо коли немає доступних хімічних дезінфікуючих засобів [10-12]. Метод поширився в усьому світі в країнах з низьким і середнім доходом і щоденно використовується в >50 країнах Азії, Латинської Америки та Африки. В систематичному огляді [13] зазначається, що більше 5 мільйонів людей дезінфікують свою питну воду за допомогою технології SODIS.

Було неодноразово доведено, що SODIS є ефективним для знищення мікробних патогенів і зниження

захворюваності на діарею, але його ефективність обмежена вимогами до низької каламутності води [11-14]. Більш ранні кластерні рандомізовані контрольовані дослідження показали, що SODIS для питної води зменшує діарею у дітей віком до 5 років [15–17]. У відповідному дослідженні типу «випадок-контроль», проведеному в Індії, також зроблено висновок, що SODIS води може значно знизити захворюваність на діарею у дітей [18]. Інші результати дослідження, опубліковані в Кенії, показали, що діти, які п'ють продезинфіковану SODIS воду, мають значно нижчий ризик важкої діареї: поширеність діареї протягом 2 тижнів у досліджуваній групі становила 48,8% порівняно з 58,1% у контрольній групі [16]. Дослідження, проведені в Болівії та Перу, показали, що не було статистично значущої різниці в кількості епізодів діареї між SODIS і контрольними групами дослідження [17, 19].

Інші дослідження показали, що SODIS має важливе значення серед домашніх засобів очищення води та безпечного зберігання для зменшення діареї. Однак отримані дані виявили неоднорідні результати. Що ще важливіше, не було проведено систематичного огляду та мета-аналізу для об'єднання доказів ефективності методу очищення води SODIS для зменшення діареї. Тому мета цього огляду [20] полягала в тому, щоб об'єднати наявні докази ефективності методу обробки води SODIS для зменшення діареї. Дослідницьке питання цього огляду було «Чи метод очищення води сонячною дезінфекцією покращує мікробну якість питної води та зменшує дитячу діарею?»

Стратегія пошуку призвела до 1678 записів з електронних баз даних та ручного пошуку. Ідентифіковано 1527 записів після видалення дублікатів. Після перегляду заголовків/рефератів 1482 записи було виключено, а 45 повнотекстових статей оцінено на відповідність вимогам. З

45 статей, відібраних для потенційної відповідності, 32 були виключені, оскільки вони не стосувалися питання цього дослідження. Інші три статті були виключені через дизайн та учасників дослідження [21–23]. Решта 10 досліджень були включені в поточний систематичний огляд і метааналіз [16–20, 24–28] (рис. 10.1).



Рис. 10.1 Блок-схема включених досліджень релевантності, визначених стратегією систематичного пошуку. RCT, рандомізоване контрольоване дослідження; SODIS, сонячна дезінфекція.

10.1 Характеристики дослідження.

Усі включені роботи опубліковано з 1996 по 2018 рік у семи країнах із низьким і середнім рівнем доходу. Серед 10 досліджень 6 досліджень було проведено в Африці [15, 16, 24–27]; 2 в Латинській Америці [17, 19], 2 в Азії [18, 28]. Слід зазначити, що сім досліджень проводилися в сільській

місцевості [15–17, 19, 25–27]. Загальна кількість учасників дослідження становила 5795 дітей віком від 1 до 15 років, які живуть у домогосподарствах з використанням SODIS і без його використання.

10.2 Ризик упередженості в окремих дослідженнях

Оцінка ризику упередженості представлена на рис. 10.2.

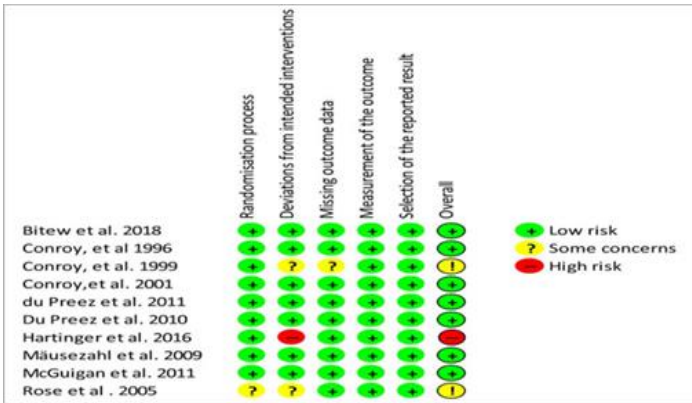


Рис. 10.2 Табличне представлення ризику упередженості в окремих дослідженнях.

На основі результатів оцінки ризику упередженості оцінили сім досліджень як такі, що мають низький ризик, два були оцінені як такі, що викликають деякі занепокоєння, а одне як таке, що має вищий ризик упередження (рис. 10.2).

10.3 Оцінка зменшення дитячої діареї

Метод SODIS зменшив діарею у дітей у всіх виявлених дослідженнях. Після впровадження SODIS ризик дитячої діареї значно знизився у восьми дослідженнях з діапазоном RR (коефіцієнту ризику) 0,16–0,70 при 95% CI (confidence interval довірчий інтервал). У двох дослідженнях діарея у дітей була зменшена, але зменшення не було статистично значущим. У даному мета-аналізі [20] виявлено значну неоднорідність у дослідженнях ($I^2=74,37\%$, $p=0,000$). Як показано на рис. 10.3, загальний об'єднаний RR діареї у дітей, про який повідомляють 10 досліджень із використанням моделі випадкових ефектів, становив 0,62 (95% CI від 0,53 до 0,72). Це означає, що ефект діареї був значно ($p<0,001$) зменшений на 38% за допомогою SODIS (рис. 10.3).

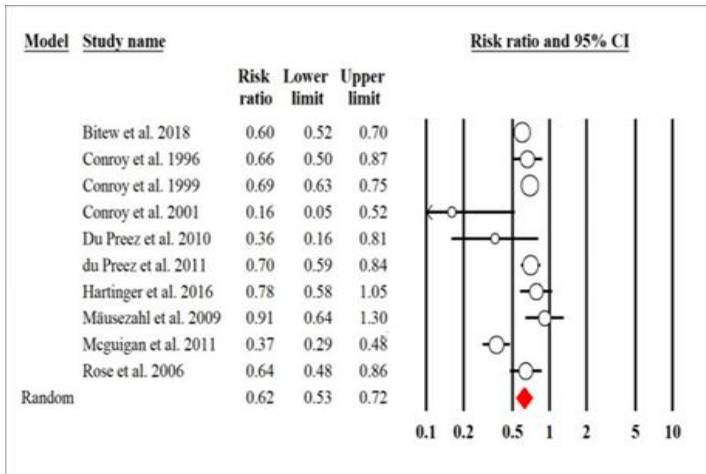


Рис. 10.3 Об'єднане співвідношення ризиків і відповідні 95% CI обробки води SODIS для зменшення діареї у дітей.

10.4 Підгруповий аналіз

Результати аналізу підгруп узагальнено на рис. 10.4–

6. Наявність гетерогенності оцінювали шляхом підгрупового аналізу. На рис. 10.4 рівень неоднорідності був знижений протягом 3 місяців спостереження і не було доказів гетерогенності протягом 6 місяців спостереження. Виявлено RR зменшення діареї на 39% протягом 3 місяців, 35% протягом 6 місяців і 41% протягом 12 місяців спостереження.

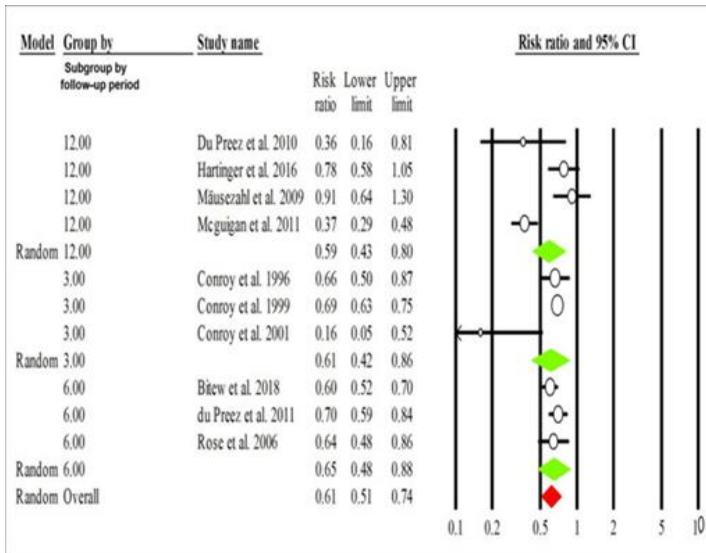


Рис. 10.4 Аналіз підгруп: порівняння за тривалістю періоду спостереження в місяцях.

Об'єднані RR для кожної групи становили 0,61 (95% CI від 0,43 до 0,86) протягом 3 місяців спостереження, 0,65 (95% CI від 0,48 до 0,87) для 6 місяців спостереження та 0,59 (95% CI від 0,43 до 0,80) для 12 місяців спостереження (рис. 10.4). Об'єднані RR для аналізу підгруп на основі віку учасників дослідження становили 0,59 (95% CI від 0,46 до 0,76) для віку <5 років, 0,56 (95% CI від 0,34 до 0,92) для

віку <6 років, і було лише одне дослідження у вікових групах 5–16 і <3 років. На рис. 10.5 рівень гетерогенності був високим для віку <5 і <6 років після аналізу підгруп. Крім того, аналіз підгруп був розрахований на основі регіону дослідження/континенту (рис. 10.6). В аналізі немає доказів гетерогенності для досліджень з Латинської Америки. Об'єднаний RR зменшення діареї після впровадження методу обробки води SODIS становив 37% для досліджень в Африці (RR=0,63; 95% CI 0,54 до 0,74), 16% для досліджень з Латинської Америки (RR =0,84; 95% CI 0,62 до 1,13) і 52% для досліджень з Азії (RR =0,48; 95% CI 0,36 до 0,63) (рис. 10.6).

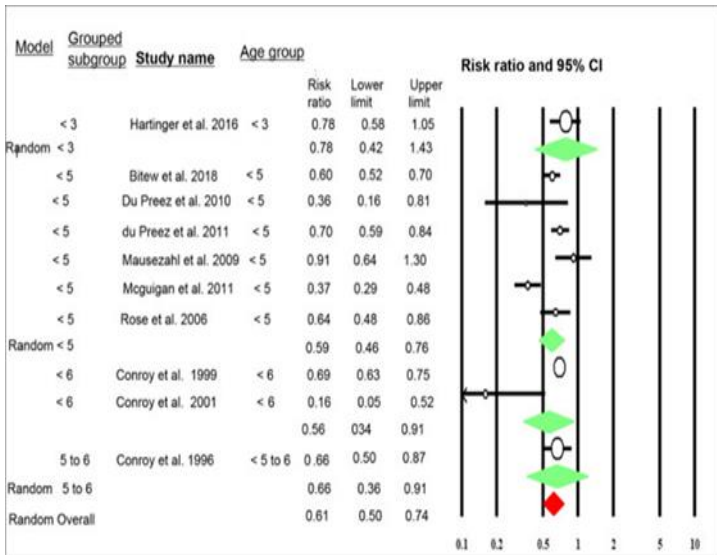


Рис. 10.5. Аналіз підгруп: порівняння за віком учасників дослідження.

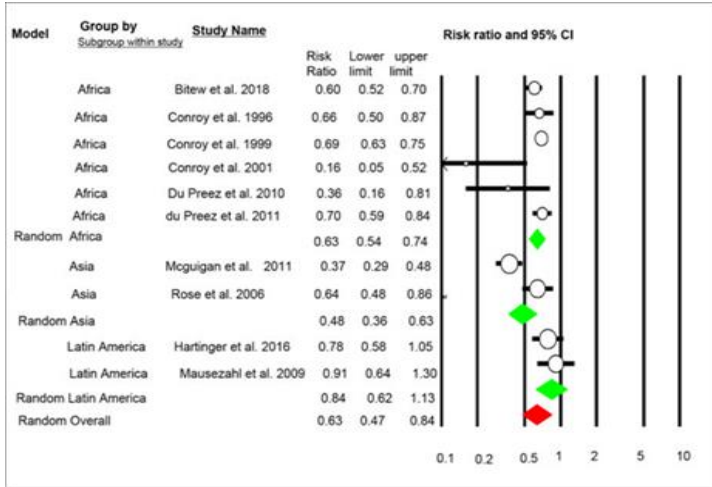


Рис. 10.6 Аналіз підгруп: порівняння за регіоном дослідження.

Упередженість публікації

Для перевірки наявності упередженості публікації використовували воронкоподібний графік і статистичний тест Еггера при 95% CI. Воронкоподібний графік був асиметричним при візуальному огляді. Імовірність цієї асиметрії воронкоподібної діаграми може бути пов'язана зі справжньою неоднорідністю або низькою методологічною якістю, яка призвела в невеликих дослідженнях до хибно завищених ефектів (рис. 10.7). Однак тест Еггера не був статистично значущим при значенні p 0,13. Це свідчить про відсутність статистичних доказів упередженості публікації.

Аналіз демонструє ефективність методу SODIS для профілактики діареї. Загальний об'єднаний RR вказав на 38% зменшення діареї за допомогою (RR =0,62; 95% CI від 0,53 до 0,72). У систематичному огляді заходів із покращення якості води для запобігання діареї, проведеному Clasen et al., також повідомляється, що ризик

діареї знижено на 38% за допомогою SODIS для всіх вікових категорій (RR=0,62, 95% CI 0,42–0,94) [29].

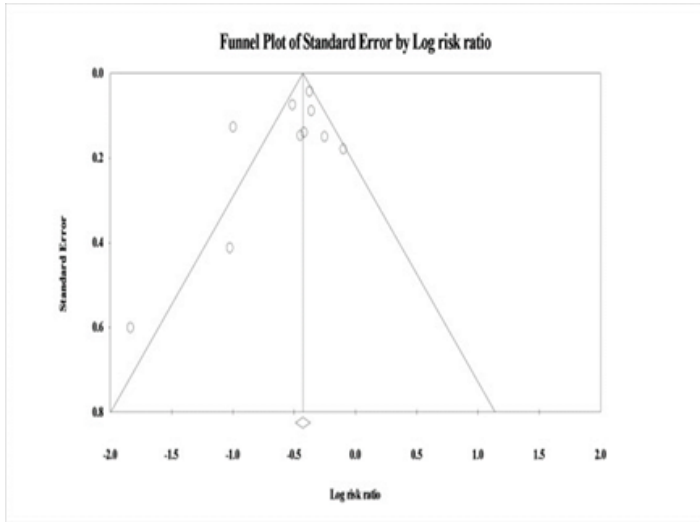


Рис. 10.7 Воронкова діаграма досліджень, включених до аналізу ефективності сонячної дезінфекції щодо зменшення діареї у дітей.

Огляд впливу питної води, санітарії та миття рук із використанням мила для зменшення діареї у дітей, проведений Wolf et al., показав нижче зниження ризику діареї на 12% (RR=0,88; 95% CI від 0,60 до 1,27) [30].

У систематичному огляді втручання щодо покращення якості води для запобігання діареї, проведеному Clasen et al., також зазначено, що ризик діареї серед дітей віком до 5 років зменшився на 45% за допомогою SODIS у місці використання [29]. Sobsey et al. також повідомили, що SODIS значно (на 26%–37%) зменшив діарейні захворювання у дітей в Африці та Індії [31]. Подібним чином, у цьому дослідженні [20] аналіз

підгруп дітей віком <5 років показав зниження ризику діареї на 41% за допомогою SODIS. Схожість результатів може бути пов'язана з перекриттям включених досліджень, тобто 6 із 10 досліджень, включених до зведеної оцінки, розрахованої Clasen et al., також були включені в цей аналіз [16, 17, 25, 26, 28, 29].

Результати мета-аналізу [20] майже узгоджуються з систематичним оглядом водопостачання, санітарії та гігієни, спрямованих на зменшення діареї в країнах з низьким рівнем доходу, проведеним Fewtrell et al., де об'єднаний ефект для побутової обробки води знизив ризик діареї на 35% [5]. Однак результати цього дослідження [20] показали сильніший ефект SODIS, ніж зведені результати мета-аналізу дослідження, проведеного для демонстрації впливу хлорування води на діарею у дітей - 29% після втручання [32]. Результати даного дослідження [20] також показали сильніший ефект SODIS, ніж інші методи дезінфекції води: наприклад, у порівнянні із обробкою хлором на місці використання, яка знизилася ризик діареї на 9% серед громади, яка користується непокращеним джерелом водопостачання [30].

У порівнянні з оглядом щодо ефективності фільтрації питної води в місці використання, де ризик діареї зменшився на 46%–63% [31], відсоток зиження ризику (38%) у цій роботі [20] менший. Систематичний огляд і мета-аналіз, проведені Cohen і Colford [34], показали, що кип'ятіння питної води перед вживанням також знижує діарею у дітей. Отримані результати [20] також узгоджуються з цими даними, хоча пряме порівняння ускладнюється різними показниками для ранжування (ORs, а не RR).

SODIS для очищення води має обмеження внаслідок відсутності пролонгованого ефекту [33, 34]. Подібним чином, протягом 12 місяців спостереження мотивація

учасників щодо безпечного зберігання може з часом знизитися.

Цей мета-аналіз [20] також має деякі обмеження. По-перше, автори намагалися включити лише опубліковані статті, написані англійською мовою. Не слід виключати відмінності в умовах дослідження (міські чи сільські) або середовищах, у яких проводилося дослідження, а також обмежену кількість досліджень.

Результати цього систематичного огляду та мета-аналізу [20] показали, що дезінфекція води SODIS значно знизила ризик дитячої діареї. Було деяке упередження, але після аналізу чутливості ефект все одно був очевидним. Виключення одного дослідження зменшило неоднорідність. Необхідні подальші високоякісні дослідження, щоб остаточно визначити, чи є очищення води SODIS важливим методом зменшення діареї у дітей. Цей мета-аналіз потрібно буде оновити, коли стануть доступними результати майбутніх досліджень.

Література.

1. Prüss-Ustün A. et al. Burden of disease from inadequate water, sanitation and hygiene in low- and middle-income settings: a retrospective analysis of data from 145 countries. *Trop Med Int Health* 2014;19:894–905. 10.1111/tmi.12329
2. WHO Drinking-Water. Geneva, Switzerland: WHO, 2019. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
3. Semenza J.C. et al. Water distribution system and diarrheal disease transmission: a case study in Uzbekistan. *Am J Trop Med Hyg* 1998;59:941–6. 10.4269/ajtmh.1998.59.941

4. Waddington H. et al. Water, sanitation, and hygiene interventions to combat childhood diarrhoea in developing countries. *International Initiative for Impact Evaluation* 2009;2014 <https://www.researchgate.net/publication/228378510>
5. Fewtrell L. et al. Water, sanitation, and hygiene interventions to reduce diarrhoea in less developed countries: a systematic review and meta-analysis. *Lancet Infect Dis* 2005;5:42–52. 10.1016/S1473-3099(04)01253-8
6. Clasen T. et al. Interventions to improve water quality for preventing diarrhoea: systematic review and meta-analysis. *BMJ* 2007;334:782–10. 10.1136/bmj.39118.489931.BE
7. Schmidt W-P., Cairncross S. Household water treatment in poor populations: is there enough evidence for scaling up now? *Environ Sci Technol* 2009;43:986–92. 10.1021/es802232w
8. Clasen T.F., Cairncross S. Household water management: Refining the dominant paradigm. *Trop Med Int Health* 2004;9:187–91. 10.1046/j.1365-3156.2003.01191.x
9. Luzi S., Tobler M., Suter F. Sandec: Sanitation, Water, and Solid Waste for Development SODIS manual, 2016. Available: www.sodis.ch
10. World Health Organization Water treatment at the household level and on a large scale, 2016. World Health Organization. Available: https://www.who.int/water_sanitation_health/emergencies/qa/emergencies_qa16/en/ [Accessed June 1, 2019].
11. McGuigan K.G. et al. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *J Appl*

- Microbiol* 1998;84:1138–48. 10.1046/j.1365-2672.1998.00455.x
12. Wegelin M. et al. Solar water disinfection : scope of the process and analysis of radiation experiments. *Journal of Water Supply Research and Technology* 1994:43–169 <http://www.irc.nl/docsearch/title/107952>
 13. McGuigan K.G. et al. Solar water disinfection (SODIS): a review from bench-top to roof-top. *J Hazard Mater* 2012;235-236:29–46. 10.1016/j.jhazmat.2012.07.053
 14. Dawney B. et al. Evaluating the geographic viability of the solar water disinfection (SODIS) method by decreasing turbidity with NaCl: a case study of South Sudan. *Appl Clay Sci* 2014;99:194–200. 10.1016/j.clay.2014.06.032
 15. Bitew B.D. et al. The effect of SODIS water treatment intervention at the household level in reducing diarrheal incidence among children under 5 years of age: a cluster randomized controlled trial in Dabat district, *Northwest Ethiopia. Trials* 2018;19:1–15. 10.1186/s13063-018-2797-y
 16. Conroy R.M. et al. Solar disinfection of water reduces diarrhoeal disease: an update. *Arch Dis Child* 1999;81:337–8. 10.1136/adc.81.4.337
 17. Mäusezahl D. et al. Solar drinking water disinfection (SODIS) to reduce childhood diarrhoea in rural Bolivia: a cluster-randomized, controlled trial. *PLoS Med* 2009;6:e1000125–13. 10.1371/journal.pmed.1000125
 18. Rose A. et al. Solar disinfection of water for diarrhoeal prevention in southern *India. Arch Dis Child* 2006;91:139–41. 10.1136/adc.2005.077867
 19. Hartinger S.M. et al. Improving household air, drinking water and hygiene in rural Peru: a community-

- randomized-controlled trial of an integrated environmental home-based intervention package to improve child health. *Int J Epidemiol* 2016;45:dyw242–99. 10.1093/ije/dyw242
20. N. E. Soboksa et al. Effectiveness of solar disinfection water treatment method for reducing childhood diarrhoea: a systematic review and meta-analysis. *BMJ Open*. 2020; 10(12): e038255. doi: 10.1136/bmjopen-2020-038255
 21. Ariff S. et al. Evaluation of solar disinfection of water intervention delivered through lady health workers in the reduction of diarrheal episodes in under-five children. *International Journal of Pediatrics & Child Care* 2016;1:1–10. 10.15226/2576-4802/1/1/00101
 22. Gruber J.S. et al. A stepped wedge, cluster-randomized trial of a household UV-disinfection and safe storage drinking water intervention in rural Baja California sur, Mexico. *Am J Trop Med Hyg* 2013;89:238–45. 10.4269/ajtmh.13-0017
 23. Rai B. et al. Solar disinfection improves drinking water quality to prevent diarrhea in under-five children in sikkim, India. *J Glob Infect Dis* 2010;2:221. 10.4103/0974-777X.68532
 24. Du Preez M., Mcguigan K.G., Conroy R.M. Solar disinfection of drinking water in the prevention of dysentery in South African children aged under 5 years: the role of participant motivation. *Environ Sci Technol* 2010;44:8744–9. 10.1021/es103328j
 25. du Preez M. et al. Randomized intervention study of solar disinfection of drinking water in the prevention of dysentery in Kenyan children aged under 5 years. *Environ Sci Technol* 2011;45:9315–23. 10.1021/es2018835

26. Conroy R.M. et al. Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age. *Arch Dis Child* 2001;85:293–5. 10.1136/adc.85.4.293
27. Conroy R.M. et al. Solar disinfection of drinking water and diarrhoea in Maasai children: a controlled field trial. *Lancet* 1996;348:1695–7. 10.1016/S0140-6736(96)02309-4
28. McGuigan K.G. et al. High compliance randomized controlled field trial of solar disinfection of drinking water and its impact on childhood diarrhea in rural Cambodia. *Environ Sci Technol* 2011;45:7862–7. 10.1021/es201313x
29. Clasen T.F. et al. Interventions to improve water quality for preventing diarrhea. *Cochrane Database of Systematic Reviews Interventions* 2015;10:1–178. 10.1002/14651858.CD004794
30. Wolf J. et al. Impact of drinking water, sanitation and handwashing with soap on childhood diarrhoeal disease: updated meta-analysis and meta-regression. *Trop Med Int Health* 2018;23:508–25. 10.1111/tmi.13051
31. Sobsey M.D. et al. Point of use household drinking water filtration: a practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world. *Environ Sci Technol* 2008;42:4261–7. 10.1021/es702746n
32. Arnold B.F., Colford J.M. Treating water with chlorine at point-of-use to improve water quality and reduce child diarrhea in developing countries: a systematic review and meta-analysis. *Am J Trop Med Hyg* 2007;76:354–64. 10.4269/ajtmh.2007.76.354
33. Cohen A., Colford J.M. Effects of boiling drinking water on diarrhea and pathogen-specific infections in low- and middle-income countries: a systematic review and meta-

- analysis. *Am J Trop Med Hyg* 2017;97:1362–77.
10.4269/ajtmh.17-0190
34. Wright J., Gundry S., Conroy R. Household drinking water in developing countries: a systematic review of microbiological contamination between source and point-of-use. *Trop Med Int Health* 2004;9:106–17.
10.1046/j.1365-3156.2003.01160.x

РОЗДІЛ 11

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА СОНЯЧНОЇ ДЕЗИНФЕКЦІЇ ВОДИ НА МІСЦІ ВИКОРИСТАННЯ В ТРОПІЧНОМУ І ПОМІРНОМУ КЛІМАТІ

Для того, щоб оцінити застосовність SODIS для більш холодного клімату, необхідно дослідити можливі шляхи модифікації поточної системи, щоб максимально ефективно використовувати наявні умови. Час від часу кліматичні умови не є оптимальними для використання SODIS через висоту та сезонні коливання. Наприклад, «зимовий» сезон має більшу хмарність, пов'язану з низькими температурами, під час яких SODIS може бути неефективним. На великих висотах інтенсивність сонячного світла може бути сильнішою, однак хмарний покрив також набагато більш поширений, а температури набагато нижчі.

Двома можливими методами забезпечення ефективності SODIS в умовах нижчих температур та інтенсивності сонячного світла є: 1) підвищення нагрівальної здатності пляшки або 2) збільшення кількості випромінювання, що падає на систему. Першого можна досягти, пофарбувавши пляшки чорною фарбою, яка поглинає сонячне випромінювання та перетворює його на тепло. Останнього можна досягти за допомогою сонячних відбивачів, щоб зібрати та сфокусувати УФ на пляшці. Метою роботи [1] було дослідити ефективність обох цих методів у неоптимальних кліматичних умовах.

11.1 УФ-посилення.

Більшість металів є хорошими відбивачами як видимого, так і ультрафіолетового світла. Ефективність відбиття залежить від чистоти поверхні та відсутності забруднень. Алюміній є одним із найбільш часто

використовуваних відбиваючих металів, оскільки він відносно недорогий, простий у використанні та стійкий до корозії. Він вважається одним із найбільш придатних для УФ застосувань [2]. Форма рефлектора також впливає на ефективність відображення. Параболічні відбивачі особливо вдалі для фокусування світла в одній точці. Однак їх кругла форма не буде ефективно фокусувати світло на подовжених пляшках SODIS. З іншого боку, плоскі відбивачі менш ефективні, оскільки вони взагалі не фокусують світло.

Рефлектор, використаний у цьому дослідженні, складався з двох паралельних «строп» із відбиваючого матеріалу, підтримуваних мотузкою (мотузкою для білизни), підвішеною між двома частинами дерев'яної основи (рис. 11.1).

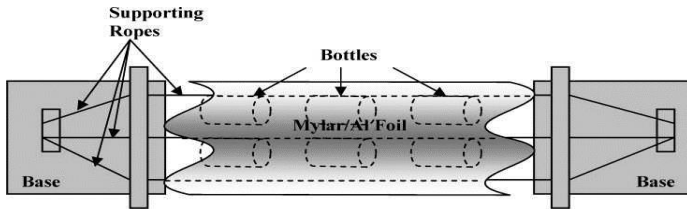


Рис. 11. 1 Використання сонячного рефлектора (вид зверху).

Один рефлектор був зроблений із лавсану з алюмінієвим покриттям, а інший — з використанням матеріалів, які були б доступні в країнах, що розвиваються (алюмінієва фольга на звичайному коричневому папері). Кожна «стропа» містила три пляшки впритул (загалом шість пляшок на рефлектор). Рефлектор мав бути орієнтований паралельно траєкторії сонця (приблизно зі сходу на захід), щоб мінімізувати тіні (рис. 11.2).



Рис. 11.2 Сонячні рефлектори. Ліворуч: алюмінієва фольга. Праворуч алюмінієвий лавсан.

Усі рефлектори, використані в цьому дослідженні, були виготовлені в Массачусетському технологічному інституті та розроблені для транспортування, а отже, мали бути легкими та компактними. Розміри рефлекторів можна було оптимізувати на основі розміру використовуваних пляшок, однак під час виготовлення рефлекторів розмір пляшки для кожного місця цього дослідження не був відомий. Тому вони, можливо, не були такими ефективними: за оцінками, було втрачено не більше 20 % ефективності.

11.2 Теплове покращення.

Рекомендовані процедури SODIS вимагають фарбування пляшок наполовину в чорний колір для підвищення теплопоглинаючої здатності системи [3]. Теоретично це підвищує температуру води в пляшках на 5°C за рахунок поглинання «додаткового» випромінювання. Однак ступінь підвищення температури залежить від доступної кількості випромінювання, яке потрібно поглинути, а також від площі та орієнтації поверхні, пофарбованої в чорний колір. У цій роботі [1] досліджували

ефект посилення тепла від фарбування пляшок як наполовину, так і повністю в чорний колір, щоб побачити, чи можна досягти порогових температур, незважаючи на низьку температуру повітря в районах, де є велика кількість радіації.

Метою фарбування пляшок наполовину в чорний колір є як термічне посилення, так і УФ-дезінфекція, тоді як повністю пофарбована пляшка покладається лише на термічну дезактивацію. Тому повністю пофарбовані пляшки повинні досягти порогової температури 50 °C для досягнення дезінфекції. Ці температури не були необхідними для прозорих і наполовину пофарбованих пляшок, оскільки у цих пляшках діяла б УФ-дезінфекція.

Основним механізмом отримання тепла в системі SODIS є поглинання сонячного випромінювання. Крім того, якщо температура навколишнього повітря вища за температуру води в пляшці, деякий приріст тепла відбуватиметься за рахунок природної конвекції. Однак через те, що конвекція двох пляшок однакового розміру буде рівною, різниця температури, досягнута в повністю пофарбованій пляшці, порівняно з напівфарбованою пляшкою, в основному залежить від різниці в кількості радіації, поглиненої різними системами. Також можливо, що використання сонячного колектора/рефлектора може сприяти підвищенню температури води в пляшках за рахунок збільшення кількості випромінювання, що падає на пляшки.

11.3 Модель температури води в пляшці.

Розроблено математичну модель для температури води в пляшках за різних умов. Така модель була б корисною для оцінки придатності SODIS у певній місцевості та методів, які слід використовувати для підвищення її

ефективності.

Модель залежить від місцевих погодних умов протягом відповідного періоду часу:

$T_a(t)$ = температура навколишнього повітря [K]

$R(t)$ = загальна сонячна радіація [Вт/м²]

$U(t)$ = швидкість вітру [м/с]

Щоб отримати точну модель температури води в пляшках за певних умов, ці параметри необхідно контролювати на місці. Однак для цілей оцінки ефективності SODIS приблизні погодні умови можна отримати за допомогою моделі погоди або зібрати з місцевої метеостанції для оцінки найкращого та найгіршого сценаріїв.

Модель також залежить від характеристик пляшки та води, зокрема:

D = діаметр пляшки [м]

x = товщина пляшки [м]

k_p = теплопровідність пластику [Вт/мК]

M = маса води [г]

C_v = теплоємність води [Дж/гК]

Ця модель не може замінити польові випробування на місці для оцінки фактичної ефективності SODIS. Ці випробування все ще необхідні для надання рекомендацій щодо факторів, які є більш специфічними для місця, наприклад часу впливу та необхідної попередньої обробки води. Однак за результатами моделі можна передбачити, чи будуть заходи підвищення температури ефективними чи ні.

Існує чотири основні компоненти теплового потоку в цій моделі: (1) тепло, створене короткохвильовим випромінюванням, поглиненим системою (Q_R), (2) надходження тепла через поглинання довгохвильового випромінювання (Q_L), (3) втрата тепла через довгохвильове випромінювання від системи (Q_b) і (4) отримання/втрата тепла конвекцією (Q_C). Таким чином, на кожному кроці часу

чистий тепловий потік у систему (Q_T) є сумою цих величин:

$$Q_T = Q_R + Q_L + Q_C - Q_b \text{ (Рівняння 1)}$$

Потім чистий тепловий потік можна використовувати для визначення зміни температури води в пляшках за один часовий крок:

$$dT = \frac{Q_T}{C_v \cdot M} dt \quad \text{Рівняння 2}$$

де dt — довжина використаного кроку в секундах. Слід зазначити, що в порівнянні з масою води, маса пляшки, а отже і теплоємність пляшки, є незначними.

11.4 Поглинання короткохвильового випромінювання.

Основною різницею між температурою води у пофарбованих і незафарбованих пляшках буде кількість поглинутого короткохвильового сонячного випромінювання (тобто довжини хвилі коротшої за 3000 нм). Кожен режим поглинатиме різну кількість сонячної енергії в залежності від площі поверхні, пофарбованої в чорний колір (рис. 11.3).

В ідеалі повністю пофарбована пляшка буде поглинати все доступне випромінювання, і, таким чином, тепловий потік у пляшку через сонячне випромінювання дорівнюватиме:

$$Q_R = R \cdot A_x \quad \text{(Рівняння 3)}$$

де A_x — площа поперечного перерізу пляшки, на якому поглинається пряме випромінювання. Частково це рівняння буде недооцінювати тепловий потік, оскільки воно не враховує розсіяне випромінювання, поглинене системою. Однак це також завищена оцінка, оскільки передбачається 100-відсоткова ефективність.

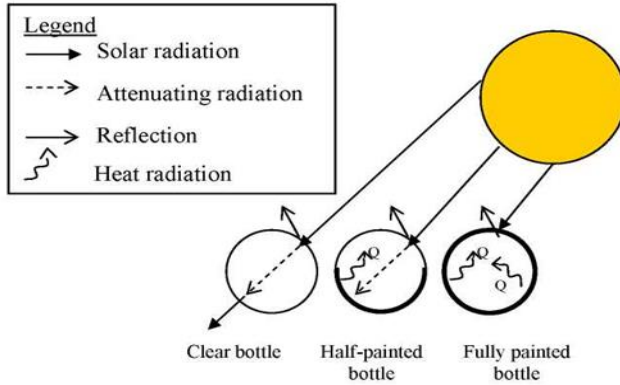


Рис. 11.3 Діаграма короткохвильового сонячного випромінювання, поглиненого різними режимами пляшки.

Для наполовину пофарбованої пляшки не все випромінювання поглинається, тому що частина випромінювання відбивається від нефарбованої поверхні. Отже, для наполовину пофарбованої пляшки кількість поглиненої сонячної радіації визначається:

$$Q_R = (1-\varepsilon) \cdot R \cdot A_x \text{ (Рівняння 4)}$$

де ε — відсоток загальної сонячної радіації, відбитої пляшкою.

Вода в прозорій пляшці також поглинає деяку кількість випромінювання, тому інтенсивність випромінювання слабшає з глибиною. Для прозорої пляшки також буде відбиття від прозорої поверхні. Таким чином, кількість радіації, поглиненої системою прозорих пляшок, розраховується за формулою:

$$Q_R = \eta \cdot (1-\varepsilon) \cdot R \cdot A_x \text{ (Рівняння 5)}$$

де η - відсоток ослаблення випромінювання.

11.5 Поглинання довгохвильового випромінювання

Крім короткохвильового випромінювання, на кількість тепла в системі також може впливати довгохвильове випромінювання. Кількість випромінювання, що проходить через матеріал, залежить від властивостей матеріалу. Усе випромінювання, яке проходить через пластик, поглинається водою.

Ця сума визначається:

$$Q_L = \alpha \cdot \sigma \cdot T_a^4 \cdot A_s \quad (\text{рівняння 6})$$

де α — відсоток довгохвильового випромінювання, яке пропускає пляшка, σ — постійна Stefan-Boltzman ($5,67E^{-8}$), T_a — температура навколишнього повітря, A_s — загальна площа поверхні пляшки, через яку проходить випромінювання.

Обсяг довгохвильового випромінювання, втраченого системою (часто називають зворотним випромінюванням), визначається за допомогою подібних розрахунків:

$$Q_b = \alpha \cdot \sigma \cdot T_s^4 \cdot A_s \quad (\text{рівняння 7})$$

де s — коефіцієнт випромінювання пляшки, а T_s — температура поверхні пляшки.

11.6 Конвекція.

Напрямок теплового потоку внаслідок конвекції залежить від теплового градієнта на стінці пляшки. Якщо температура повітря вище температури води в пляшці, напрямок буде всередину пляшки, але якщо повітря холодніше води, тепловий потік вийде з пляшки. Швидкість цього теплового потоку посилюється потоком вітру над пляшкою, що збільшує кількість повітря, яке контактує з пляшкою (рис. 11.4).

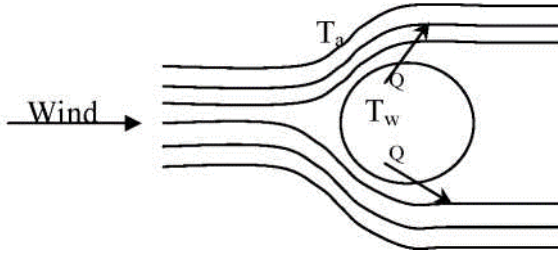


Рис. 11.4 Схема конвективного теплообміну з вітром

Для відкритої водної поверхні цей теплообмін буде регулюватися рівнянням для конвективних втрат тепла. Однак, оскільки пластикова пляшка діє як резистор теплового потоку, рівняння кондуктивної втрати тепла є більш застосовним

$$Q_{\text{cond}} = \frac{(T_s - T_w) \cdot k_p \cdot A}{x} \quad (\text{Рівняння 8})$$

де T_s — температура на зовнішній поверхні пляшки, T_w — температура води в пляшці, k_p — теплопровідність пластику, A_s — площа поверхні пляшки, x — товщина пластику. T_s можна знайти, прирівнявши кондуктивний тепловий потік через пляшку до конвективного теплового потоку через поверхню пляшки (рис. 11.5).

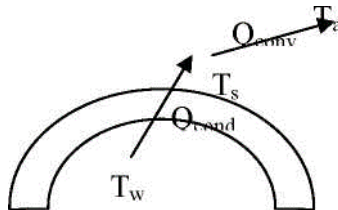


Рис. 11.5 Діаграма конвекції та провідності

$$Q_{\text{conv}} = h \cdot A \cdot (T_a - T_s) \quad (\text{Рівняння 9})$$

$$Q_{\text{cond}} = Q_{\text{conv}} \quad (\text{Рівняння 10})$$

$$h \cdot A \cdot (T_a - T_s) = \frac{(T_s - T_w) \cdot k_p \cdot A}{X} \quad (\text{Рівняння 11})$$

де $h = \text{Nu} \cdot k_a / D$, Nu — число Nusselt, D — діаметр пляшки. Тому

$$T_s = \frac{\{(\text{Nu} \cdot k_a / D) \cdot T_a\} + \{k_p \cdot T_w / X\}}{\{(k_p / X) + (\text{Nu} \cdot k_a / D)\}} \quad (\text{Рівняння 12})$$

Число Nusselt залежить від типу конвекції (вільна чи вимушена) і форми поверхні, над якою відбувається конвекція. Конвекція над кінцем пляшки буде відрізнятися від конвекції над циліндром. Тому для конвекції над торцем і конвекції над циліндром необхідно виконати різні розрахунки, а потім підсумувати, щоб знайти загальну конвекцію.

Експерименти для цього дослідження проводилися в січні, лютому та березні 2002 року. Січень був проведений у двох місцях на Гаїті: у сільській громаді Varasa та в більш міському центрі Dumau. Подальші дослідження проводилися протягом лютого та березня в Бостоні, штат Массачусетс, США.

Результати проведених досліджень полягають у наступному.

Температура води в пляшках

Температура води в пляшках для різних режимів і в різних місцях сильно відрізнялася через використовувані методи підвищення температури та місцеві погодні умови. Однак спостерігалися узгоджені тенденції з часом доби в

межах того самого режиму в тому самому місці протягом періодів експозиції різної тривалості. Таким чином, щоб забезпечити більш репрезентативний профіль середньої температури води в пляшках, дані всіх експозицій (5 годин, 1 день, 2 дні (день 1) і 2 дні (день 2) були об'єднані.

Barasa.

Температура води в пляшках ніколи не перевищувала порогу в 50°C, необхідного для значної термічної дезінфекції. Температури пляшок на обох рефлекторах істотно не відрізнялися (тобто стандартне відхилення було менше, ніж точність термометра) від їхніх аналогів без рефлектора. Таким чином, температурні профілі всіх трьох режимів (і дублікатів пляшок) були усереднені при створенні середньодобового температурного профілю.

Температурний профіль наполовину пофарбованих пляшок був дуже подібним до профілю повністю пофарбованих пляшок. Максимальна температура води в прозорій пляшці досягла близько 30°C, що не є суттєво вищим за температуру навколишнього повітря. Температура води в пляшках як у наполовину пофарбованих, так і в повністю пофарбованих пляшках досягала максимуму близько 38 °C, приблизно на 10 °C вище, ніж температура навколишнього повітря. Таким чином, шляхом фарбування пляшок було досягнуто підвищення температури на 8 °C - на 3 °C більше, ніж зазначено в літературі. Усі пляшки досягли максимальної температури приблизно на одну годину пізніше, ніж максимальна температура навколишнього повітря та радіація.

Dumay

Експерименти SODIS, проведені в Dumay, досягли набагато вищих температур, ніж ті, що проводилися в Barasa. Це можна пояснити набагато теплішими та спокійнішими погодними умовами, які спостерігаються в Dumay. Однак, оскільки в Dumay було проведено лише один

5-годинний експеримент, дані набагато менш репрезентативні, ніж ті, що були зібрані в Varasa. Як і в Varasa, температура води в пляшках на рефлекторі суттєво не відрізнялася від своїх аналогів, і тому ці дані були згруповані при створенні температурного профілю для кожного режиму.

На відміну від Varasa, у Dumay температури як пофарбованої, так і наполовину пофарбованої пляшки перевищували порогові температури, необхідні для пастеризації принаймні на одну годину. Пікова температура в прозорій пляшці становила 44,5 °C, що також є достатньо високим, щоб викликати синергетичний тепловий ефект. Пікова температура, досягнута в повністю пофарбованій пляшці, становила 55 °C, а в наполовину пофарбованій – 51°C. Таким чином, це збільшення приблизно на 10 °C для повністю пофарбованої пляшки та на 6 °C для наполовину пофарбованої пляшки. Цікаво, що пікова температура прозорої води в пляшках була нижчою, ніж температура навколишнього повітря (47 °C). Усі пікові температури води в пляшках були досягнуті приблизно на годину пізніше, ніж пікова температура навколишнього повітря.

Бостон.

Через північну широту та пору року температура в Бостоні була значно нижчою, ніж у Varasa чи Dumay. Крім того, температура контролювалася не так регулярно, як на інших ділянках, і тому профіль менш чіткий. Знову ж таки, не було значної різниці в температурі між пляшками на відбивачі та пляшками без, тому ці дані були об'єднані для створення більш репрезентативного профілю. Максимальна температура прозорих пляшок досягала 11°C. Як і в Varasa, пофарбовані та наполовину пофарбовані пляшки мали дуже схожі температурні профілі, і обидві досягали максимальної температури 14°C. Це на три градуси тепліше, ніж прозора пляшка, що не є суттєвою різницею з огляду на точність

обладнання.

11.7 Мікробна інактивація

На відміну від температури води в пляшках, рівні мікробної інактивації, які спостерігалися в кожному режимі, змінювалися більш залежно від кількості впливу, ніж від місця. Таким чином, дані з кількох циклів кожної тривалості експозиції в кожному місці були згруповані, щоб забезпечити більш репрезентативний набір даних. Рівень інактивації мікроорганізмів (N_k) розраховували шляхом віднімання кількості колоній, присутніх у зразку пляшки (N_s), від кількості у фоновому зразку (N_b), зібраному одночасно. Це число було поділено на фонове число та помножено на 100 для визначення відсотка інактивації (P_k).

$$N_k = N_b - N_s$$

$$P_k = (N_k / N_b) \times 100$$

Barasa

Рівень мікробної інактивації, що спостерігався в *Barasa*, змінювався не тільки залежно від використовуваного режиму впливу, але й від його тривалості. Через 5 годин експозиції спостерігалось 100-відсоткова інактивація *E. coli* в режимах прозорої пляшки на рефлекторах. Крім того, спостерігалось 96-відсоткова інактивація *E. coli* для прозорої пляшки без рефлектора. Значна знищення також спостерігалось для Total Coliforms у всіх режимах прозорих пляшок. Крім того, спостерігалось деяка інактивація Total Coliforms у наполовину пофарбованих пляшках. Однак виявилось, що в цих, а також у всіх повністю пофарбованих пляшках встановлено ріст кишкової палички, на що вказує негативний відсоток інактивації.

За 1 день експозиції спостерігалась приблизно 100-відсоткова інактивація *E. coli* у всіх прозорих і напівфарбованих пляшках (рис. 11.5). Для Total Coliforms

майже 100 % (приблизно 96 %) інактивації спостерігалось в прозорих пляшках, а значна - в наполовину пофарбованих пляшках. У повністю пофарбованих пляшках не спостерігалось значної загибелі, фактично ріст *E. coli* знову був очевидним.

Після 2-денної експозиції спостерігалась 100-відсоткова інактивація *E. coli* у всіх прозорих і напівпофарбованих пляшках. У всіх цих пляшках також спостерігалось знищення понад 80 % загальних коліформних бактерій. Встановлено значну інактивацію кишкової палички у повністю пофарбованих пляшках, хоча набагато менш значну, ніж для Total Coliforms.

Dumay

Рівні інактивації після 5-годинного впливу в Dumay була набагато вищими, ніж у Varasa. Для *E. coli* у всіх режимах спостерігалось більше ніж 90 % інактивації, досягаючи 100 % у всіх пляшках із рефлекторами та наполовину пофарбованих пляшках без рефлектора. Для Total Coliforms встановлено інактивацію понад 80 % в наполовину пофарбованій і повністю пофарбованій пляшці без рефлектора та наполовину пофарбованій пляшці з рефлекторами. Знищення загальних колі-форм також спостерігалось в прозорих і наполовину пофарбованих пляшках з рефлекторами. Одно- та дводенні випробування в Dumay не проводилися.

Бостон

У Бостоні спостерігалось 100-відсоткове знищення *E. coli* у всіх прозорих і напівпофарбованих пляшках після 5-годинної експозиції. У цих пляшках також спостерігалось знищення понад 80 % загальних колі-формних бактерій. Значне знищення було також очевидним для *E. coli* в повністю пофарбованих пляшках, але фактично виявилось зростання загальної кількості Coliforms, протилежне тому, що спостерігалось в Varasa.

Після 1-денної експозиції спостерігалось 100-відсоткове знищення кишкової палички в обох прозорих пляшках і понад 90-відсоткове знищення в наполовину пофарбованих пляшках. Для Total Coliforms відсоток знищення в прозорих пляшках становив 80 % і близько 75 % у напівфарбованих пляшках. Значне знищення *E. coli* також спостерігалось в повністю пофарбованих пляшках.

За 2 дні експозиції спостерігалось 100-відсоткове знищення *E. coli* як у прозорих, так і в напівпофарбованих пляшках. Крім того, у цих пляшках також спостерігалось знищення понад 95 відсотків загальних колі-формних бактерій. Спостерігалось значне знищення *E. coli* у повністю пофарбованих пляшках без рефлекторів, але ріст як *E. coli*, так і Total Coliforms був фактично очевидним у повністю пофарбованій пляшці.

11.8 Оцінка результатів.

Barasa

Умови, які спостерігалися в Барасі, були неоптимальними для застосування SODIS через прохолодні кліматичні умови, але була доступна велика кількість сонячного випромінювання. Жодна температура води в пляшках не досягла 50 °C, необхідної для термічної дезінфекції. Однак, сонячне випромінювання перевищувало необхідні 500 Вт/м² для ефективної мікробної інактивації. Це пояснює відмінності в рівнях інактивації в прозорих і наполовину пофарбованих пляшках порівняно з повністю пофарбованими пляшками, які не піддавалися УФ-випромінюванню.

Dumay

Умови в Дюме були ідеальними для застосування SODIS, тому що там не тільки було багато сонячного випромінювання, але й був теплий клімат. Як наполовину

пофарбовані, так і повністю пофарбовані пляшки перевищили порогову температуру 50°C протягом необхідного часу. Тому не дивно, що значне загибель спостерігалася в обох цих пляшках. Крім того, можна припустити, що кількість доступного сонячного випромінювання була високою, що також призвело до значного знищення в прозорій пляшці.

Бостон

Умови в Бостоні були неоптимальними для застосування SODIS через обмежене сонячне випромінювання та низькі температури. Однак тенденція до мікробної інактивації була подібна до тієї, що спостерігалася в Varasa. Значне знищення спостерігалася в прозорих і наполовину пофарбованих пляшках незалежно від часу впливу. Це означає, що сонячного випромінювання було достатньо для інактивації бактерій, тоді як у повністю пофарбованих пляшках значного знищення не було.

11.9 Модель температури води в пляшці

Модель температури води в пляшках, розроблена в рамках цього дослідження, була створена за допомогою електронної таблиці Microsoft Excel. Дані про середню температуру повітря та радіацію, зібрані в Varasa, використовувалися як кліматичні вхідні дані для моделі, тому результати порівнювалися з фактичною температурою пляшкової води, що спостерігалася в Varasa. Однак одноденний крок у часі, на якому проводилися вимірювання, виявився занадто великим для досягнення точних розрахунків за допомогою моделі, тому дані інтерполювали з кроком у 10 хвилин. Оскільки швидкість і напрямок вітру не контролювалися в Varasa, швидкість була оцінена приблизно в $3,8$ м/с за шкалою Бофорта. Передбачалося, що напрямок вітру був перпендикулярним

до пляшок, що, таким чином, переоцінило б кількість конвекції, що виникає.

Короткохвильовий коефіцієнт пропускання пластику був розрахований за результатами вимірювань, проведених у Barasa, шляхом розміщення кінця пластикової пляшки навколо піранометра. Таким чином, лічильник виміряв відсоток радіації, яка не була відбита або поглинена пляшкою. Пофарбований пластик був абсолютно непрозорим, але прозорий пропускав приблизно 90 відсотків випромінювання. Крім того, було проведено вимірювання для розрахунку відсотка ослаблення випромінювання через пляшку, що становить 80 % загального випромінювання (тобто лише 20 відсотків випромінювання проходило через повну пляшку води). Коефіцієнт довгохвильового випромінювання пластику не можна було розрахувати, оскільки не було способу виміряти це випромінювання. Теплопровідність пластику становить 0,2 Вт/мК.

Загалом, конвекція була обмежуючим терміном для теплопередачі в цій моделі.

Оскільки конвекція невелика, температура поверхні зростала так, що вона була дуже близькою до температури води в пляшці, отже обмежуючи швидкість провідності та створюючи ізоляційний ефект. Крім того, оскільки довгохвильові властивості пластику невідомі, модель запускалася як з цими компонентами, так і без них. Нехтування довгохвильовим випромінюванням створює кращу підгонку для моделі прозорої пляшки, але мало впливає на підгонку наполовину пофарбованих і повністю пофарбованих моделей пляшок.

Встановлено, що модель постійно завищувала температуру. Тому необхідні додаткові дослідження для оцінки фактичних властивостей пластику, щоб зробити модель більш точною.

У висновках авторка [1] зазначає наступне.

Для того, щоб тільки термічна інактивація була ефективною для інактивації мікроорганізмів у системі SODIS, температура води в пляшках повинна перевищувати 50°C принаймні на одну годину. Крім того, досягнення цієї температури також викликає синергічний ефект між УФ-променями та температурою. Було показано, що фарбування нижньої половини пляшок у чорний колір може підвищити температуру води на 5°C, залежно від доступної кількості радіації. Щоб перевірити цю техніку в неоптимальних умовах SODIS, пляшки в цьому дослідженні були пофарбовані наполовину в чорний колір, щоб УФ-інактивація бактерій також могла відбуватися всередині пляшки. Додаткові пляшки були повністю пофарбовані в надії поглинати більше радіації, ніж наполовину пофарбовані пляшки, і таким чином більше підвищувати температуру.

За субоптимальних умов не було значної різниці в кількості підвищення температури води в наполовину пофарбованих або повністю пофарбованих пляшках. Температура води в прозорих пляшках була такою ж, як і температура навколишнього повітря. У Varasa пікова різниця температур між прозорими та пофарбованими пляшками становила 8°C – більше, ніж очікувалося в літературі. Однак це досягло лише максимальної температури води в пляшках 38°C, що значно нижче порогових значень, згаданих вище. Однак у Dumaу, який має подібну кількість доступної сонячної радіації, була досягнута різниця температур майже в 10°C, а порогова температура в 50°C була перевищена в обох пофарбованих пляшках. Різниця в досягнутій піковій температурі в основному пояснюється різницею в погодних умовах, які були прохолоднішими та вітрянішими в Varasa, що спричинило нижчу температуру води в пляшках.

Для того, щоб оцінити, чи буде метод підвищення температури ефективним у конкретному регіоні, необхідно знати місцеві погодні умови (температура повітря, вітер, доступна сонячна радіація). Загалом, якщо температура навколишнього повітря не досягає 45°C, можна припустити, що температура пофарбованої пляшкової води не досягне 50°C. Крім того, оскільки різниця в температурі між наполовину пофарбованою та повністю пофарбованою пляшкою була незначною, пляшки повинні бути пофарбовані лише наполовину, щоб забезпечити синергійний ефект від УФ-променів.

Другим активним механізмом дезінфекції SODIS є зміни ДНК, викликані УФ-променями, що пригнічує правильну реплікацію клітин. Для надійної інактивації загальна інтенсивність сонячного світла повинна складати 555 Вт/м². Щоб збільшити інтенсивність сонячного світла в системі, був побудований рефлектор, який збирає сонячне світло з більшої площі та фокусує його на пляшках SODIS. Це не тільки підвищило інтенсивність ультрафіолетового випромінювання в системі, але також додатково підвищило температуру води в пляшках через збільшення поглинання випромінювання. Було використано два різних світловідбиваючих матеріалу: алюмінієвий лавсан і алюмінієва фольга. Алюмінієвий лавсан є міцним і має високу відбивну здатність, але алюмінієва фольга має подібні властивості, і також більш поширена в країнах, що розвиваються. Алюмінієвий лавсан збільшив видиму інтенсивність сонячного світла в середньому на 20 %. Проте рівні інактивації в пляшках з рефлекторами статистично не відрізнялася від таких без рефлектора, а також не було значної різниці в температурі води в пляшках.

Є багато причин, чому рефлектор міг не мати значного впливу на знищення мікробів. Перш за все, розміри рефлектора не були оптимізовані відповідно до

розміру пляшки, оскільки розмір пляшки, який буде використовуватися в різних місцях, не був відомий. Крім того, через легкість матеріалу він легко деформувався вітром, часто спричиняючи часткове затінення пляшок. Нарешті, кількість сонячного випромінювання могла бути достатньо великою, щоб 20-відсоткове збільшення (тобто 1100 Вт/м^2 проти 900 Вт/м^2) мало значний ефекту. Ці результати не узгоджуються з висновками Wegelin et al. [4], які спостерігали значне збільшення сонячної інтенсивності та температури води, що призвело до підвищення рівня інактивації. Однак ефективність відбиваючої підкладки може бути вищою, ніж у відбивачів, використаних у цьому дослідженні, що пояснює різницю в результатах. Крім того, це дослідження [4] було проведено з використанням лабораторної моделювання сонячного випромінювання, яке розподілялося більш рівномірно, ніж природне сонячне світло.

Потрібні подальші дослідження, щоб належним чином оцінити ефективне використання сонячних відбивачів/відбиваючої підкладки для пляшок. Можливо, такі методи покращення були б більш ефективними за меншого часу або меншої кількості сонячного випромінювання. У будь-якому випадку, рефлектори, здається, не перешкоджають інактивації мікробів, і за правильного використання їх можна використовувати без побоювань щодо негативного впливу на систему.

Література

1. Parsons J. Evaluating solar disinfection for point-of-use water treatment in non-tropical climates. Massachusetts Institute of Technology. 2002. 120 p.
2. Parrish J.A., Anderson R.R., Urbach F., Pitts D. 1978. UV-A. Plenum Press. New York, NY.

3. SANDEC. 2001. SODIS: Solar Water Disinfection. <http://www.sodis.ch>. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology. Dübendorf, Switzerland. Accessed November 11, 2001.
4. Wegelin M. et al. 1994. Solar Water Disinfection: Scope of the process and analysis of radiation experiments. *Journal of Water Science Research and Technology* 43(3): pp. 154-169.

РОЗДІЛ 12

ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ СОНЯЧНОЇ ДЕЗИНФЕКЦІЇ ВОДИ У ПОМІРНОМУ КЛІМАТІ

SODIS робить питну воду безпечнішою, оскільки інактивує патогенні бактерії. Бактерії, що викликають захворювання в організмі людини ($\sim 37^\circ\text{C}$), здебільшого є мезофільними, тобто вони можуть рости в діапазоні середніх температур $10\text{--}45^\circ\text{C}$ [1]. Таким чином, інактивація SODIS мезофільних бактерій, таких як колі-форми, прискорюється, коли сонячне нагрівання підвищує температуру очищеної води за межі цього діапазону вище 45°C [2, 3] або 50°C [4-6]. Це пояснюється тим, що коли температурний максимум бактерії перевищено, починається денатурація білків і зрештою пошкоджуються інші важливі клітинні структури, що може призвести до загибелі клітини [1]. Wegelin et al. (1994) [4] помітили, що якщо температура води залишається вище 50°C під час інактивації SODIS колі-форм, доза ультрафіолетового випромінювання для такого ж ступеня дезінфекції, стає втричі нижчою порівняно з SODIS при температурах від 20 до 40°C . Ці автори також показали, що на ентерококи не впливала температура води нижче 55°C . Необхідна доза ультрафіолетового випромінювання для певного рівня дезінфекції була зменшена вдвічі порівняно з нижчими температурами в їх дослідженні. Подібним чином Vivar et al. [3] виявили, що кінетика дезінфекції SODIS ентерококів і *E. coli* не змінювалася, коли температура води залишалася між 15°C і 40°C . Вони також відзначили, що температури від 40°C до 45°C , близькі до оптимуму цих бактерій, можуть фактично перешкоджати ефективності SODIS, тобто мають антагоністичну дію. Giannakis та ін. [7] так само виявили, що змодельований SODIS *E. coli* сповільнюється, коли

температура піднімається від 20 °C до 40 °C, причому інактивація є найменш ефективною при 40 °C серед досліджуваних температур (20–60 °C). Цей причинно-наслідковий зв'язок, ймовірно, пов'язаний зі швидкістю метаболізму бактерій і, отже, відновленням пошкоджень бактеріями від УФ-випромінювання (фоторепарація), яка є найшвидшою за оптимальних температур [7].

Цілком імовірно, що температури, нижчі або близькі до мінімумів, що сприяють росту бактерій, можуть так само спричинити синергетичний дезінфікуючий ефект разом із радіацією. Відомо, що комбінований вплив холодних температур (< 15 °C) і радіації на пошкодження мікроорганізмів широко не вивчався. Rincón і Pulgarin [8] зауважили, що сприйнятливість *E. coli* до фотокаталітичної обробки зростала в зимових умовах (вода 6–10 °C). García-Fernández et al. [9] та Vivar et al. [10] додатково вивчали SODIS при температурі води ~15 °C. Крім того, у модельних експериментах SODIS із видами *Pseudomonas*, *Aeromonas* і *Enterobacter*, посилених перекисом водню, кращі результати отримані у фінських умовах холодної води та низької інтенсивності радіації (5–7 °C, 13 Вт/м²) порівняно з іспанськими умовами (31–32 °C, 44 Вт/м²) [11]. Однак, ефекти простого SODIS у воді з температурою нижче 15 °C не були ретельно вивчені. Якщо SODIS виявиться ефективним і відносно швидким у прохолодному кліматі, це зробить метод потенційно доступним для мільйонів нових домогосподарств з низьким рівнем доходу в кліматичних зонах з холодним або помірним сезоном. Потенційні місця для застосування SODIS можна знайти, наприклад, у регіоні Гімалаїв і в більш прохолодних частинах Південної Америки. В даний час SODIS вважається неефективним у помірному, субполярному та полярному кліматі. Наприклад, Moreno-SanSegundo et al. [12] оцінюють, що застосування SODIS є сумнівним у регіонах із відносно низькими

температурами та низьким УФ-випромінюванням. Borde et al. [13] також стверджують, що SODIS, особливо у більшій ємності на кілька літрів, є перспективним недорогим рішенням для очищення питної води в умовах низького доходу та стихійних лих, але вони вказують холодну погоду як одну з можливих проблем для його ефективності.

Деякі пов'язані звіти також підтверджують потенціал ПЕ (поліетиленового) мішка SODIS як простого в розповсюдженні, недорогого, короткострокового рішення для очищення питної води в ситуаціях катастроф і стихій [14, 15]. Поліетиленові пакети також краще піддаються дезінфекції, ніж звичайні ПЕТ (поліетилентерефталатні) пляшки [15, 16]. Нарешті, ПЕ-мішки були визнані безпечними для SODIS через низьку хімічну реакційну здатність матеріалу. Наприклад, після дванадцяти тижнів щоденного використання SODIS у поліетиленових пакетах Danwittayakul et al. [17] виявили, що рівні вилуговування органічних сполук значно нижчі за офіційні межі безпеки.

Метою дослідження [18] було дослідити ефективність SODIS у прохолодному кліматі. Хоча потенційні сфери домашнього застосування знаходяться в країнах з низьким рівнем доходу, автори вирішили перевірити ефективність SODIS у холодному вологому континентальному (помірному) кліматі південної Фінляндії. Під час експериментів цього дослідження джерельна вода, забруднена «дикими» фекальними бактеріями, піддавалася впливу природного сонячного світла в поліетиленових пакетах при різних природних температурах. Згодом було вивчено можливе виживання та відновлення бактерій, які зазнали впливу SODIS. Ряд експериментів із таким же експериментальним дизайном також проводився в середземноморському (субтропічному) кліматі Іспанії. Ці експерименти були проведені, щоб мати можливість порівняти доцільність застосування SODIS у холодному

кліматі та в умовах, у яких він зазвичай застосовується, шляхом порівняння часу та дози, необхідних для дезінфекції. Також було досліджено вплив температури води на дезінфекцію за відсутності сонячної радіації, тобто у темряві (темнові тести). Крім того, були оцінені витрати на використання поліетиленового мішка SODIS при очищенні води в побутових умовах.

Тестовою водою, яка використовувалася в усіх експериментах, була куплена в магазині питна вода, інокульована міськими стічними водами відповідно до рекомендацій ВООЗ з оцінки очищення води в домашніх умовах. Стічні води, як джерело диких фекальних бактерій, були отримані з очисних споруд Віїкінмякі або Пуерто-Реаль у Фінляндії та Іспанії відповідно. «Дикі» місцеві бактерії були обрані для проведення експериментів SODIS у більш реалістичних умовах. Щоб отримати тестову воду для експериментів SODIS, суміш питної води та відфільтрованої (25 мкм) стічної води (0,1–1% об'єм/об'єм) готували таким чином, щоб початкові концентрації загальних коліформ і ентерококів становили приблизно 10^5 КУО в 100 мл готової проби.

Експерименти у вологому континентальному (помірному) кліматі проводилися в Університеті Аалто (Отаніємі, південна Фінляндія) протягом березня – квітня 2019 р. та березні 2021 р. Експерименти у середземноморському (субтропічному) кліматі проводилися в університеті Кадіс (Пуерто-Реал), південна Іспанія у квітні 2019 року.

ПЕТ-пляшки є найбільш часто використовуваними посудинами для SODIS [14]. Однак для всіх експериментів цього дослідження були обрані комерційні поліетиленові пакети (ємністю 1 л, товщиною пластикової стінки 0,05 мм), оскільки вони також використовуються в побутових SODIS. Цей вибір був зумовлений високим коефіцієнтом

пропускання UVB-випромінювання на відміну від ПЕТ-пляшок із низьким коефіцієнтом пропускання UVB-променів.

У всіх експериментах SODIS заповнені водою поліетиленові пакети розміщували рядами під прямим сонячним світлом. Загальна тривалість цих експериментів становила 6 годин у Фінляндії та 4 години в Іспанії. Під час кожного відбору зразків один поліетиленовий мішок знімався з сонячного світла для культивування бактерій і реєструвалися температура повітря, температура води та інтенсивність радіації. Температуру повітря вимірювали термометром, покладеним біля мішків. Для вимірювання температури води використовувався термометр, поміщений у наповнений водою поліетиленовий пакет, ідентичний зразкам. Об'єм тестової води в кожному поліетиленовому мішку становив 500 мл, що забезпечувало до $16 \text{ мм} \pm 2 \text{ мм}$ товщини шару води в мішках у положенні лежачи під час експериментів.

Експерименти SODIS проводилися на двох різних дахах. Матеріалами покрівлі були невідбиваюча композиційна черепиця (Фінляндія) та кам'яна галька (Іспанія). Можливі відмінності теплопередачі матеріалів покрівлі були враховані шляхом відстеження температури води. Сніг був видалений із зони експерименту перед експериментом у березні 2021 року, проведеним у Фінляндії, щоб він не змінив теплообмін і відбивні властивості даху.

Інтенсивність сонячного випромінювання вимірювалася радіометром General Tools (UV513AB) у Фінляндії та додатково вимірювачем Kipp & Zonen Meteor Irradiance (CUV 5) в Іспанії. Спектральний діапазон в обох становив 280–400 нм. Коригуючий коефіцієнт, розрахований на основі різниць вимірювань між радіометрами, застосовувався до вимірювань радіометра

General Tools. Доза сонячного випромінювання була розрахована на основі формули (1), представлені Gutierrez-Alfaro et al. [15]:

$$Q_{UV} = Q_{UV-1} + UV_n \cdot (t_n - t_{n-1}) \quad (1)$$

$$Q_{UV} = Q_{UV-1} + UV_n \cdot t_n - t_{n-1},$$

де Q_{UV} — кумулятивна доза в точці відбору n , Q_{UV-1} — кумулятивна доза в точці відбору $n - 1$, UV_n — інтенсивність УФ-випромінювання у точці відбору проб n , t_n — час у годинах у точці відбору проб n , а t_{n-1} — час у годинах у точці відбору проб $n-1$.

Бактерії з пакетів із зразками з кожного моменту часу культивували за допомогою методу мембранної фільтрації в чотирьох повторях. Крім того, один пакет, який піддавався впливу сонячного світла протягом усього експерименту, зберігався за відсутності світла при кімнатній температурі ($20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом 24 годин після кожного експерименту. Мембранну фільтрацію згодом використовували для реєстрації можливої реактивації бактерій після SODIS.

Відсоток реактивації розраховували за формулою (2), представленою Lindenauer and Darby [19]:

$$\text{reactivation}\% = 100\% \cdot \frac{N_t - N}{N_0 - N} \quad (2)$$

де реактивація $\%$ = $100\% \cdot N_t - N / N_0 - N$, де N_t є концентрацією бактерій після 24-годинного часу реактивації (КУО/100 мл), N — концентрація в кінці експерименту (КУО/100 мл), а N_0 — початкова концентрація перед експериментом (КУО/100 мл).

12.1 Контрольні досліді за відсутності сонячного випромінювання

Щоб вивчити єдиний вплив температури води на ентерококи та загальну кількість колі-форм, тестову воду,

ідентичну тій, що використовувалася в експериментах SODIS, піддавали впливу різних температур без впливу сонячного світла протягом тих самих або трохи довших періодів часу порівняно з експериментами SODIS. Спочатку питну воду попередньо нагрівали або охолоджували до 0 °С, 10 °С, 20 °С або 43 °С у поліетиленових пакетах у термостатах при цих температурах або в холодильнику при 4 °С. Температуру вимірювали на початку перед додаванням стічної води та в кожен момент часу відбору за допомогою термометра в поліетиленовому пакеті, ідентичному мішкам для зразків. На початку експериментів стічні води додавали в попередньо нагріті/охолоджені пакети з питною водою до досягнення концентрації 1%, а зразки в пакетах ретельно перемішували. Згодом пакети негайно повертали в термостат або холодильник із заданою температурою. Пакет із зразком при 0 °С зберігали на льоду в холодильнику, а пакет із зразком при 20 °С зберігали при кімнатній температурі (20 °С ± 1 °С). Культивування бактерій проводили ідентично дослідом SODIS.

Метод мембранної фільтрації використовувався для аналізу зразків усіх експериментів. Зразки висівали в чотирьох повторах, за винятком того, що зразки, у яких межа виявлення була близькою, і зразки з темних тестів висівали у двох повторах. Кількісне визначення колоній проводили після інкубації протягом 24 годин (загальна кількість колі-форм) або 48 годин (ентерококи) при 37 °С. Бактеріальні колонії підраховували відповідно до інструкцій щодо підрахунку колоній відповідних виробників середовищ.

Результати SODIS і темного тесту представлені у вигляді логарифмічної зміни концентрації ($\log [N/N_0]$) як функція часу (хв) та/або дози (Вт·год/м²). Початкова концентрація бактерій позначена N_0 , а концентрація в момент часу t позначена N . Результати були підігнані до

лінійних моделей виживання мікробів за допомогою програмного забезпечення GInaFiT, розробленого Geeraerd et al. [20]. Використання лише лінійних моделей було вибрано, щоб уникнути надмірної підгонки даних до більш складних моделей і мати можливість порівнювати криві дезінфекції між собою.

Три найкращі лінійні моделі (3-5), доступні в програмному забезпеченні, були логарифмічно-лінійні + плече, логарифмічно-лінійні + хвіст і логарифмічно-лінійні + плече та хвіст. З цих варіантів для кожної кривої інактивації була обрана модель з найменшим RMSE і найвищим значенням R^2 . Крім того, дози, необхідні для 2-log і 4-log інактивації, а також час для досягнення 4-log інактивації були розраховані за допомогою програмного забезпечення GInaFiT.

$$N_d = N_0 \cdot e^{(-k_{max} \cdot Q_{UV})} \cdot \frac{e^{(k_{max} \cdot SL)}}{1 + (e^{(k_{max} \cdot SL)} - 1) \cdot e^{(k_{max} \cdot Q_{UV})}} \quad (3)$$

$$N_d = (N_0 - TL) \cdot e^{(-k_{max} \cdot Q_{UV})} + TL \quad (4)$$

$$N_d = (N_0 - TL) \cdot e^{(-k_{max} \cdot Q_{UV})} \cdot \frac{e^{(k_{max} \cdot SL)}}{1 + (e^{(k_{max} \cdot SL)} - 1) \cdot e^{(k_{max} \cdot Q_{UV})}} + TL \quad (5)$$

12.2 Умови проведення дослідів SODIS та склад питної води

Протягом експериментів погода була переважно сонячною. Жодного замерзання пакетів для зразків не спостерігалось.

Питна вода (99% об./об. у тестовій воді), яка використовувалася в Іспанії, була дещо жорсткішою, ніж вода, яка використовувалася у Фінляндії. Недавня стаття Rommozzi et al. [21] описує, як на SODIS впливають різні іони в їх типових концентраціях для природних вод, таких як озера та річки. Вони повідомляють, що серед іонів,

знайдених у тестовій воді в даному дослідженні, NO_3^- (≥ 30 мг/л), NO_2^- ($\geq 0,1$ мг/л) та Cl^- (≥ 10 мг/л) можуть підвищувати SODIS *E. coli* у відповідних концентраціях, тоді як SO_4^{2-} не мав ефекту навіть при найвищій дослідженій концентрації (500 мг/л). Отже, у цих експериментах питна вода, яка використовувалася в Іспанії, могла незначно прискорити SODIS порівняно з водою, яка використовувалася у Фінляндії. Це пов'язано з тим, що іспанська питна вода мала вищі концентрації NO_2^- і Cl^- , ніж відповідні значення, встановлені Rommozzi et al. [21]

12.3 Ефективність SODIS у вологих континентальних і середземноморських кліматичних зонах

На рис. 12.1 показано всі результати експериментів SODIS, проведених у вологому континентальному (Фінляндія, Еспоо) та середземноморському (Іспанія, Кадіс) кліматах. Ці експерименти проводилися в локальних експериментальних умовах, які є природними в обох місцях, включаючи місцеву температуру, сонячне опромінення, а також фізичні, хімічні та мікробіологічні характеристики води. Таким чином, результати, отримані в кожному місці, не можна прямо порівняти один з одним. Однак вони свідчать про доцільність застосування SODIS в обох місцях, оскільки експерименти проводилися в реальних умовах.

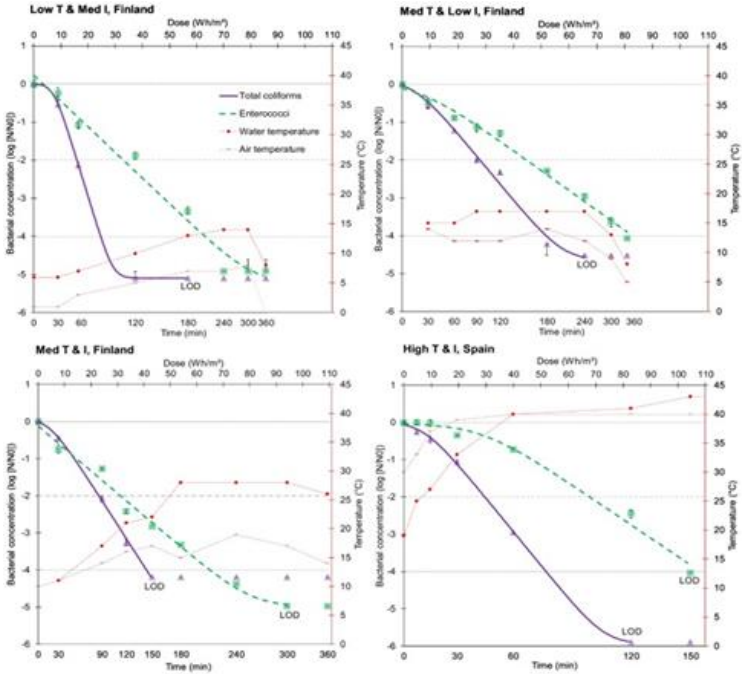


Рис. 12.1 Інактивація колі-форм і ентерококів в експериментах SODIS, проведених у двох різних кліматичних зонах при різних температурах води та інтенсивності сонячного випромінювання. I = інтенсивність, T = температура, $M_{ед}$ = середовище, LOD = межа виявлення. Смуги похибок представляють діапазон включених вимірювань концентрації бактерій, тобто максимуми та мінімуми. Експериментальні дані представлені символами: ■ - ентерококи, ▲ - загальні колі-форми. Дані, підігнані до кінетичних моделей, представлені лініями. Усі графіки масштабуються на основі дози ультрафіолетового випромінювання (верхні горизонтальні осі), тому часовий масштаб є нелінійним на нижніх горизонтальних осях.

Межа виявлення (LOD) <1 КУО/100 мл була

досягнута в усіх експериментах для колі-форм і в половині експериментів для ентерококів. Інактивація 4-log обох бактерій була досягнута в усіх експериментах. Це означає, що SODIS як побутовий метод очищення води мав високий захисний ефект проти загальних колі-форм і ентерококів у всіх умовах експерименту.

12.3.1 Повна інактивація колі-форм за допомогою SODIS

Результати загальної інактивації колі-форм SODIS, отриманої у Фінляндії та Іспанії за різних природних температур води та інтенсивності сонячного випромінювання, представлені на рис. 12.2. Усі результати загальної інактивації колі-форм SODIS, отриманої у Фінляндії та Іспанії за різних природних температур води та інтенсивності сонячного випромінювання, найкраще підходять для моделі з плечем. Це може вказувати на те, що популяції виявляють певний рівень резистентності до низьких доз, отриманих на початку експериментів. Хвости на кривих вказують на присутність в експериментах деяких більш стійких до ультрафіолету субпопуляцій.

Ефективність загальної інактивації колі-форм за допомогою SODIS була явно найвищою ($k_{\max} = 0,53 \text{ м}^2/\text{Вт}\cdot\text{год}$) в експерименті із середньою температурою води $8 \text{ }^\circ\text{C}$ і середньою інтенсивністю $19 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Хоча експериментальні результати, отримані у Фінляндії та Іспанії, нелегко порівняти, можна помітити, що експеримент High T & I ($k_{\max} = 0,21 \text{ м}^2/\text{Вт}\cdot\text{год}$, середня температура води $38 \text{ }^\circ\text{C}$, середня інтенсивність $42 \text{ Вт}/\text{м}^2$), проведений в Іспанії, показує набагато нижчу ефективність загальної інактивації колі-форм щодо необхідної дози.

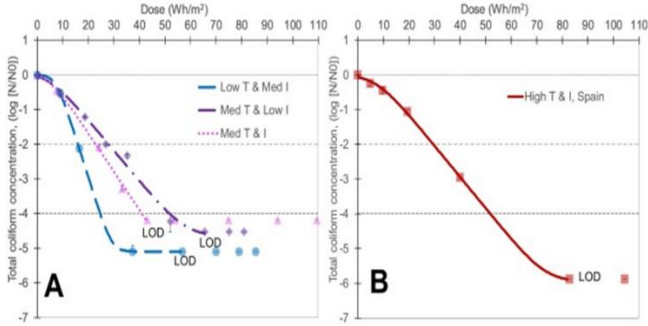


Рис. 2. Загальна дезінфекція колі-форм при різних температурах води та інтенсивності сонячного випромінювання в двох кліматичних зонах: Фінляндія (2а, ліворуч) та Іспанія (2b, праворуч). I = інтенсивність, T = температура, Med = середовище, LOD = межа виявлення. Смуги похибок представляють діапазон включених вимірювань, тобто максимумами та мінімумами. Експериментальні дані позначаються символами: ● - Низький T & Середній I, ◆ - Середній T & Low I, ▲ - Середній T & I, ■ - Високий T & I. Дані, підігнані до кінетичних моделей, представлені лініями.

Майже ідентична низька ефективність дезінфекції ($k_{\max} = 0,20 \text{ м}^2/\text{Вт}\cdot\text{год}$) також була отримана в експерименті Med T & Low I (середня температура води $17 \text{ }^\circ\text{C}$, середня інтенсивність $16 \text{ Вт}/\text{м}^2$). 4-log інактивація в експерименті Low T & Med I, проведеному у Фінляндії, була досягнута за допомогою дози ($25 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$), що становить менше половини дози ($53 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$), необхідної для експерименту High T & I, проведеного в Іспанії. На основі результатів Gutiérrez-Alfaro et al. [22], необхідна доза SODIS для 4-log зниження *E. coli* у питній воді становить $\sim 35 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ у поліетиленових пакетах (температура води $18\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$, інтенсивність $20\text{--}35 \text{ Вт}/\text{м}^2$). Про експерименти із іншими

колі-формами, окрім *E. coli*, при використанні поліетиленового пакету SODIS, не повідомлялося.

Ключовим параметром, який слід брати до уваги при оцінці ефективності SODIS, є експериментальний час, необхідний для досягнення 4-log дезінфекції. Експериментальний час слід розглянути особливо при розгляді випробувань SODIS, проведених у Фінляндії та Іспанії, оскільки джерело стічної води та експериментальні умови (інтенсивність сонячного світла, температура води та повітря) істотно відрізнялися. Цікаво, що час, необхідний для 4-log дезінфекції, дуже схожий в експериментах Low T & Med I (1 год 27 хв) і High T & I (1 год 24 хв). Це дивно, оскільки середня інтенсивність експерименту High T & I (42 Вт/м², Іспанія) була набагато вищою на відміну від експерименту Low T & Med I (19 Вт/м², Фінляндія). Крім того, ці два експерименти значно швидше досягають 4-log загальної дезінфекції від колі-форм порівняно з двома іншими експериментами із середніми температурами та низькою та середньою інтенсивністю.

Як зазначалося раніше, приблизні мінімальна, оптимальна та максимальна температури при інактивації *E. coli* та інших фекальних колі-форм становлять 8 °С, 39 °С та 48 °С відповідно [1]. Таким чином, температура води в експерименті High T & I (максимальна 41 °С, середнє значення 38 °С) дуже близька до оптимуму фекальних колі-форм. Це може пояснити, чому значення k_{\max} загальної інактивації кишкової палички в експерименті High T & I є відносно низьким, а інактивація 2-log і 4-log вимагає найвищих доз з усіх експериментів. Подібним чином Vivar et al. [3] виявили, що SODIS (середня інтенсивність 45 Вт/м²) *E. coli* у відфільтрованих стічних водах сповільнилися, коли температури експерименту залишалися між 40 °С і 45 °С. Giannakis та ін. [7] також повідомили про подібні результати під час вивчення впливу температур від

20 °C до 60 °C на SODIS (сумарна сонячна інтенсивність 800 Вт/м² і 1200 Вт/м²) *E. coli* у синтетичних вторинних стоках: дезінфекція була найслабша при 40 °C. Природно, порівняно з даною тестовою водою, вміст поживних речовин значно відрізнявся в синтетичних матрицях стічних вод, які використовували Giannakis et al. [7] та Vivar et al. [3]. Таким чином, підвищення росту може пояснити деякі антагоністичні ефекти в їхніх експериментах, оскільки температура залишалася близькою до оптимальної для коліформ.

Загалом швидкість інактивації дещо зросла, коли температура в експериментах знизилася (за винятком експерименту Med T & Low I), але дози також були різними в кожному експерименті. Тому однозначно виділити вплив температури води на досліди важко. Villar-Navarro et al. [11] нещодавно отримали подібні результати при вивченні посиленої перекисом водню SODIS-інактивації видів *Pseudomonas*, *Aeromonas* і *Enterobacter* змодельованих водних потоків у фінських (5–7 °C, 13 Вт/м²) та іспанських (31–32 °C, 44 Вт/м²) умовах. Вони помітили, що у Фінляндії 4-log дезінфекція була досягнута з нижчою дозою сонячного випромінювання 25 Вт·год/м² (32 Вт·год/м² в Іспанії), а значення k_{\max} було майже вдвічі меншим порівняно з тим, що спостерігалось в умовах Іспанії. Ті ж дослідники також помітили подібну тенденцію з тестами UVA та фотокаталізу, посиленого перекисом водню, а також простими тестами фотокаталізу: дезінфекція була досягнута меншою дозою при 6 °C порівняно з 22 °C.

Нижчі необхідні дози в холодних експериментах, проведених у Фінляндії, могли бути спричинені уповільненням метаболізму, спричиненим холодом, через посилення мембрани [1] і зниження виробництва білків для метаболізму [23]. Обидва ці механізми можуть уповільнити фоторепарацію клітин при низьких температурах.

Найкращу продуктивність експерименту Low T & Med I можна пояснити тим фактом, що це єдиний експеримент із температурою, переважно нижчою від кардинального температурного мінімуму кишкових колі-форм, і, отже, процеси фоторепарації могли бути близькими до нормальних. Можна стверджувати, що експеримент Med T & Low I забезпечив найменш ефективні умови для SODIS з точки зору часу, оскільки інтенсивність була низькою, а температура води недостатньо високою або низькою, щоб перешкоджати функціонуванню бактерій.

12.3.2 Інактивація ентерококів методом SODIS

На рис. 12.3a-b представлені зведені результати інактивації ентерококів за допомогою SODIS, виконаної у Фінляндії та Іспанії при різних температурах води та інтенсивності сонячної радіації.

Загалом SODIS був менш ефективним в інактивації ентерококів порівняно з більш чутливими до ультрафіолетового випромінювання загальними колі-формами за всіх досліджуваних температур, як у вологих континентальних, так і в середземноморських кліматичних зонах (рис. 12.2a-b і 12.3a-b), що узгоджується з іншими дослідженнями [4, 22, 24]. Ця відмінність між дезінфікуючими дозами ультрафіолетового опромінення, ймовірно, пов'язана з тим, що грампозитивні бактерії, такі як ентерококи, мають товстішу та міцнішу клітинну стінку порівняно з грамнегативними бактеріями, такими як кишкова паличка [8, 25, 26].

Більша довжина плеча кривої ентерококів в експерименті High T & I порівняно з колі-формами в тому самому експерименті є одним із інших факторів, які вказують на те, що ентерококи більш стійкі до УФ-променів порівняно з загальними колі-формами. Подібно до

загальних колі-форм, найнижчу дозу, необхідну для 4-log дезінфекції ($60 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$), було отримано в експерименті Low T & Med I (Фінляндія, середня температура води $11 \text{ }^\circ\text{C}$, середня інтенсивність $18 \text{ Вт}/\text{м}^2$), тоді як відповідна набагато вища, найбільша доза ($108 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$) була потрібна в експерименті High T & I (Іспанія, середня температура води $39 \text{ }^\circ\text{C}$, середня інтенсивність $42 \text{ Вт}/\text{м}^2$).

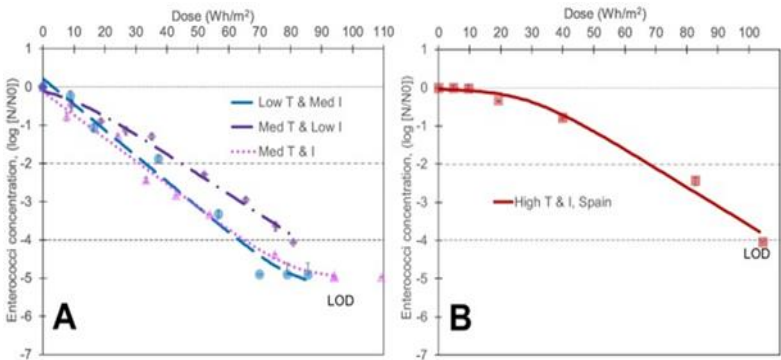


Рис. 12.3. Дезінфекція ентерококів при різних температурах води та інтенсивності сонячного випромінювання в двох кліматичних зонах: Фінляндії (3а, ліворуч) та Іспанії (3б, праворуч). I = інтенсивність, T = температура, Med = середовище, LOD = межа виявлення. Смуги похибок представляють діапазон включених вимірювань, тобто максимуми та мінімуми. Експериментальні дані позначаються символами: ● - Низький T & Середній I, ◆ - Середній T & Low I, ▲ - Середній T & I, ■ - Високий T & I. Дані, підігнані до кінетичних моделей, представлені лініями.

Тут слід зазначити, що час досягнення 4-log інактивації був найкоротшим (2 години 40 хвилин) в експерименті High T & I, проведеному в Іспанії, який мав явно найвищу середню інтенсивність УФ. Однак 4-

логарифмічна дезінфекція в експерименті Low T & Med I була лише на 38 хвилин повільнішою, що додатково вказує на високу ефективність SODIS навіть у холодних умовах.

Gutiérrez-Alfaro et al. [15] та Figueredo-Fernández et al. [26] повідомили, що для 2-log інактивації ентерококів за допомогою SODIS у поліетиленових пакетах потрібна доза приблизно $90 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$. Відповідні температури води та сонячна інтенсивність у цих дослідженнях, також проведених у Кадісі (Іспанія), становили $18\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$ і $20\text{--}35 \text{ Вт}/\text{м}^2$ (15) і $41 \text{ }^\circ\text{C}$ і $30\text{--}50 \text{ Вт}/\text{м}^2$ [26]. Подібно до даного дослідження [18], у вищезазначених роботах використовувалися бідні на поживні речовини водні матриці (бутильована питна вода, колодязна вода, водопровідна вода), які були засіяні стічними водами. У даному дослідженні [18] найбільш подібна доза, необхідна для 2-log інактивації ентерококів ($68 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$), була отримана в експерименті High T & I (Іспанія). Це трохи нижче порівняно з раніше згаданими дослідженнями, але воно попадає в стандартне відхилення, отримане з трьох експериментів у Figueredo-Fernández et al. [26]. І навпаки, відповідні 2-log інактивуючі дози інших даних експериментів, усі з яких проводилися у Фінляндії, становили лише третину або половину від того, що спостерігали Gutiérrez-Alfaro et al. [15] і Figueredo-Fernández et al. [26]. Відповідні мінімальна, оптимальна та максимальна температури ентерококів, розраховані за допомогою моделі Rosso, складають приблизно $7 \text{ }^\circ\text{C}$, $43 \text{ }^\circ\text{C}$ та $48 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно [27]. Ці температури можуть пояснити, чому найвищі дози для 2-log і 4-log інактивації ентерококів були отримані в експерименті з найвищою температурою води (середня температура $39 \text{ }^\circ\text{C}$), тобто в експерименті High T & I (Іспанія). Імовірно, такий результат пов'язаний з тим, що ентерококи досягають високої швидкості метаболізму, захищаючи їх від УФ-пошкодження при

температурі води експерименту, оскільки вона дуже близька до їхнього температурного оптимуму. Нижчі дози, необхідні для 4-log дезінфекції ($60 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$, $68 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ і $83 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$), були отримані в усіх експериментах, проведених у Фінляндії. Причина, по якій експеримент Med T & Low I показав найгірші результати серед експериментів SODIS, проведених у Фінляндії як щодо необхідної дози, так і часу, ймовірно, пов'язана з тим, що він мав найнижчу середню інтенсивність із трьох ($12 \text{ Вт}/\text{м}^2$). Інтенсивність експерименту Low T & Med I не набагато вища ($18 \text{ Вт}/\text{м}^2$), але його температура нижча або дуже близька до кардинального мінімуму ($< 7 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом більшої частини експерименту. Вірогідно, як і у випадку загальної кількості колі-форм, низька температура, близька до температурного мінімуму ентерококів, повинна була настільки уповільнити їхній метаболізм, щоб зробити їх менш здатними протистояти УФ-пошкодженню в цьому експерименті.

Деякі характеристики можуть додатково пояснити відмінності у виживаності ентерококів у різних експериментах SODIS. По-перше, деякі дослідники вказують на те, що оптимальна температура для росту бактерій не завжди може бути оптимальною для їхнього виживання [28]. Lessard і Sieburth [29], наприклад, помітили, що кишкова паличка та ентерококи в суміші стічних вод і морської води в дифузійних камерах з оргскла, розміщених на відкритому повітрі з лютого по серпень ($0\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$), найкраще виживали при низьких температурах. Крім того, згідно з деякими дослідженнями, холодостійкість розвивається у ентерококів, якщо вони інкубуються при низьких плюсових температурах ($8\text{--}16 \text{ }^\circ\text{C}$), і ця толерантність збільшується, якщо тривалість цього інкубаційного періоду подовжується [30].

12.3.3 Реактивація бактерій після експериментів SODIS

Величина та швидкість реактивації бактерій після SODIS визначає, як довго можна зберігати очищену воду, перш ніж вона знову стане непридатною для пиття. Реактивація через 24 години після всіх експериментів SODIS у нашому дослідженні залишалася на дуже низькому значенні - 0,3%. Не дивно, що найнижча реактивація загальних колі-форм і ентерококів відбулася в експериментах з найвищими отриманими загальними дозами. Після експериментів SODIS високої High T & I (загальна доза 165 Вт·год/м²), середньої Med T & I (загальна доза 109 Вт·год/м²) і низької Low T & Med I (загальна доза 86 Вт·год/м²) інтенсивності, спостерігалось 0,001%, 0% і 0% реактивації відповідно. Ці дози, очевидно, були достатніми, щоб незворотно пошкодити бактеріальні структури, які неможливо відновити, і дуже мало бактерій, які можна культивувати, вижили. І навпаки, межа виявлення ентерококів не була досягнута в експерименті Med T & Low I (загальна доза 81 Вт·год/м²). Таким чином, певна реактивація ентерококів, ймовірно, відбулася в тесті на реактивацію. Вірогідно, що низька інтенсивність і нешкідлива температура води в експерименті додатково дозволили спостерігати незначну фоторепарацію ентерококів і загальних колі-форм.

Levchuk et al. [31] повідомили про значно вищу (< 5%) реактивацію загальної кількості колі-форм і ентерококів після подібної дози SODIS (76 Вт·год/м²) порівняно з експериментами Low T & Med I і Med T & Low I. Як і в цьому дослідженні, вони використовували бутильовану питну воду, інокульовану стічними водами, як водну матрицю, і їхні експерименти також проводилися в Кадісі. У цьому дослідженні реактивація загальних колі-форм

відбулася в експерименті Med T & Low I (81 Вт·год/м²), але не в експерименті Low T & Med I з дуже подібною дозою (86 Вт·год/м²). Вірогідно, фоторепарація не відбулася, оскільки температура води була близькою або нижчою від кардинальної температури колі-форм (~8–48 °C) [1] та ентерококів (~7–48 °C) [23] в експерименті Low T & Med I (6–14 °C). Як описано вище, метаболічні функції бактерій могли бути настільки пошкоджені холодом [1, 23], що бактерії не могли протистояти УФ-пошкодженню під час обробки SODIS. Цей механізм, ймовірно, сприяв тому, що жодна бактерія не вижила в експерименті Low T & Med I (середня температура води 11 °C для ентерококів), тоді як, навпаки, більш комфортна середня температура (15 °C для ентерококів) експерименту Med T & Low I забезпечила вищий ступінь відновлення клітин (фоторепарацію), і, отже, певна кількість бактерій вижили. Іншою можливою причиною реактивації загальних колі-форм в експерименті Med T & Low I є те, що початкові відповідні концентрації загальних колі-форм і ентерококів були на $\sim 0,8 \log$ і $\sim 1,7 \log$ більшими, ніж у експерименті Low T & Med I. Тим не менш, Giannakis et al. [7] виявили, що початкові концентрації були незначними з точки зору ефективності SODIS у подібних експериментах.

Отримані колонії реактивації в експерименті High T & I SODIS (Іспанія), які отримали найвищу дозу (165 Вт·год/м²), секвенували. Виявилось, що ці колонії містять *Acinetobacter spp.* з генетичним збігом 96%. Резистентність до сонячної радіації грамнегативних *Acinetobacter spp.* не вивчалась в дослідженнях SODIS, але цей рід був визнаний досить стійким до UVB порівняно з іншими бактеріями, що підтверджують Zenoff et al. [32]. Автори також відзначили, що види цього роду можуть розвивати та виконувати ефективні механізми фоторепарації після впливу ультрафіолету. Для порівняння, Santos et al. [33] виявили, що

рід чутливий до УФ-променів, але вони припустили, що *Acinetobacter spp.* можуть розвивати резистентність до УФ-променів залежно від рівня їх впливу у середовищі існування.

12.3.4 Термічний контроль бактеріальної інактивації: 0 °C, 10 °C і 20 °C тести в темряві

Експериментальний час і температури для цих тестів у темряві були вибрані з урахуванням температурних діапазонів і часових проміжків експериментів SODIS, проведених у Фінляндії. Не спостерігалось значної інактивації ані ентерококів, ані загальних колі-форм у тестах у темряві при 0 °C, 10 °C або 20 °C протягом періоду експерименту 6 годин 30 хвилин (390 хвилин) (рис. 12.4). Усі концентрації бактерій залишалися в межах $\pm 0,5$ log від початкових концентрацій.

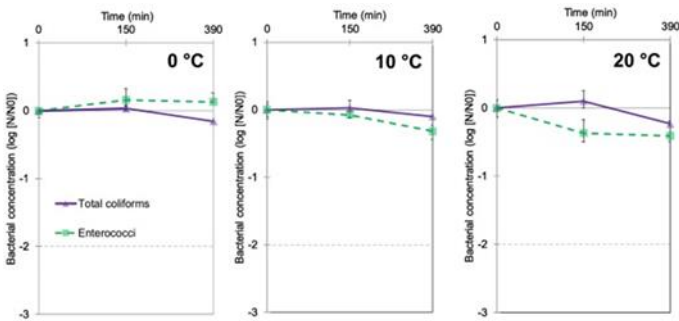


Рис. 12.4 Інактивація бактерій у воді 0 °C, 10 °C і 20 °C у відповідних темнових тестах (Фінляндія).

Температура 20 °C тесту в темряві знаходилася в межах кардинальних діапазонів кишкової палички та ентерококів, тоді як температура 10 °C в темряві близька до температурних мінімумів обох бактерій. Однак, оскільки в

умовах експериментів немає додаткового джерела стресу для бактерій, суттєвих змін їх концентрації в жодному з темнових тестів не відбувається. Під час випробування в темряві при 0 °С обидві бактерії, очевидно, змогли підтримувати рівень основного метаболізму, і, отже, вони не були інактивовані навіть у цьому експерименті. Таким чином, дезінфекція в експерименті SODIS із найнижчим температурним діапазоном у цьому дослідженні (6–14 °С, експеримент Low T & Med I) зумовлена пошкодженням УФ-променями, а не охолодженням бактерій до інактивації, як можна було підозрювати. Тим не менш, як згадувалося раніше, низькі температури можуть опосередковано прискорити дезінфекцію шляхом уповільнення метаболічних функцій [1, 23], що робить бактерії менш здатними відновлювати пошкодження УФ-променями. Зниження температури спочатку викликає уповільнення ферментативних реакцій і, таким чином, швидкість метаболізму знижується. Це пов'язано з посиленням цитоплазматичної мембрани мікроорганізму, що перешкоджає транспорту поживних речовин і протонів до клітини та з неї. Функції багатьох клітин дедалі більше порушуються, оскільки температура знижується та відбувається посилення мембрани. Цей процес перешкоджає росту, але не інактивує мікроорганізм [1].

12.3.5 Термічний контроль бактеріальної інактивації: тест у темряві при 43 °С

Експериментальний час і температуру цього темного тесту було вибрано так, щоб відповідати максимальній температурі (43 °С) і часовому проміжку (4 години) експерименту High T & I, який проводився в Іспанії з місцевими стічними водами і питною водою.

У цьому темновому тесті суттєва інактивація

загальної кількості колі-форм ($\sim 2,6$ log) спостерігалася через 4 години (240 хвилин) (рис. 12.5).

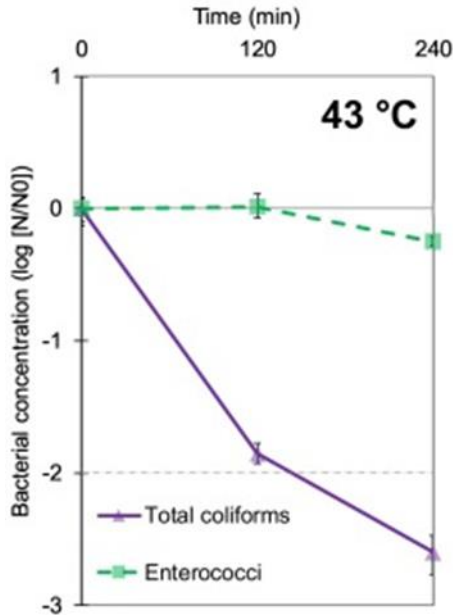


Рис. 12.5. Тест на інактивацію бактерій у воді при 43 °С у темряві (Іспанія).

Це дещо несподівано, оскільки відповідні мінімальна, оптимальна та максимальна температури *E. coli* та інших фекальних (тобто термостійких) колі-форм становлять приблизно 8 °С, 39 °С та 48 °С відповідно [1]. У цьому експерименті їхня оптимальна температура перевищена; тим не менш це не є їх максимальна температура. Таким чином можна очікувати невеликі пошкодження структур бактеріальних клітин [1]. Проте вже відомо, що температура 45 °С має синергічний ефект з УФ-випромінюванням на деякі колі-форми під час застосування SODIS [2, 3]. Отримані результати [18] показують, що цей

синергетичний ефект може початися при дещо нижчій температурі, ніж спостерігалось раніше. Ubomba-Jaswa et al. [34] також отримали результати, подібні до цього дослідження. Вони спостерігали зниження концентрації *E. coli* у природній колодязній воді приблизно на 1,5 логарифма за 1,5 години під час темного тестування води при 45 °С.

Giannakis et al. [7] також виявили, що не було різких змін у концентраціях *E. coli* у синтетичних вторинних стоках, коли температура залишалася між 20 °С і 40 °С протягом 4 годин. Тим не менш, при 50 °С 3-log інактивація *E. coli* відбулася через 2,5–3 години. Іншим додатковим поясненням помітної дезінфекції загальної кількості колі-форм у даному дослідженні [18] може бути те, що інактивована субпопуляція колі-форм не складалася з термотолерантних.

Навпаки, тест у темряві при температурі 43 °С викликав менш ніж 0,25-log інактивацію в ентерококах. Ця температура відповідала їхньому оптимуму, ~43 °С [23], тому вони розмножуються в умовах експерименту. Ентерококи вважаються певною мірою терmostійкими і сильний синергічний ефект випромінювання та тепла, ймовірно, значний лише при температурах, що перевищують 55 °С [4].

12.4 Попередня оцінка вартості SODIS в поліетиленових пакетах

В цьому дослідженні були оцінені річні витрати домогосподарства на використання поліетиленових пакетів в SODIS для визначення економічної доцільності при повсякденному використанні. Ці витрати включають витрати на придбання та річну експлуатацію при дезінфекції питної води для сім'ї з чотирьох осіб.

Поліетиленові пакети, використані в цьому дослідженні, як описано раніше, мали ємність один літр і були наповнені на 50%, тобто містили 500 мл води. Але сім'ї могли використовувати повністю заповнені більші мішки, щоб зробити SODIS більш зручним. Було доведено, що більші контейнери, навіть із набагато товщим шаром води, мають подібну дезінфекційну ефективність порівняно з меншими [35]. Швидка дезінфекція все ще може бути досягнута за допомогою поліетиленових пакетів після п'яти місяців використання [15]. Пакети, які використовувалися в цьому дослідженні, являли собою комерційні багатоцільові поліетиленові пакети, які можна було придбати у фінському супермаркеті за 0,08 євро за штуку.

Порівняно з Фінляндією поліетиленові пакети дешевші в Індії, Гані та в Інтернеті. Їх щоденне використання також дешевше порівняно з ПЕТ-пляшками, які широко доступні в країнах з низьким рівнем доходу. З іншого боку, під час проведення експериментів у цьому дослідженні поліетиленові пакети іноді ламаються через шви. Крихкість поліетиленових пакетів у застосуванні SODIS також помітили Gutiérrez-Alfaro та ін. [15] і, отже, це може створити проблему для домашнього використання, навіть якщо вони можуть бути дуже недорогими (~0,3 євро/рік/сім'я). Крім того, як згадувалося раніше, поліетиленові пакети є більш ефективними в SODIS порівняно з ПЕТ-пляшками, оскільки вони не поглинають UVB-промені [15, 16].

У підсумку автори [18] зазначають наступне.

В усіх експериментах SODIS як у вологій континентальній, так і в середземноморській кліматичній зонах була досягнута інактивація принаймні на 4-log ($>99,99\%$) ентерококів і загальних колі-форм. Крім того, реактивація бактерій у темряві після кожного експерименту SODIS була незначною ($>0,3\%$) протягом усього

експерименту. Вперше продемонстрована хороша ефективність SODIS у найхолодніших умовах цього дослідження (середня температура води 8–11 °C). На відміну від попередніх тверджень ці результати підтверджують висновки BOOЗ [36] щодо ефективності SODIS також у вологому континентальному кліматі. Ефективність SODIS у цих умовах проти вірусів і найпростіших ще потребує вивчення в майбутніх дослідженнях.

Навіть якщо нижчі дози були потрібні для будь-якого рівня дезінфекції в експериментах, проведених у вологому континентальному кліматі, той самий рівень дезінфекції здебільшого досягався швидше в умовах експерименту, проведеного в середземноморському кліматі. Ймовірно, це було пов'язано зі значно вищою інтенсивністю ультрафіолетового випромінювання в останньому. Проте дезінфекція 4-log колі-форм була досягнута однаково швидко (приблизно за 1,5 години) в експерименті з найхолоднішою середньою температурою води, проведеному у вологому континентальному кліматі, як і в експерименті, проведеному в середземноморському кліматі. Інактивація ентерококів також була майже такою ж швидкою в найхолодніших умовах, як і в Іспанії. Висока швидкість дезінфекції в експерименті з найхолоднішою середньою температурою води додатково підкреслює ефективне застосування SODIS в холодних умовах.

Результати свідчать про те, що може існувати синергетичний ефект між низькими температурами та SODIS, оскільки з точки зору необхідної дози дезінфекція кишкової палички та ентерококів значно прискорилося зі зниженням температури експериментів. Це можна пояснити повільнішим метаболізмом і, отже, повільнішими механізмами відновлення у мезофільних бактерій при низьких температурах, особливо якщо температура падає

нижче або близько до мінімальних температур для розмноження.

Література

1. Madigan M.T. Brock Biology of Microorganisms (15th edition, Global edition), Pearson, New York (2017). PP. 89-92 188-189.
2. McGuigan K.G. et al. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *J. Appl. Microbiol.* 1998. V. 84 (6). P. 1138-1148.
3. Vivar M., Pichel N., Fuentes M. Solar disinfection of natural river water with low microbiological content ($10-10^3$ CFU/100 ml) and evaluation of the thermal contribution to water purification. *Sol. Energy.* 2017. V.141. P. 1-10.
4. Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. M. Wegelin et al. *Aqua.* 1994. V. 43. P. 154-169.
5. Sommer B. et al. SODIS-an emerging water treatment process. *Aqua(Oxford).* 1997. V. 46 (3) P. 127-137.
6. Joyce T.M., McGuigan K.G., Elmore-Meegan M., Conroy R.M. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996. V. 62 (2). P. 399-402.
7. Giannakis S., Darakas E., Escalas-Cañellas A., Pulgarin C. The antagonistic and synergistic effects of temperature during solar disinfection of synthetic secondary effluent. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2014. V. 280. P. 14-26.
8. Rincón A.G., Pulgarin C. Field solar E. Coli inactivation in the absence and presence of TiO_2 : is UV solar dose an appropriate parameter for standardization

- of water solar disinfection? *Sol. Energy*. 2004. V.77 (5). P. 635-648.
9. García-Fernández I., Fernández-Calderero I., Polo-López M.I., Fernández-Ibáñez P. Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: a study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catal. Today*. 2015. V. 240. P. 30-38.
 10. Vivar M., Pichel N., Fuentes M., López-Vargas A. Separating the UV and thermal components during real-time solar disinfection experiments: the effect of temperature. *Sol. Energy*. 2017. V. 146. P. 334-341.
 11. Villar-Navarro E. et al. Inactivation of simulated aquaculture stream bacteria at low temperature using advanced UVA-and solar-based oxidation methods. *Sol. Energy*. 2021. V.227. P. 477-489.
 12. Moreno-San Segundo J. et al. SODIS potential: a novel parameter to assess the suitability of solar water disinfection worldwide. *Chem. Eng. J.* 2021. 129889.
 13. Borde P., Elmusharaf K., McGuigan K.G., Keogh M.B. Community challenges when using large plastic bottles for solar energy disinfection of water (SODIS). *BMC Public Health*. 2016. V.16 (1). P. 931.
 14. McGuigan K.G. et al. Solar water disinfection (SODIS): a review from bench-top to roof-top. *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 235. P. 29-46.
 15. Gutiérrez-Alfaro S. et al. Accelerating the process of solar disinfection (SODIS) by using polymer bags. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017. V. 92(2). P. 298-304.
 16. Lawrie K. et al. UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags. *Sensors Actuators B Chem.* 2015. V. 208. P. 608-615.

17. Danwittayakul S. et al. Safety and durability of low-density polyethylene bags in solar water disinfection applications. *Environ. Technol.* 2017. V.38(16). P. 1987-1996.
18. Juvakoski A. et al. Solar disinfection – An appropriate water treatment method to inactivate faecal bacteria in cold climates. *Science of The Total Environment.* 2022. V. 827.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154086>
19. Lindenauer K.G., Darby J.L. Ultraviolet disinfection of wastewater: effect of dose on subsequent photoreactivation. *Water Res.* 1994. V. 28 (4). P. 805-817.
20. Geeraerd A.H., Valdramidis V.P., Van J.F. Impe GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves. *Int. J. Food Microbiol.* 2005. V.102(1). P. 95-105.
21. Rommozzi E. et al. Detrimental vs. Beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of E. coli in water: (Bi) carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects. *Appl. Catal. B Environ.* 2020. 118877.
22. Gutiérrez-Alfaro S. et al. Solar photocatalytic water disinfection of escherichia coli, enterococcus spp. and clostridium perfringens using different low-cost devices. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2016. V.91(7). P. 2026-2037.
23. Jones P.G., VanBogelen R.A., Neidhardt F.C. Induction of proteins in response to low temperature in Escherichia coli. *J. Bacteriol.* 1987. V. 169(5). P. 2092-2095.
24. Levchuk I. et al. Solar photocatalytic disinfection using ink-jet printed composite TiO₂/SiO₂ thin films on flexible substrate: applicability to drinking and marine water. *Sol. Energy.* 2019. V. 191. P. 518-529.

25. Gomes A.I., Vilar V.J., Boaventura R.A. Synthetic and natural waters disinfection using natural solar radiation in a pilot plant with CPCs. *Catal. Today*. 2009. V.144 (1–2). P. 55-61.
26. Figueredo - Fernández M., Gutiérrez - Alfaro S., Acevedo-Merino A., Manzano M.A. Estimating lethal dose of solar radiation for Enterococcus inactivation through radiation reaching the water layer. Application to solar water disinfection (SODIS). *Sol. Energy*. 2017. V. 158. P. 303-310.
27. Van den Berghe E., De Winter T., De Vuyst L. Enterocin a production by enterococcus faecium FAIR-E 406 is characterised by a temperature- and pH-dependent switch-off mechanism when growth is limited due to nutrient depletion. *Int. J. Food Microbiol.* 2006. V.107 (2). P. 159-170.
28. Rozen Y., Belkin S. Survival of enteric bacteria in seawater. *FEMS Microbiol. Rev.* 2001. V. 25 (5). P. 513-529.
29. Lessard E.J., Sieburth J.M. Survival of natural sewage populations of enteric bacteria in diffusion and batch chambers in the marine environment. *Appl. Environ. Microbiol.* 1983. V. 45(3). P. 950-959.
30. Thammavongs B. et al. Physiological response of enterococcus faecalis JH2-2 to cold shock: growth at low temperatures and freezing/thawing challenge. *Lett. Appl. Microbiol.* 1996. V.23(6). P. 398-402.
31. Levchuk I. et al. Antimicrobial activity of printed composite TiO₂/SiO₂ and TiO₂/SiO₂/Au thin films under UVA-LED and natural solar radiation. *Appl. Catal. B Environ.* 2018. V. 239. P. 609-618.
32. Zenoff V.F., Siñeriz F., Farias M.E. Diverse responses to UV-B radiation and repair mechanisms of bacteria

- isolated from high-altitude aquatic environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 2006. V.72(12). P. 7857-7863.
33. Santos A.L. et al. Wavelength dependence of biological damage induced by UV radiation on bacteria. *Arch. Microbiol.* 2013. V. 195(1). P. 63-74.
 34. Ubomba-Jaswa E. et al. Solar disinfection of drinking water (SODIS): an investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009. V. 8 (5). P. 587-595.
 35. Keogh M.B. et al. Capability of 19-L polycarbonate plastic water cooler containers for efficient solar water disinfection (SODIS): field case studies in India, Bahrain and Spain. *Sol. Energy.* 2015. V. 116. P. 1-11.
 36. World Health Organization (WHO) Evaluating household water treatment options: health-based targets and microbiological performance specifications. 2011. Available at: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44693>.

IV МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ SODIS

РОЗДІЛ 13 ФОТОКАТАЛІТИЧНА ОЧИСТКА ВОДИ

Фотокаталітична очистка води (PWT) — це дуже активна область наукових досліджень, яка надихає на розробку нових каталізаторів разом із широкими лабораторними тестуваннями. Це підтверджується пошуком Web of Science для «фотокаталітичної обробки води», який показує понад 5900 звернень лише за останні п'ять років [1]. Для його впровадження в водоочисних установках залишається багато практичних бар'єрів, включаючи чутливі або дорогі каталізатори, високе споживання енергії від УФ-ламп або непрактично велику площу, необхідну для PWT при сонячній дезінфекції [2]. У цьому контексті існує очевидна потреба у кращому подоланні розриву між фундаментальними дослідженнями та практичним застосуванням, що було визнано з появою комерційних методів [3] та є предметом поточних досліджень [4].

Іншим можливим контекстом для PWT є сонячна дезінфекція (SODIS), яка зазвичай проводиться в сільських громадах країн, що розвиваються, де немає централізованих водоочисних споруд [5]. SODIS передбачає поміщення неочищеної (або в деяких випадках частково очищеної) води в прозору ємність і виставлення її на сонячне світло протягом кількох годин перед вживанням [5]. Комбінований ефект УФ-опромінення та високої температури призводить до антимікробної дії [6]. Можна використовувати скляну тару, але через високу вартість, вагу та крихкість користувачі частіше використовують пластикові пляшки для напоїв, які зазвичай виготовляються з поліетилену (PE) або

поліетилентерефталату (PET), та пластикові пакети [5, 7, 8]. Завдяки простоті впровадження та мінімальним пов'язаним витратам SODIS зазвичай використовується як метод очищення води в громадах, які не мають доступу до достатньо дезінфікованої води за допомогою вищезазначених традиційних методів. Крім того, ВООЗ рекомендує SODIS як відповідний метод очищення питної води в такому контексті [9].

Незважаючи на численні переваги SODIS, основними недоліками є тривалі періоди впливу сонячного світла, необхідні для задовільної дезінфекції води (тобто 6 годин у ясний сонячний день та 48 годин у хмарних умовах) [10] та його ефективність переважно в місцях із значною кількістю сильного сонячного світла (тобто місця поблизу екватора між широтами 35°N та 35°S) [11]. Значна кількість досліджень була спрямована на розробку нових способів покращення SODIS, тим самим підвищуючи ефективність цієї недорогої та простої техніки очищення води. Такі приклади включають використання сонячних концентраторів/рефлекторів для посилення радіаційного опромінення [12, 13], фарбування нижньої сторони пластикових пляшок у чорний колір для посилення термічної дезінфекції [14] та використання хімічних добавок, таких як лимонна кислота або рибофлавін, які можуть бути фотохімічними активаторами [15, 16]. Однак, слід підкреслити, що додавання високофункціонального фотокаталізатора має потенціал для покращення SODIS набагато більшою мірою, ніж вищезгадані методи, що робить це ідеальним контекстом для оптимізації матеріалів і систем PWT.

TiO_2 є найбільш дослідженим фотокаталізатором завдяки його економічній ефективності, відносній нетоксичності, високій стабільності та фотохімічним властивостям, які сприяють очищенню питної води.

Основний механізм фотокаталітичного розкладання забруднювачів, що переносяться водою (наприклад, бактерій, вірусів, найпростіших та органічних/неорганічних речовин), за допомогою напівпровідникового фотокаталізатора, такого як TiO_2 , передбачає поглинання УФ-А випромінювання (TiO_2 має ширину зони $\sim 3,2$ eВ) і генерацію поділу зарядів шляхом утворення електропозитивних отворів ($h\nu\text{VB}^+$) у валентній зоні через збудження електронів до зони провідності ($e\text{CB}^-$). Потім утворені $e\text{CB}^-$ і $h\nu\text{VB}^+$ беруть участь в окислювально-відновних реакціях і забезпечують утворення активних форм кисню (АФК), таких як H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{O}_2^-$ для розкладання контамінантів [17, 18].

Незважаючи на те, що TiO_2 є ефективним у забезпеченні підвищеної швидкості дезінфекції в SODIS, великою мотивацією для продовження досліджень щодо впровадження PWT в SODIS є розробка фотокаталізаторів, що реагують на видиме світло/природне сонячне світло, через значно більшу кількість видимого випромінювання порівняно з УФ-випромінюванням (тобто видиме світло становить 44% усього сонячного спектру, тоді як УФ становить лише 4–5%) [19]. Очікується, що це збільшення енергії призведе до значного скорочення часу реакції, необхідного для досягнення якості води, безпечної для споживання людиною. Нещодавно з цією метою були розроблені надзвичайно перспективні матеріали, наприклад TiO_2^- , MoS_2^- , ZnO^- , Bi^- , матеріали на основі графену, а також магнітні оксиди заліза [19, 20]. Крім того, активність видимого світла можна посилити завдяки синергічній комбінації напівпровідникових матеріалів із плазмонними матеріалами, такими як металеві наночастинки [21]. Ці проблеми зі збиранням видимого світла разом із явною потребою в стабільних недорогих каталізаторах на основі поширених нетоксичних матеріалів є важливою та

стимулюючою проблемою для дослідників у розробці фотокаталізаторів [19, 20, 22, 23].

Однак? пошук Web of Science, який поєднує «фотокаталітичну очистку води» та «сонячну дезінфекцію», показує лише 140 звернень за останні 5 років, а додавання терміну «поле» або «польове дослідження» зменшує цей показник ще приблизно до 10 звернень. Це підкреслює суттєвий розрив між спільнотою дослідників PWT і контекстуальними можливостями, які SODIS надає для їхніх навичок. Хоча перехід від лабораторних досліджень до польових у регіонах, де потрібна ця технологія, може бути відносно легким, є багато аспектів лабораторних досліджень, які окремо дають неповне розуміння практичного потенціалу розроблених матеріалів. Така розробка та тестування матеріалів у лабораторії має бути доповнена реальними дослідженнями вибраних перспективних фотокаталізаторів, щоб відповісти на додаткові ключові питання, викладені нижче.

По-перше, у більшості лабораторних досліджень використовується дистильована та деіонізована вода та вибраний забруднювач (зазвичай лише один), але було задокументовано, що суміш забруднюючих речовин та інших компонентів може значно впливати на каталітичну активність [24–26]. Таким чином, критичним аспектом польових випробувань із справжніми зразками води є отримання чіткої картини того, як каталізатор поводить себе в цільовій зоні, враховуючи природний склад води (тобто ідентичність і кількість забруднюючих органічних речовин, розчинених електролітів, каламутність і рН) [15, 27–30]. Отже, необхідно прикласти значно більше зусиль для вивчення ефективності активних фотокаталізаторів видимого світла в автентичних зразках води [31].

По-друге, лабораторні джерела світла (зазвичай ксенонові лампи) забезпечують постійне опромінення з

необхідною відфільтрованою довжиною хвилі та вихідною енергією. Однак за умов природного сонячного освітлення, коли сонце сходить і заходить уздовж горизонту та може перериватися хмарами, інтенсивність випромінювання значно змінюється протягом дня, тому постійна інтенсивність опромінення не досягається в реальних ситуаціях. Як наслідок, заявлена ефективність фотокаталізаторів, які використовуються в лабораторних експериментах PWT, ймовірно, набагато вища, ніж насправді, якщо застосовувати їх у польових умовах. Такі розбіжності необхідно враховувати і єдиним практичним способом досягти цього є використання фотокаталітичних матеріалів, які використовуються в експериментах PWT, у польових умовах.

По-третє, деякі дослідження, описані в літературі, використовують барботування повітря або кисню через зразки води під час опромінення, щоб максимізувати концентрацію розчиненого кисню, таким чином збільшуючи кінцеву концентрацію АФК [32]. Однак, якщо такі фотокаталітичні системи будуть використовуватися в SODIS, яка з точки зору практичності потребує герметичних пляшок, щоб мінімізувати розлив, тоді ці лабораторні умови не є повною мірою репрезентативними для проблем, з якими стикаються в польових умовах, оскільки їх непросто тиражувати там, де вартість і простота використання є найважливішими. Тому цей аспект практичності слід розглянути для майбутніх досліджень.

Нарешті, постійною перешкодою є інженерний аспект, пов'язаний із впровадженням PWT у SODIS. Зокрема, максимізація фотокаталітичного ефекту покращеного SODIS для очищення питної води, що забезпечує легке видалення фотокаталізатора із зразка, що забезпечує мінімальне вимивання у воду. Через цю вимогу суспензійні реактори непридатні для цього застосування

через труднощі з вилученням каталізатора з наночастинок перед споживанням очищеної води, що робить іммобілізовані фотокаталізатори найбільш практичним рішенням. Для цих цілей було розроблено багато різних критеріїв дизайну, наприклад, прикріплення фотокаталізатора до матеріалу твердої підкладки, такого як скляні кульки, внутрішньої поверхні пляшок, що використовуються для SODIS, і внутрішньої поверхні трубок, виготовлених, наприклад, з фторполімерів [33] для використання як проточних реакторів з фотокаталітичним матеріалом. Однак багато матеріалів можуть бути несумісними з цією технікою, і буде потрібно розробка нових технологій [34]. Раніше було продемонстровано, що використання скляних кульок у пляшках з водою об'ємом 500 мл є багатообіцяючим простим способом [31], хоча ймовірно, що для цього знадобиться обробити більші об'єми води. Були проведені деякі більш масштабні дослідження щодо використання SODIS та його поєднання з фотокаталізом, в яких використано проточні реактори з механічними насосами [35] або реактори періодичної дії з параболічними колекторними дзеркалами [27]. Важливо мати на увазі, що ефективність SODIS стає обмеженою, коли зустрічаються обсяги води 2 л або більше та глибина проникнення 10 см [10]. Для того, щоб мінімізувати такі перешкоди, потрібно спробувати застосувати стратегії PWT до SODIS із випробуванням зразків.

Особливо важливою мотивацією є оцінка ефективності нових фотокаталітичних матеріалів для очищення води щодо інактивації різноманітних забруднень, що переносяться водою, у реалістичних джерелах питної води. Хоча кишкова паличка була найбільш використовуваною моделлю для бактеріальних забруднювачів, існує широкий спектр інших контамінантів, таких як віруси, найпростіші, гриби, розчинена органічна

речовина та неорганічні сполуки [5].

Крім того, для дослідників важливо оцінити різні контексти, де фотокаталіз може бути застосований і корисний для очищення води, наприклад збір дощової води, збір і очищення поверхневих і підземних вод або як кінцевий етап обробки для підтримки якості води під час зберігання можна виконувати в особистому, домашньому масштабі або масштабі громади/села. Точну систему, за допомогою якої використовується SODIS з PWT-покращенням, необхідно адаптувати для задоволення медичних і соціальних потреб громади. Крім того, завдяки простоті адаптації PWT до індивідуальних потреб, існує потенціал для його використання як кінцевого етапу дезінфекції (SODIS) після поєднання з іншими методами очищення води, такими як фільтрація.

Загалом, незважаючи на те, що багато нещодавно розроблених матеріалів для фотокаталітичної інактивації забруднювачів за допомогою видимого світла мають великі перспективи для потенційних реальних застосувань, таких як посилене сонячне знезараження питної води, необхідно докласти значно більше зусиль для наступних кроків. Це означає, що дослідники можуть об'єднати PWT із SODIS і включити фотокаталітичні матеріали/системи в польові дослідження, щоб отримати точну ілюстрацію їх ефективності та життєздатності для впровадження.

Література

1. Cowie B. E., Porley V., Robertson N. Solar disinfection (SODIS) provides a much underexploited opportunity for researchers in photocatalytic water treatment (PWT). *ACS Catalysis*. 2020. 10 (20), 11779–11782. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03325>.

2. Cates E. L. Photocatalytic Water Treatment: So Where Are We Going with This? *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 757– 758, DOI: 10.1021/acs.est.6b06035
3. Puralytics. Pure Water for the Planet. <http://puralytics.com/html/home.php> (accessed 13 September 2020).
4. Odling G., Robertson N. Bridging the Gap Between Laboratory and Application in Photocatalytic Water Purification. *Catal.Sci.Technol.* 2019, 9, 533– 545, DOI: 10.1039/C8CY02438C
5. McGuigan K. G. et al. Solar Water Disinfection (SODIS): A Review from Bench-Top to Roof-Top. *J. Hazard. Mater.* 2012, 235–236, 29– 46, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.053
6. McGuigan M. G. et al. Solar Disinfection of Drinking Water Contained in Transparent Plastic Bottles: Characterizing the Bacterial Inactivation Process. *J. Appl. Microbiol.* 1998, 84, 1138– 1148, DOI: 10.1046/j.1365-2672.1998.00455.x
7. Dunlop P. S. M., Ciavola M., Rizzo L., Byrne J. A. Inactivation and Injury Assessment of Escherichia Coli During Solar and Photocatalytic Disinfection in LDPE Bags. *Chemosphere* 2011, 85, 1160– 1166, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.006
8. Walker D. C., Len S.-V., Sheehan B. Development and Evaluation of a Reflective Solar Disinfection Pouch for Treatment of Drinking Water. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004, 70, 2545– 2550, DOI: 10.1128/AEM.70.4.2545-2550.2004
9. Byrne J. A. et al. J. Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review. *Int. J. Photoenergy* 2011, 2011, 1– 12, DOI: 10.1155/2011/798051

10. Luzi S., Tobler M., Suter F., Meierhofer R. SODIS Manual-Guidance on Solar Water Disinfection; Eawag: Switzerland, 2016.
11. Teksoy A., Eleren S. Ç. Drinking Water Disinfection by Solar Radiation. *Environ. Ecol. Res.* 2017, 5, 400–408, DOI: 10.13189/eer.2017.050510
12. Kehoe S. C. et al. Effect of Agitation, Turbidity, Aluminium Foil Reflectors and Container Volume on the Inactivation Efficiency of Batch-Process Solar Disinfectors. *Water Res.* 2001, 35, 1061–1065, DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00353-5
13. Mani S. K., Kanjur R., Singh I. S. B., Reed R. H. Comparative Effectiveness of Solar Disinfection Using Small-Scale Batch Reactors with Reflective, Absorptive and Transmissive Rear Surfaces. *Water Res.* 2006, 40, 721–727, DOI: 10.1016/j.watres.2005.11.039
14. Sommer B. et al. SODIS-An Emerging Water Treatment Process. *J. Water SRT-Aqua* 1997, 46, 127–137
15. Heaselgrave W., Kilvington S. The Efficacy of Simulated Solar Disinfection (SODIS) Against *Ascaris*, *Giardia*, *Acanthamoeba*, *Naegleria*, *Entamoeba* and *Cryptosporidium*. *Acta Trop.* 2011, 119, 138–143, DOI: 10.1016/j.actatropica.2011.05.004
16. Fisher M. B., Iriarte M., Nelson K. L. Solar Water Disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 Coliphage: Effects of Additives and Alternative Container Materials. *Water Res.* 2012, 46, 1745–1754, DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.048
17. Pelaez M. et al. Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental

- Applications. *Appl.Catal.*, 2012, 125, 331– 349, DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036
18. Keane D. A. et al. Solar Photocatalysis for Water Disinfection: Materials and Reactor Design. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1211– 1226, DOI: 10.1039/C4CY00006D
 19. You J., Guo Y., Guo R., Liu X. A Review of Visible Light-Active Photocatalysts for Water Disinfection: Features and Prospects. *Chem. Eng. J.* 2019, 373, 624– 641, DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.071
 20. Dong S. et al. Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Using Visible Light-Responsive Photocatalysts: A Review. *RSC Adv.* 2015, 5, 14610– 14630, DOI: 10.1039/C4RA13734E
 21. Gomez L. al. Plasmon-Enhanced Photocatalytic Water Purification. *Phys.Chem.* 2014, 16, 15111– 15116, DOI : 10.1039/c4cp00229f
 22. Lee K. M., Lai C. W., Ngai K. S., Juan J. C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* 2016, 88, 428– 448, DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.045
 23. Di T. et al. Review on Metal Sulphide-Based Z-Scheme Photocatalysts. *ChemCatChem* 2019, 11, 1394– 1411, DOI: 10.1002/cctc.201802024
 24. Rincón A.-G., Pulgarin C. Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events. *J. Sol. Energy Eng.* 2007, 129, 100– 110, DOI: 10.1115/1.2391308

25. Rincón A.-G., Pulgarin C. Use of Coaxial Photocatalytic Reactor (CAPHORE) in the TiO₂ Photo-Assisted Treatment of Mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and Bacterial Community Present in Wastewater. *Catal. Today* 2005, 101, 331– 344, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.022
26. Marugán J., van Grieken R., Pablos C., Sordo C. Analogies and Differences Between Photocatalytic Oxidation of Chemicals and Photocatalytic Inactivation of Microorganisms. *WaterRes.* 2010, 44, 789– 796, DOI : 10.1016/j.watres.2009.10.022
27. Ubomba-Jaswa E. et al. Investigating the Microbial Inactivation Efficiency of a 25 L Batch Solar Disinfection (SODIS) Reactor Enhanced with a Compound Parabolic Collector (CPC) for Household Use. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010, 85, 1028– 1037, DOI: 10.1002/jctb.2398
28. Sichel C., Blanco J., Malato S., Fernández-Ibáñez P. Effects of Experimental Conditions on *E. coli* Survival During Solar Photocatalytic Water Disinfection. *J. Photochem. Photobiol., A* 2007, 189, 239– 246, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.02.004
29. Polo-López M. I., García-Fernández I., Oller I., Fernández-Ibáñez P. Solar Disinfection of Fungal Spores in Water Aided by Low Concentrations of Hydrogen Peroxide. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2011, 10, 381– 388, DOI: 10.1039/C0PP00174K
30. Canonica S. et al. V. Photosensitizer Method to Determine Rate Constants for the Reaction of Carbonate Radical with Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9182– 9188, DOI: 10.1021/es051236b

31. Porley V. et al. Field Testing of Low-Cost Titania-Based Photocatalysts for Enhanced Solar Disinfection (SODIS) in Rural India. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 6, 809– 816, DOI: 10.1039/C9EW01023H
32. Dong S. et al. ZnSnO₃ Hollow Nanospheres/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as High-Performance Photocatalysts for Degradation of Metronidazole. *Appl. Catal.,B* 2014, 144, 386– 393, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.043
33. Colmenares J. C., Nair V., Kuna E., Łomot D. Development of Photocatalyst Coated Fluoropolymer Based Microreactor Using Ultrasound for Water Remediation. *Ultrason.Sonochem.* 2018, 41, 297– 302, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.053
34. Porley V., Robertson N. Substrate and Support Materials for Photocatalysis. In *Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation*, 1st ed.; Boukherroub, R.; Ogale, S. B.; Robertson, N., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2020; pp 129– 171.
35. Herrmann J.-M. et al. Solar Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using the Synergistic Effect Between Titania and Activated Carbon in Aqueous Suspension. *Catal. Today* 1999, 54, 255– 265, DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00187-X

РОЗДІЛ 14

ВПЛИВ ФОТОАКТИВОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ НА МІКРООРГАНІЗМИ

Здатність діоксиду титану (оксид титану, TiO_2) діяти як фотокаталізатор була відома протягом 90 років [1] і його роль у «крейдуванні» фарби (утворення порошку на поверхні) добре відома [2]. Інтерес до застосування фотокаталітичних властивостей TiO_2 відновився, коли Fujishima та Honda (1972) [3] повідомили про фотоелектроліз води і незабаром ця активність була використана для каталізації окислення забруднюючих речовин [4, 5] та інактивації мікроорганізмів [6, 7]. Фотокаталітичні поверхні можуть бути супергідрофільними. Це означає, що вода поширюється на поверхні, дозволяючи змити бруд. Комерційне використання включає самоочисні вікна [8] та самоочищувані скляні кришки для ліхтарів тунелів на шосе [9].

На момент публікації огляду [10] (2011) існувало понад 11 000 публікацій про фотокаталіз. Раннє дослідження не показало покращеної антимікробної активності TiO_2 для дезінфекції первинних стічних вод [11], однак багато наступних досліджень свідчили про корисність фотокаталізу TiO_2 для дезінфекції води [12]. До них відносяться інактивація бактерій [13] і вірусів [14] із джерел водопостачання, третинна очистка стічних вод [15], очищення питної води [16, 17] та промивних вод від обробки овочів [18] і запобігання утворенню біоплівки в конструкції біореактора [19].

В останні роки спостерігається майже експоненціальне зростання кількості публікацій, що стосуються фотокаталітичної дезінфекції (PCD), і загальна кількість публікацій перевищує 800 (рис. 14.1). Деякі з

ранніх робіт були розглянуті Blake et al. (1999) [20]. В кілька оглядів [21-24] були включені розділи про фотокаталітичну дезінфекцію. Опубліковано огляди використання для дезінфекції води [12, 25] та моделювання дії TiO_2 [26]. У цьому огляді [1] досліджено вплив фотоактивованого TiO_2 на мікроорганізми.

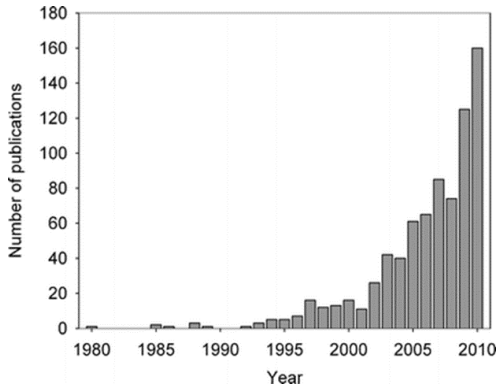
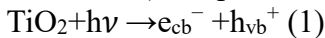


Рис. 14.1 Число публікацій по фотокаталітичній дезінфекції

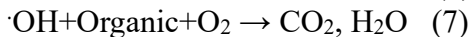
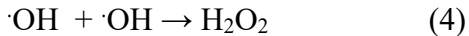
14.1 Фотокаталітичний механізм.

Більш детальне обговорення фотохімії представлено в оглядах Mills і Le Hunte [21] і Hashimoto et al. [27]. TiO_2 є напівпровідником. Адсорбція TiO_2 фотона з достатньою енергією просуває електрони з валентної зони (e_{vb}^-) до зони провідності (e_{cb}^-), залишаючи позитивно заряджений отвір у валентній зоні (h_{vb}^+ ; рівняння 1).



Енергія забороненої зони (енергія, необхідна для просування електрона) становить приблизно 3,2 еВ. Це фактично означає, що фотокаталіз може бути активований фотонами з довжиною хвилі приблизно нижче 385 нм (тобто

UVA). Тоді електрони можуть вільно мігрувати в межах зони провідності. Отвори можуть бути заповнені міграцією електрона з сусідньої молекули, залишаючи ту з отвором, і процес може повторюватися. Тоді електрони можуть вільно мігрувати в зоні провідності, а отвори можуть бути заповнені електроном із сусідньої молекули. Цей процес можна повторити. Таким чином, отвори також рухливі. Електрони та отвори можуть рекомбінувати (масова рекомбінація) у непродуктивну реакцію або, коли вони досягають поверхні, реагувати з утворенням активних форм кисню (АФК), таких як O_2^- (2) та $\cdot OH$ (3). В розчині вони можуть реагувати з утворенням H_2O_2 (4), гідроксильних (5) і гідропероксильних (6) радикалів. Реакція радикалів з органічними сполуками призводить до мінералізації (7). Об'ємна рекомбінація знижує ефективність процесу, і справді деякі дослідники застосували електричне поле для посилення розділення зарядів, правильно назване фотоелектрокаталізом [28].



Існує три основні поліморфи TiO_2 : анатаз, рутил і брукіт. Більшість досліджень показали, що анатаз є найефективнішим фотокаталізатором, а рутил менш активним; відмінності, ймовірно, пов'язані з відмінностями у ступені рекомбінації електрона та отвору між двома формами [29]. Проте дослідження показали, що суміші анатазу та рутилу були більш ефективними фотокаталізаторами, ніж 100% анатаз [29], наприклад для знищення коліфага MS2 [30]. Одним з активних комерційно доступних препаратів TiO_2 є Degussa P25, який містить

приблизно 80% анатазу і 20% рутилу. Підвищена активність, як правило, пояснюється взаємодією між двома формами, що зменшує масову рекомбінацію. Брукіт був відносно мало вивчений, але нещодавня стаття показала, що суміш брукіт-анатаз була більш активною, ніж анатаз окремо [31]. Було показано, що багатофазний катализатор, легований сріблом, має підвищену фотокаталітичну активність, але про його антимікробну активність не повідомлялося [32].

Антимікробну активність UVA-активованого TiO_2 вперше продемонстрували Matsunaga et al. [6, 7]. З тих пір з'явилися повідомлення про використання фотокаталізу для знищення бактерій, грибів, водоростей, найпростіших і вірусів, а також мікробних токсинів. TiO_2 можна використовувати в суспензії в рідинах або іммобілізованому на поверхнях [33-40]. Здатність знищувати мікроорганізми на фотокаталітичних самоочищувальних/самодезінфікуючих поверхнях може стати корисним додатковим механізмом у контролі передачі хвороб разом зі звичайними методами дезінфекції. Іони міді та срібла добре характеризуються своєю антимікробною активністю, а також можуть посилювати фотокаталітичну активність. Таким чином, поєднання Cu^{2+} і Ag^+ з TiO_2 забезпечує подвійну функцію поверхні.

14.2 Фотокаталітична дія на мікроорганізми

Було показано, що фотокаталіз здатний інактивувати широкий спектр мікроорганізмів, включаючи грамнегативні та грампозитивні бактерії, ендоспори, гриби, водорості, найпростіші та віруси, а також пріони та мікробні токсини [41]. Лише цисти *Acanthamoeba* та коніодіоспори *Trichoderma asperellum* були стійкими, але вони не були ретельно вивчені. Здатність інактивувати всі інші групи

мікроорганізмів свідчить про те, що поверхні мають потенціал до самостерилізації, особливо в поєднанні з Cu або Ag. Однак на даний момент фотокаталітичні поверхні або суспензії коректно називати такими, що самодезінфікують, а не самостерилізуються. У багатьох дослідженнях використовувалися чисті культури, хоча є повідомлення про фотокаталітичну активність проти змішаних культур [42] і природних мікробних популяцій (15, 43, 44).

14.2.1 Грамнегативні бактерії

Переважає більшість досліджень була проведена з *Escherichia coli*, і їх занадто багато, щоб надати повний список у цьому огляді [10]. Вони включають коки, прямі та вигнуті палички та ниткоподібні форми з 19 різних родів.

14.2.2 Грампозитивні бактерії

Більшість досліджень показали, що грампозитивні бактерії були більш стійкими до фотокаталітичної дезінфекції, ніж грамнегативні бактерії [45-51]. Це зазвичай пояснюється різницею в структурі клітинної стінки грампозитивних і грамнегативних бактерій. Грамнегативні бактерії мають тришарову клітинну стінку з внутрішньою мембраною (IM), тонким пептидоглікановим шаром (PG) і зовнішньою мембраною (OM), тоді як грампозитивні бактерії мають більш товсту PG і не мають OM. Однак деякі дослідження показують, що грампозитивні бактерії були більш чутливими. *Lactobacillus* був більш чутливим, ніж *E. coli*, до каталізатора TiO_2 , легованого платиною [7]. Метицилін-резистентні *Staphylococcus aureus* (MRSA) і *E. coli* були більш стійкими, ніж *Micrococcus luteus* [52]. Dunlop et al. [53] показали, що MRSA був більш чутливим,

ніж штам *E. coli*, що продукує β -лактамазу розширеного спектру дії (ESBL), але менш чутливий, ніж *E. coli* K12. *Enterococcus faecalis* був більш стійким, ніж *E. coli*, але більш чутливим, ніж *Pseudomonas aeruginosa* [54]. І навпаки, Kubacka et al. (2008a) не виявили різниці у чутливості між клінічними ізолятами *P. aeruginosa* та *E. faecalis*. Van Grieken et al. (2010) [42] не побачили різниці в часі дезінфекції для *E. coli* та *E. faecalis* у природних водах, але *E. faecalis* був більш стійким у дистильованій воді. Ці відмінності можуть бути пов'язані з різною спорідненістю до TiO_2 (для оптимальної активності необхідний тісний контакт між клітинами та TiO_2), а також зі структурою клітинної стінки.

Грампозитивні бактерії включають види 17 різних родів, включаючи аеробні та анаеробні утворювачі ендоспор. Ендоспори були більш стійкі, ніж вегетативні клітини.

14.2.3 Гриби, водорості та найпростіші

До них входять 11 родів нитчастих грибів, 3 дріжджевих грибів, 2 амеби, 1 Apicomplexan, 1 diplomonad, 1 інфузорія та 7 водоростей, включаючи 1 діатомові водорості. Спори грибів, як правило, були більш стійкими, ніж вегетативні форми, і зокрема спори *Trichoderma harzianum* були стійкими до знищення в досліджуваних умовах [56]. Цисти *Acanthamoeba* зменшилися лише на 50% під час обробки за умови подовження експозиції інактивації [57].

14.2.4 Віруси

Більшість досліджень проводилися на бактеріофагах кишкової палички в суспензії, зокрема для ікосаедричних

вірусів ssRNA (MS2 і Q β), ниткоподібного вірусу ssRNA (fr), ssDNA (ϕ -X174) і dsDNA вірусів (λ і T4). Інші бактеріофаги включали фаг *Salmonella typhimurium* PRD-1, фаг *Lactobacillus* PL1 і неуточнений фаг *Bacteroides fragilis*. Віруси ссавців включали поліовірус 1, віруси пташиного та людського грипу та коронавірус SARS.

14.2.5 Бактеріальні токсини

Було показано, що фотокаталітична активність здатна інактивувати бактеріальні токсини, включаючи ендотоксини грамнегативних бактерій та токсини водоростей і ціанобактерій.

14.3 Механізм знищення бактерій

Спосіб дії фотоактивованого TiO₂ вивчався як на грампозитивних, так і на грамнегативних бактеріях. Спочатку було запропоновано, що інактивуюча дія відбувається через виснаження коензиму А шляхом димеризації та подальшого пригнічення дихання [7, 58]. Однак є переконливі докази того, що летальна дія зумовлена пошкодженням клітинної мембрани. Ці дослідження включають мікроскопію, виявлення продуктів перекисного окислення ліпідів, витік міжклітинних компонентів, наприклад катіонів, РНК і білка, проникність для низькомолекулярних сполук, наприклад *o*-нітрофеніл-галактозиду (ONPG), та спектроскопічні дослідження.

14.3.1 Зміни проникності клітин

Непрямі докази пошкодження мембрани надходять із досліджень витоку клітинних компонентів. Saito et al. (1992) спостерігали швидкий витік калію з оброблених клітин

Streptococcus sobrinus АНТ, який відбувався протягом 1 хвилини після впливу з паралельною втратою життєздатності бактерії. Після цього спостерігалось повільніше вивільнення РНК і білка. Було також показано, що витік K^+ паралельно призводить до загибелі клітин *E. coli* [60, 61]. Huang et al. (2000) показали початкове підвищення проникності для малих молекул, таких як ONPG, за яким послідував витік великих молекул, таких як β -D-галактозидаза, з оброблених клітин *E. coli*, що свідчить про прогресуюче збільшення проникності мембрани. Gogniat et al. [63] показали, що зміни проникності відбулися в мембрані незабаром після прикріплення *E. coli* до TiO_2 . Проте на активному PdO/TiON катализаторі у видимому світлі не було виявлено жодних пошкоджень, поки його не було опромінено [64]. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) чітко показала пошкодження мембрани після опромінення цього катализатора [65-68] (рис. 14.2).

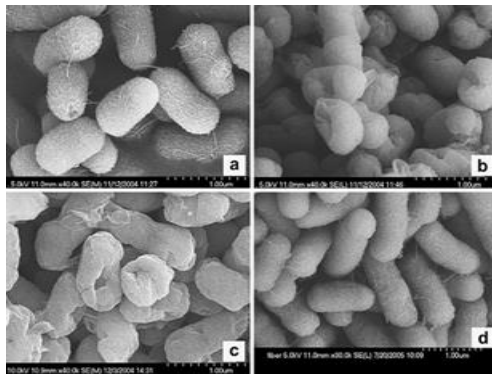


Рис. 14.2 Скануючі електронні мікрофотографії фотокаталітично обробленої *E. coli*. а) Необроблені клітини. б, в) Клітини через 240 хв. д) Клітини через 30 хв. Тонка плівка катализатора TiON [64, 68].

14.3.2 Мікроскопічні зміни при PCD

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) оброблених клітин *S. sobrinus* чітко показала, що клітинна стінка була частково зруйнована після того, як клітини пройшли фотокаталітичну обробку TiO_2 протягом 60 хвилин з подальшим руйнуванням через 120 хвилин [59]. Автори припустили, що інактивація клітин була викликана змінами в проникності і розкладанні клітинної мембрани. SEM-зображення *S. aureus*, MRSA, *E. coli* та *M. luteus* показали морфологічні зміни, що вказують на руйнування клітинної стінки після UVA-опромінення на покритих TiO_2 бавовняних тканинах [52].

За допомогою SEM і ТЕМ показано пошкодження клітинної стінки *P. aeruginosa* із змінами в структурі мембрани, такі як «пухирчасті виступи, які витісняють клітинний матеріал» [69, 70] (рис. 14.3). Автори припустили, що відбувся витік клітинного матеріалу та, можливо, ненормальний поділ клітин, хоча бульбашки могли бути наслідком локалізованого пошкодження шару пептидоглікану, що дозволило внутрішній мембрані випинатися через шар пептидоглікану.

Sunada et al. [71] досліджували інактивацію *E. coli* на тонких плівках TiO_2 і показали, що спочатку пошкоджується зовнішня мембрана, а потім цитоплазматична мембрана з подальшим повним розкладанням. Фотокаталітична інактивація відбулася без суттєвої видимої деградації пептидоглікану. Вимірювання клітин за допомогою атомно-силової мікроскопії на освітленій плівці TiO_2 показало, що спочатку розкладається зовнішня мембрана [71].

ТЕМ-зображення показали прогресуюче руйнування клітин *E. coli* на $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ у суспензії [72]. Спочатку відбувається деградація клітинної мембрани з подальшим проникненням частинок TiO_2 у клітину та подальшим

пошкодженням. ТЕМ *E. coli* показала, що в нуклеоїді відбулися конденсовані зміни, можливо, через витік іонів із клітини [73].

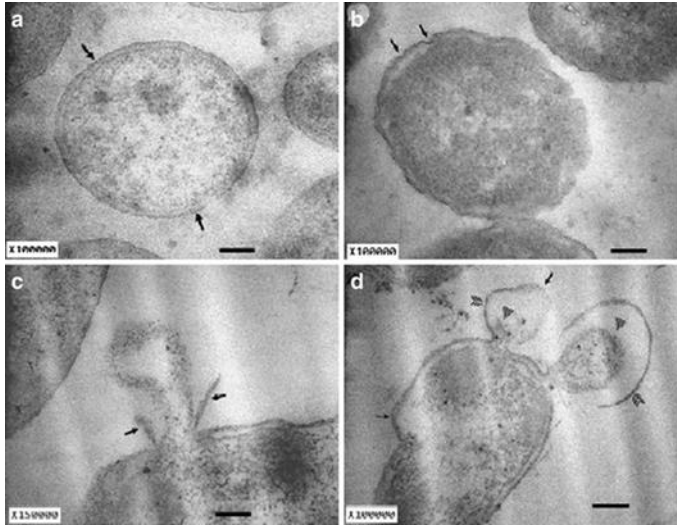


Рис. 3. Електронні мікрофотографії фотокаталітично обробленої *P. aeruginosa*. а Поперечний розріз необроблених клітин із нормальною товщиною та формою клітинної стінки (стрілки). б–д Клітини після 240-хвилинної обробки, що демонструють аномальну хвилясту клітинну стінку (стрілки) (b), цитоплазматичний матеріал, що витікає з клітини з пошкодженою клітинною стінкою (стрілки) (c) і клітину, яка демонструє дві «бульбашки» клітинного матеріалу з клітинною стінкою (стрілки) (d). Тонка плівка каталізатора TiO_2 . Смушка маркер = 200 нм. (Цит за [70])

ТЕМ тонких зрізів оброблених клітин *E. coli* на TiO_2 , активованому видимим світлом, показала різні ступені руйнування клітин, включаючи плазмоліз,

внутрішньоклітинні вакуолі та залишки клітин [74]. Дослідження SEM і TEM показали початковий набряк і грубий вигляд клітин, а потім рубці та отвори в мембрані, особливо там, де частинки TiO_2 контактували з клітинами. Erdem et al. [75] за допомогою SEM показали пошкодження *E. coli* та утворення продуктів розпаду мембрани. SEM виявив зміни зовнішньої мембрани *E. coli* [76-78].

Атомно-силова мікроскопія була використана, щоб показати пошкодження мембран *E. coli*, *S. aureus* і *Diplococcus (Streptococcus) pneumoniae* на тонких плівках TiO_2 [79]. Зміни в оброблених клітинах *S. aureus*, виявлені за допомогою TEM, включали відділення цитоплазматичної мембрани від шару пептидоглікану [73]. За допомогою SEM на анатаз-брукіті було виявлено спотворення оброблених клітин як MRSA, так і метицилін-чутливого *S. aureus* [77], що знову свідчить про пошкодження клітинної стінки.

Перекисне окислення ліпідів за допомогою АФК продемонструвало вивільнення малонового діальдегіду (MDA) як продукту розпаду із одночасною втратою дихальної активності мембрани, виміряної за допомогою відновлення 2,3,5-трифенілтетразолій хлориду [80]. Демонстрація деградації ендотоксину *E. coli* без істотної деградації пептидоглікану [37] свідчить про те, що у випадку грамнегативних бактерій руйнування клітин відбувалося в порядку зовнішня мембрана (ОМ) → пептидоглікан (PG) → внутрішня мембрана (ІМ). Однак зміни пептидогліканового шару можуть бути неочевидними на електронних мікрофотографіях, оскільки пептидоглікан є структурою з високим ступенем перехресних зв'язків, і значне пошкодження може статися без руйнування його загального вигляду. Місцеве руйнування може статися там, де частинки TiO_2 контактують із клітиною. Це може призвести до протрузії внутрішньої мембрани крізь клітинну стінку [70] з подальшим її повним розривом.

Yao et al. [81] показали пошкодження ДНК клітин *Erwinia carotovora* із висновком, що саме це спричинило загибель клітин. Однак власні дані авторів [10] за допомогою аналізу COMET на простих поверхнях TiO_2 показали відсутність пошкоджень ДНК, навіть якщо 97% клітин були нежиттєздатними (Varghese і Foster, неопубліковані дані) (рис. 14.4).

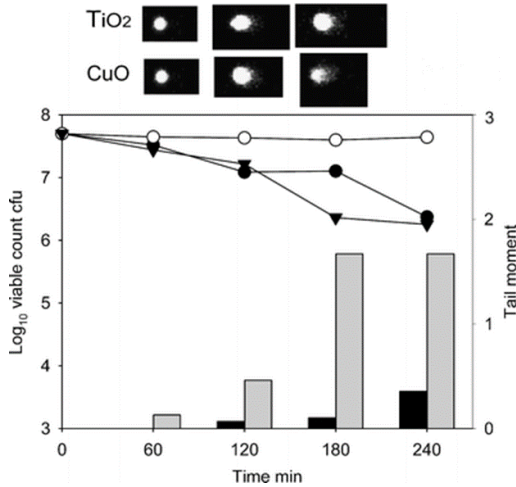


Рис. 14.4 Аналіз СОМЕТ ДНК з клітин *E. coli* на фотоопромінених катализаторах TiO_2 та CuO-TiO_2 . На верхніх фотографіях видно фрагментовану ДНК, яка входить у гель, як хвіст комети. Графік показує життєздатність (контроль, незамкнуте коло; катализатор TiO_2 , замкнуте коло; подвійний катализатор $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, звернений трикутник) і момент хвоста (ТМ = довжина хвоста \times % ДНК у хвості/100; /89/) як міру ступеня пошкодження ДНК (катализатор TiO_2 , чорний квадрат; подвійний катализатор $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, сірий квадрат) у залежності від часу.

Пошкодження ДНК дійсно відбувається на TiO_2 [81-

88], але, ймовірно, це пізня подія після розриву мембрани та інактивації клітини.

14.4 Інактивація інших мікроорганізмів

Значно менше досліджень стосується механізму інактивації еукаріотів. Linkous et al. [90] припустили, що інактивація водорості *Oedogonium sp.* є наслідком неспецифічного руйнування клітинних структур. Мікроскопія показала пошкодження мембран водорості *Chroococcus sp.* [91]. Світлова мікроскопія та SEM показали пошкодження клітинних стінок *Candida albicans*, суспендованих на тонкій плівці TiO_2 [34] і на покритій TiO_2 тканині (92). Пошкодження клітинної стінки та мембрани цист було виявлено за допомогою світлової мікроскопії фотокаталітично оброблених *Giardia lamblia* [57]. Було також показано, що пошкодження мембран відбувається під час обробки інфузорій *Tetrahymena pyriformis* [93].

Повідомлялося, що знищення фага PL1 *Lactobacillus* тонкими плівками TiO_2 , суспендованими в рідині, відбувалося через початкове пошкодження білка капсиду ·ОН з подальшим пошкодженням ДНК фага всередині частинок [94]. SEM показав частинки-привиди та порожні голови фага. Пошкодження РСД проєкцій Н і N вірусу грипу А/Н₁Н₁ супроводжувалося повною мінералізацією [95].

14.5 Спектроскопічні дослідження

За допомогою дифракції рентгенівських променів (96), лазерної кінетичної спектроскопії та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) встановлено, що дія діоксиду титану на ізольовані фосфоліпідні подвійні шари призводить до руйнування їх структури. Показано, що порушення відбувається через перекисне окислення ліпідів

[97, 98], яке вимірюється за утворенням малонового діальдегіду (MDA). Перекисне окислення ліпідів відбувається, коли поліненасичені жирні кислоти, такі як лінолева кислота, піддаються атаці АФК [99].

Спектри FTIR обробленої *E. coli* підтвердили виробництво MDA як продукту розпаду мембрани, яке зросло з подовженням часу опромінення [60].

Електронний розпад на TiO_2 вивчали за допомогою лазерної кінетичної спектроскопії в присутності фосфатидилетаноламіну, ліпополісахариду та *E. coli* [98]. Спектроскопічні дослідження з використанням FTIR-спектроскопії показали, що органічні компоненти, пов'язані з TiO_2 , безпосередньо окислюються шляхом відновлення електронних отворів [98, 100]. Висловлено припущення, що пряме окислення клітинних компонентів може відбуватися без виробництва АФК, але тільки якщо клітини знаходяться в прямому контакті з поверхнею TiO_2 . Це повністю узгоджується з більшою ефективністю РСД, коли клітини знаходяться в контакті з TiO_2 , а не в суспензії. Загалом, спектроскопічні дослідження підтверджують світломікроскопічні дослідження та підтверджують порядок руйнування: $\text{OM} \rightarrow \text{IM} \rightarrow \text{PG}$. Деталі кінетичних моделей механізму інактивації представлені Dalrymple et al. [26].

Роль АФК у знищенні бактерій підсумовано на рис. 14.5.

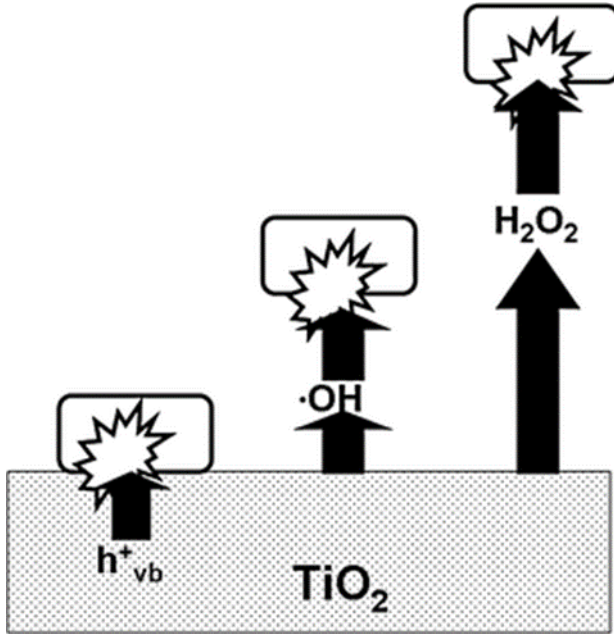


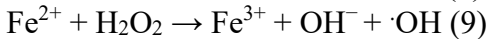
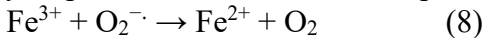
Рис. 14.5 Роль АФК у фотокаталітичній інактивації бактерій. Пряме окиснення компонентів клітини може відбуватися, коли клітини знаходяться в прямому контакті з каталізатором. Гідроксильні радикали та H_2O_2 залучені відповідно поблизу та далеко від каталізатора. Крім того, $\cdot\text{OH}$ може утворюватися шляхом відновлення іонів металу, наприклад $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ [101].

14.6 Роль АФК у механізмі інактивації

Більшість досліджень показують, що АФК відповідальні за інактивацію. Різні автори припускають, що відповідальними є $\cdot\text{OH}$. Перекисне окиснення ліпідів за допомогою АФК було продемонстровано вивільненням MDA як продукту розпаду і була одночасна втрата дихальної активності мембрани, виміряна за допомогою відновлення

2,3,5-трифенілтетразолій хлориду. Поглиначі $\cdot\text{OH}$, диметилсульфоксид і цистеамін, усунули активність РСД суспензій TiO_2 у воді. Однак $\cdot\text{OH}$ є короткоживучими і, ймовірно, не дифундують далі ніж на 1 мкм від поверхні TiO_2 , особливо в присутності органічної речовини. Показано, що інактивація *E. coli* відбувалася навіть після відокремлення від поверхні пористою мембраною товщиною 50 мкм. Однак поглинач вільних радикалів маніт лише пригнічував інактивацію без мембрани, тоді як каталаза, яка розкладала б H_2O_2 , зменшувала знищення як з мембраною, так і без неї [10].

Це свідчить про те, що $\cdot\text{OH}$ і H_2O_2 відповідальні за знищення поблизу TiO_2 , а H_2O_2 діє на відстані. Роль інших АФК, наприклад O_2^- не розглядалася. Однак, в окремому дослідженні, коли клітини відокремлювали від TiO_2 діалізною мембраною, інактивації не спостерігалось [102]. Перекис водню може діяти на відстані, якщо присутні іони заліза, утворюючи $\cdot\text{OH}$ за допомогою реакції Фентона (8 і 9).



Дослідження ролі H_2O_2 і $\cdot\text{OH}$ в іммобілізованому реакторі з тонкою плівкою TiO_2 , активованому УФС за допомогою електронного спінового резонансу, припустило, що $\cdot\text{OH}$ утворюється прямим фотолізом H_2O_2 , а також за рівняннями 3 і 4 [103].

Роль $\cdot\text{OH}$ у сонокатализі TiO_2 (де енергія для подолання забороненої зони забезпечується звуковими хвилями) була запропонована в роботі Ogino et al. [104], які показали, що інактивація гальмується глутатіоном-поглиначем $\cdot\text{OH}$. Встановлено, що гідроксильні радикали, утворені мікрохвильовим опроміненням TiO_2 , посилюють інактивацію кишкової палички [105].

Показано, що гідроксильні радикали є основними АФК, які беруть участь в інактивації цист *S. parvum*, хоча

інші АФК також брали участь [106].

Дослідження з поглиначами гідроксильних радикалів припустили, що інактивація фага в суспензіях TiO_2 також відбувалася через масову фазу $\cdot\text{OH}$, тоді як інактивація бактерій відбувалася як з масовою фазою, так і з поверхневою $\cdot\text{OH}$ [107, 108]. Швидкість інактивації *E. coli* корелювала з концентрацією $\cdot\text{OH}$. Також була запропонована роль інших АФК, таких як H_2O_2 і O_2^- .

Дослідження кишкової палички з дефектом супероксиддисмутази (SOD) показали, що окислювальне пошкодження мембрани в поєднанні з тургорним тиском усередині клітини спочатку пермеабілізує клітинну оболонку, дозволяючи критичним метаболітам вийти [109]. Дослідження окислювального пошкодження, спричиненого TiO_2 у мутантів SOD *E. coli*, показали, що швидкість інактивації була обернено пропорційною активності SOD [110,111].

Кінетичні моделі та додаткові деталі хімічного механізму інактивації представлені Dalrymple et al. [26]. Роль h_{vb}^+ і АФК в інактивації бактерій узагальнено на рис. 14.5.

14.7 Важливість контакту між бактеріями та TiO_2

Багато досліджень показали, що тісний контакт між бактеріями та TiO_2 збільшує ступінь окисного пошкодження. Дослідження дезінфекції води показали, що зважений TiO_2 більш активний, ніж TiO_2 , іммобілізований на поверхнях, наприклад на тонких плівках [112-118]. Ймовірно, це пов'язано зі збільшенням контакту між частинками TiO_2 і бактеріальними клітинами в суспензії, а також збільшенням площі поверхні для виробництва АФК. Низка досліджень підтверджує важливість такого контакту [119-125]. Спільне осадження клітин і частинок TiO_2 із

суспензії посилює інактивацію *E. coli* [126]. Було показано, що певні іони інгібують РСД, наприклад PO_4^{3-} [15, 117, 127-130] та HCO_3^- [63, 133], а швидкість адсорбції на TiO_2 корелює зі швидкістю інактивації бактерій частинками TiO_2 . Світлові мікрофотографії [63, 115, 134] та електронні мікрофотографії чітко показують зв'язування частинок діоксиду титану з бактеріальними клітинами [59, 77, 115, 122, 135]. Мікрофотографія, на якій показано частинки TiO_2 , прикріплені до клітини кишкової палички, показана на рис. 14.6. Контакт з висококристалічним TiO_2 також може спричинити фізичне пошкодження клітин [124, 136].

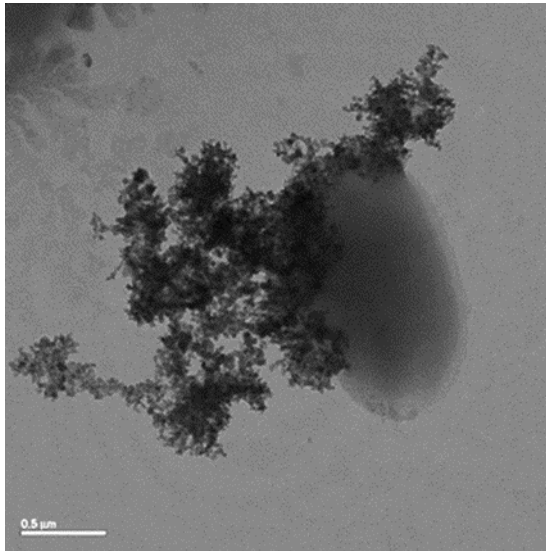


Рис. 14.6 Електронна мікрофотографія *E. coli*, яка показує адгезію між клітинами та TiO_2 у суспензії. Каталізатор Degussa P25 рН 6,0 [115].

Існують певні відмінності у зв'язуванні ізольованих антигенів О *E. coli* з TiO_2 . Так, антигени О8 *E. coli* і *Citrobacter freundii* міцно зв'язувалися з TiO_2 , тоді як

антигени *Stenotrophomonas maltophilia* мали низьку спорідненість з TiO_2 [137]. Сприйнятливість бактерій до різних антигенів O не вивчена. Відмінності у чутливості різних штамів *Legionella pneumophila* корелювали з кількістю насичених жирних кислот 16С з розгалуженим ланцюгом у мембрані [135]. Більш гідрофобні клітини *Flavobacterium sp.* були легше інактивовані PCD, ніж *E. coli* [118], що також могло бути наслідком зміненої взаємодії з TiO_2 .

Benabbou et al. [138] досліджували PCD штаму *E. coli* із надмірною експресією генів *curlI*, *pili*, які посилюють адгезію до абіотичних поверхонь. Однак цей штам був більш стійким, ніж контроль без *pili*, і докази деградації білка свідчать про те, що *pili* деградували до того, як мембрана була пошкоджена, і тому захищали мембрану від пошкодження. Присутність позаклітинних полісахаридів заважає PCD біоплівки *P. aeruginosa* [139] і природної біоплівки [140]. Але це не стосується *Staphylococcus epidermidis* в усій біоплівці, який було інактивовано на каталізаторі TiO_2 [53]. Різні біоплівки та каталізатори можуть пояснити ці аномалії.

Інгібування тісного контакту між коліфагом MS2 і TiO_2 певними катіонами було показано Koizumi і Taуа [127, 128] і швидкість інактивації була пропорційна адсорбції фага на TiO_2 . Sato і Тауа [30, 141] показали, що присутність органічних матеріалів захищає фаг шляхом адсорбції на поверхні TiO_2 , запобігаючи зв'язуванню фага.

14.8 Мінералізація клітин

Показано що після первинного пошкодження клітин і їх загибелі фотокаталіз здатний повністю мінералізувати бактерії на повітряних фільтрах з використанням мічених ^{14}C клітин [142, 143] і для клітин, суспендованих у воді [57,

144]. Загальне окислення *Legionella* за допомогою PCD вимірювали за допомогою аналізу загального органічного вуглецю [135]. Майже повна деградація *E. coli* була продемонстрована при тривалій обробці на вугільному каталізаторі, активованому TiO_2 [76]. Nadochenko et al. [100] за допомогою FTIR показали повне окислення органічної речовини клітини.

Схема механізму інактивації TiO_2 бактерій показана на рис. 14.7.

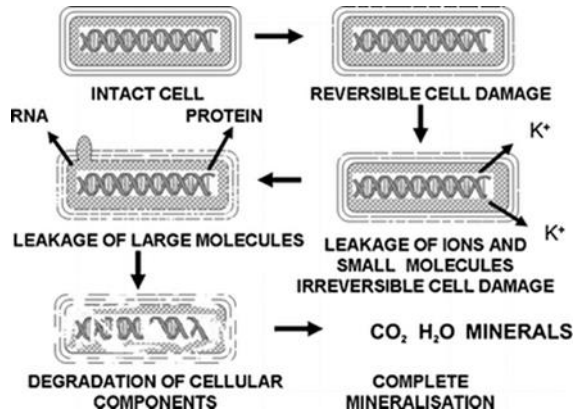


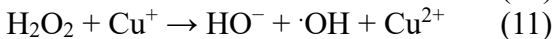
Рис. 14.7 Схема фотокаталітичної інактивації бактерій на TiO_2 (пояснення в тексті).

Автори [10] припускають, що може бути початкове оборотне пошкодження при контакті між клітинами та TiO_2 , яке впливає на проникність мембрани. Це супроводжується посиленням пошкодження всіх шарів клітинної стінки, що забезпечує витік іонів. Пошкодження на цій стадії може бути незворотним і це супроводжується загибеллю клітини. Оскільки пептидоглікан є структурно міцною молекулою, пошкодження може бути не помітним на цій стадії або може

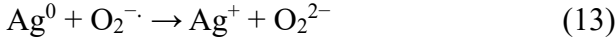
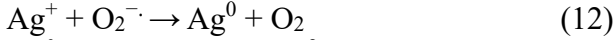
бути локалізованим, якщо TiO_2 контактує з клітинами. Подальше пошкодження мембрани призводить до витoku компонентів з високою молекулярною масою, таких як білки. Це може супроводжуватися протрузією цитоплазматичної мембрани в навколишнє середовище через деградовані ділянки пептидоглікану і, зрештою, лізісом клітини. Потім може відбутися деградація внутрішніх компонентів клітини з наступною повною мінералізацією. Процес деградації може відбуватися поступово з боку клітини, яка контактує з каталізатором.

14.8 Мідь і срібло як засоби підвищення активності PCD

Плівки, імпрегновані міддю, демонструють підвищену активність PCD [39, 40, 64, 145, 146]. Чіткий синергізм фотознищення *E. coli* на плівках TiO_2 , що містять Cu, продемонстрували Sato і Taya [101], які показали, що H_2O_2 утворюється з фотокаталізатора, а Cu^{2+} вимивається з поверхні, але жоден з них не досягає достатньо високих концентрацій, щоб знищити *E. coli* безпосередньо. Вони припустили, що Cu^{2+} відновлюється до Cu^+ [10], яка реагує з H_2O_2 , утворюючи $\cdot\text{OH}$ за допомогою реакції типу Фентона [11], що відповідає за знищення клітин у суспензії. Це пояснює, чому каталаза знижує цю активність. Включення Cu також дало більш високу інактивацію клітин, зв'язаних з TiO_2 . У власній роботі автори [10] спостерігали пошкодження ДНК при використанні поверхонь TiO_2/CuO (рис. 14.4). Таким чином, Cu може також інактивувати клітини шляхом пошкодження ДНК та мембрани. Це узгоджується зі спостережуваним посиленням пошкодження ДНК і білка, викликаного АФК [147].



Подібна синергія була продемонстрована між Ag і TiO₂. Ag стимулює фотокаталіз шляхом посилення поділу зарядів на поверхні TiO₂ [57, 148-152]. Ag⁺ є протимікробним засобом і може також посилювати утворення АФК (рівняння 12, 13 і 14).



Висновки

Генерація АФК шляхом фотокаталізу на TiO₂ здатна інактивувати у воді широкий спектр мікроорганізмів, включаючи ендоспори бактерій. Ця технологія може стати потужною зброєю в боротьбі з інфекційними захворюваннями, особливо з огляду на розробку каталізаторів, що активуються видимим світлом.

Однією з проблем є те, що до недавнього часу не існувало загальноприйнятого стандартного методу перевірки антимікробної ефективності фотокаталітичних процесів. Наприклад, було використано багато різних штамів кишкової палички з різними середовищами росту та умовами тестування. Це дуже ускладнює порівняння результатів різних дослідницьких груп, тому існує нагальна потреба у дослідженні фотокаталітичної активності інактивації.

Література

1. Renz C. (1921) Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helv Chim Acta* 4:961–968. doi:<https://doi.org/10.1002/hlca.192100401101>
2. Jacobsen A.E. (1949) Titanium dioxide pigments—correlation between photochemical reactivity and chalking. *Ind Eng Chem* 41(3):523–526

3. Fujishima A., Honda K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238(5358):37–38
4. Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M. (1976) Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull Environ Contam Toxicol* 16(6):697–701
5. Frank S.N., Bard A.J. (1977) Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at TiO₂ powders. *J Am Chem Soc* 99(1):303–304
6. Matusunga T. (1985) Sterilization with particulate photoconductor. *J Antibact Antifung Agents* 13:211–220
7. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T, Wake H (1985) Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol Lett* 29(1–2):211–214
8. Chen J., Poon C. (2009) Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Build Environ* 44(9):1899–1906
9. Honda H. et al. (1998) Application of photocatalytic reactions caused by TiO₂ film to improve the maintenance factor of lighting systems. *J Illum Eng Soc* 27(1):42–47
10. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. (2011) Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology* 90, 1847–1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>.

11. Carey J.H., Oliver B.G. (1980) The photochemical treatment of wastewater by ultraviolet irradiation of semiconductors. *Water Pollut Res J Can* 15(2):157–185
12. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Wat Res* 44(10):2997–3027
13. Rincón A.G., Pulgarin C. (2004a) Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Appl Catal B* 49(2):99–112
14. Sjogren J.C., Sierka R.A. (1994) Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Appl Environ Microbiol* 60(1):344–347
15. Araña J. et al. (2002) TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater. *Catal Today* 76(2–4):279–289
16. Wei C. et al. (1994) Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ Sci Technol* 28:934–938
17. Makowski A., Wardas W. (2001) Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms. *Curr Top Biophys* 251:19–25
18. Selma M.V. et al. (2008) Heterogeneous photocatalytic disinfection of wash waters from the fresh-cut vegetable industry. *J Food Prot* 71(2):286–292
19. Shiraishi F. et al. (1999) Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial

- cells and organic compounds in an annular-flow reactor. *Chem Eng Sci* 54(10):1547–1552
20. Blake D.M. et al. (1999) Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Sep Purif Methods* 28(1):1–50
 21. Mills A., Le Hunte S. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A* 108(1):1–35
 22. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C* 1(1):1–21
 23. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. (2008) TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 63(12):515–582
 24. Carp O., Huisman C.L., Reller A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 32:33–177
 25. McCullagh C., Robertson J.M.C., Bahnemann D.W., Robertson P.K.J. (2007) The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Res Chem Intermed* 33(3–5):359–375
 26. Dalrymple O.K., Stefanakos E., Trotz M.A., Goswami D.Y. (2010) A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Appl Catal B* 98(1–2):27–38
 27. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005) TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jap J Appl Phys Pt 1* 44(12):8269–8285
 28. Harper J.C., Christensen P.A., Egerton T.A. (2000) Effect of catalyst type on the kinetics of photoelectrical

- disinfection of water inoculated with *E. coli*. *J Appl Electrochem* 31:623–628
29. Miyagi T. et al. (2004) Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity. *Chem Phys Lett* 390(4–6):399–402
 30. Sato T., Taya M. (2006a) Enhancement of phage inactivation using photocatalytic titanium dioxide particles with different crystalline structures. *Biochem Eng J* 28(3):303–308
 31. Shah R.R., Kaewgun S., Lee B.I., Tzeng T.R.J. (2008) The antibacterial effects of biphasic brookite–anatase titanium dioxide nanoparticles on multiple-drug-resistant *Staphylococcus aureus*. *J Biomed Nanotechnol* 4(3):339–348. doi:<https://doi.org/10.1166/jbn.2008.324>
 32. Yu J., Xiong J., Cheng B., Liu S. (2005a) Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal B* 60(3–4):211–221
 33. Kikuchi Y. et al. (1997) Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J Photochem Photobiol A* 106(1–3):51–56
 34. Kühn K.P. et al. (2003) Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere* 53(1):71–77
 35. Brook L.A. et al. (2007) Highly bioactive silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition. *J Photochem Photobiol* 187(1):53–63
 36. Ditta I.B. et al. (2008) Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on *Escherichia coli* and

- bacteriophage T4. *Appl Microbiol Biotechnol* 79(1):127–133. doi:<https://doi.org/10.1007/s00253-008-1411-8>
37. Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. (1998) Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. *Environ Sci Technol* 32(5):726–728
 38. Yu J.C. et al. (2003a) Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate. *Environ Sci Technol* 37(10):2296–2301. doi:<https://doi.org/10.1021/es0259483>
 39. Yates H.M. et al. (2008a) Photo-induced self-cleaning and biocidal behaviour of titania and copper oxide multilayers. *J Photochem Photobiol A* 195(2–3):197–205
 40. Yates H.M. et al. (2008b) The growth of copper oxides on glass by flame assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* 517(2):517–521
 41. Paspaltsis I. et al. (2006) Titanium dioxide photocatalytic inactivation of prions. *J Gen Virol* 87(10):3125–3130
 42. Van Grieken R., Marugan J., Pablos C., Lopez A. (2010) Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive *E. faecalis* and Gram-negative *E. coli* faecal contamination indicator microorganisms. *Appl Catal B* 100:212–220
 43. Armon R., Laot N., Narkis N., Neeman I. (1998) Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO₂ concentrations with or without exposure to O₂. *J Adv Oxid Technol* 3:145–150

44. Cho M. et al. (2007a) Titanium dioxide/UV photocatalytic disinfection in fresh carrots. *J Food Prot* 70(1):97–101
45. Kim B., Kim D., Cho D., Cho S. (2003) Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere* 52(1):277–281. doi:[https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00051-1)
46. Liu H.L., Yang T.C.K. (2003) Photocatalytic inactivation of Escherichia coli and Lactobacillus helveticus by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light. *Proc Biochem* 39(4):475–481. doi:[https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(03\)00084-0](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(03)00084-0)
47. Erkan A., Bakir U., Karakas G. (2006) Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. *J Photochem Photobiol A* 184(3):313–321. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.05.001>
48. Muszkat L. et al. (2005) Solar photo-inactivation of phytopathogens by trace level hydrogen peroxide and titanium dioxide photocatalysis. *Phytoparasitica* 33(3):267–274
49. Pal A. et al. (2005) Photocatalytic inactivation of bioaerosols by TiO₂ coated membrane. *Int J Chem React Eng* 3:14p
50. Pal A., Pehkonen S.O., Yu L.E., Ray M.B. (2007) Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *J Photochem Photobiol A* 186(2–3):335–341. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.09.002>
51. Skorb E.V. et al. (2008) Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite. *Appl Catal B* 84(1–2):94–99

52. Kangwansupamonkon W., Lauruengtana V., Surassmo S., Ruktanonchai U. (2009) Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications. *Nanomed Nanotechnol Biol Med* 5:240–249
53. Dunlop P.S.M. et al. (2010) Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings. *J Photochem Photobiol A* 216:303–310
54. Luo L., Miao L., Tanemura S., Tanemura M. (2008) Photocatalytic sterilization of TiO₂ films coated on Al fiber. *Mater Sci Eng B* 148(1–3):183–186
55. Kubacka A. et al. (2008a) Light-driven novel properties of TiO₂-modified polypropylene-based nanocomposite films. *J Nanosci Nanotechnol* 8(6):3241–3246. doi:<https://doi.org/10.1166/jnn.2008.363>
56. Giannantonio D.J., Kurth J.C., Kurtis K.E., Sobecky P.A. (2009) Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. *Int Biodeterior Biodegrad* 63(3):252–259. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.10.002>
57. Sökmen M., Degerli S., Aslan A. (2008) Photocatalytic disinfection of *Giardia intestinalis* and *Acanthamoeba castellanii* cysts in water. *Exp Parasitol* 119(1):44–48
58. Matsunaga T. et al. (1988) Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl Environ Microbiol* 54(6):1330–1333
59. Saito T., Iwase T., Horie J., Morioka T. (1992) Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci. *J Photochem Photobiol B* 14(4):369–379
60. Hu C., Guo J., Qu J., Hu X. (2007) Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria with AgI/TiO₂ under visible light irradiation. *Langmuir* 23(9):4982–4987

61. Kambala V.S.R., Naidu R. (2009) Disinfection studies on TiO₂ thin films prepared by a sol–gel method. *J Biomed Nanotechnol* 5(1):121–129. doi:<https://doi.org/10.1166/jbn.2009.1002>
62. Huang Z. et al. (2000) Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol A* 130(2–3):163–170
63. Gogniat G. et al. (2006) The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity. *FEMS Microbiol Lett* 258(1):18–24. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2006.00190.x>
64. Wu B. et al. (2010a) Bacterial responses to Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *Sci Total Environ* 408(7):1755–1758
65. Wu P.G., Xie R.C., Shang J.K. (2008) Enhanced visible-light photocatalytic disinfection of bacterial spores by palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide. *J Am Ceram Soc* 9:2957–2962. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02573.x>
66. Wu D. et al. (2009a) Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach. *Surf Coat Technol* 203(24):3728–3733
67. Wu P., Xie R., Imlay J.A., Shang J.K. (2009b) Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide. *Appl Catal B* 88(3–4):576–581
68. Wu P., Imlay J.A., Shang J.K. (2010b) Mechanism of Escherichia coli inactivation on palladium-modified nitrogen-doped titanium dioxide. *Biomater* 31(29):7526–7533

69. Amezaga-Madrid P. et al. (2002) Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films. *FEMS Microbiol Lett* 211(2):183–188
70. Amezaga-Madrid P. et al. (2003) TEM evidence of ultrastructural alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by photocatalytic TiO₂ thin films. *J Photochem Photobiol B* 70(1):45–50. doi:[https://doi.org/10.1016/s1011-1344\(03\)00054-x](https://doi.org/10.1016/s1011-1344(03)00054-x)
71. Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K. (2003b) Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J Photochem Photobiol A* 156(1–3):227–233. doi:[https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(02\)00434-3](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(02)00434-3).
72. Hu C. et al. (2006) Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria. *J Phys Chem B* 110(9):4066–4072
73. Chung C.J. et al. (2009) Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* under various light sources on photocatalytic titanium dioxide thin film. *Surf Coat Technol* 203(8):1081–1085
74. Vacaroiu C. et al. (2009) The effect of thermal treatment on antibacterial properties of nanostructured TiO₂ (N) films illuminated with visible light. *World J Microbiol Biotechnol* 25(1):27–31
75. Erdem A. et al. (2006) Growth and some enzymatic responses of *E. coli* to photocatalytic TiO₂. 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show—NSTI Nanotech 2006 Technical Proceedings, 2006, pp 588–591
76. Li Y., Ma M., Wang X. (2008) Inactivated properties of activated carbon-supported TiO₂ nanoparticles for

- bacteria and kinetic study. *J Environ Sci* 20(12):1527–1533
77. Shah R.R., Kaewgun S., Lee B.I., Tzeng T.R.J. (2008) The antibacterial effects of biphasic brookite–anatase titanium dioxide nanoparticles on multiple-drug-resistant *Staphylococcus aureus*. *J Biomed Nanotechnol* 4(3):339–348. doi:<https://doi.org/10.1166/jbn.2008.324>
78. Gartner M. et al. (2009) The simulation in the real conditions of antibacterial activity of TiO₂ (Fe) films with optimized morphology. *Nanostruct Mater Nanotechnol* 29(8):67–76
79. Miron C. et al. (2005) Photoinduced bactericidal activity of TiO₂ thin films obtained by radiofrequency magnetron sputtering deposition. *J Optoelectron Adv Mater* 7(2):915–919
80. Maness P.C. et al. (1999) Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Appl Environ Microbiol* 65(9):4094–4098
81. Yao Y. et al. (2008c) Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO₂ nanocomposite thin film. *J Biomed Mater Res B* 85B(2):453–460. doi:<https://doi.org/10.1002/jbm.b.30965>
82. Wamer W.G., Yin J.J., Wei R.R. (1997) Oxidative damage to nucleic acids photosensitized by titanium dioxide. *Free Radical Biol Med* 23(6):851–858
83. Hirakawa K. et al. (2004) Photo-irradiated titanium dioxide catalyzes site specific DNA damage via generation of hydrogen peroxide. *Free Radic Res* 38(5):439–447. doi:<https://doi.org/10.1080/1071576042000206487>

84. Wang Y., Yang X. (2005) Photocatalytic effect on plasmid DNA damage under different UV irradiation time. *Indoor Air* 2005. Proc 10th Int Conf Indoor Air Qual Clim 1–5:2962–2965
85. Wang Y., Yang X., Han Z. (2005) Disinfection and bactericidal effect using photocatalytic oxidation. *Trans Hong Kong Inst Eng* 12(1):39–43
86. Gogniat G., Dukan S. (2007) TiO₂ photocatalysis causes DNA damage via Fenton reaction-generated hydroxyl radicals during the recovery period. *Appl Environ Microbiol* 73(23):7740–7743. doi:<https://doi.org/10.1128/aem.01079-07>
87. Shen X.C. et al. (2008) Visible light-induced plasmid DNA damage catalyzed by a CdSe/ZnS-photosensitized nano-TiO₂ film. *Environ Sci Technol* 42(14):5049–5054. doi:<https://doi.org/10.1021/es800668g>
88. Yang X., Wang Y. (2008) Photocatalytic effect on plasmid DNA damage under different UV irradiation time. *Build Environ* 43(3):253–257. doi:<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.02.025>
89. Olive P.L., Bonath J.P., Durand R.E. (1990) Heterogenicity in radiation induced DNA damage and repair in tumor and normal cells. *Radiat Res* 112:86–94
90. Linkous C.A. et al. (2000) Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications. *Environ Sci Technol* 34(22):4754–4758
91. Hong J., Ma H., Otaki M. (2005) Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis. *J Biosci Bioeng* 6:592–597
92. Akiba N., Hayakawa I., Keh E.S., Watanabe A. (2005) Antifungal effects of a tissue conditioner coating agent with TiO₂ photocatalyst. *J Med Dent Sci* 52(4):223–227

93. Peng L., Wenli D., Qisui W., Xi L. (2010) The envelope damage of *Tetrahymena* in the presence of TiO_2 combined with UV light. *Photochem Photobiol* 86(3):633–638
94. Kashige N. et al. (2001) Mechanism of the photocatalytic inactivation of *Lactobacillus casei* phage PL-1 by titania thin film. *Curr Microbiol* 42(3):184–189
95. Lin Z.X. et al. (2006) Inactivation efficiency of TiO_2 on H1N1 influenza virus. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao Chem J Chin Univ* 27(4):721–725
96. Suwalsky M., Schneider C., Mansilla H.D., Kiwi J. (2005) Evidence for the hydration effect at the semiconductor phospholipid-bilayer interface by TiO_2 photocatalysis. *J Photochem Photobiol B* 78(3):253–258
97. Kiwi J., Nadtochenko V. (2004) New evidence for TiO_2 photocatalysis during bilayer lipid peroxidation. *J Phys Chem B* 108(45):17675–17684. doi:<https://doi.org/10.1021/jp048281a>
98. Nadtochenko V. et al. (2006) Laser kinetic spectroscopy of the interfacial charge transfer between membrane cell walls of *E. coli* and TiO_2 . *J Photochem Photobiol A* 181(2–3):401–407
99. Kiwi J., Nadtochenko V. (2005) Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO_2 interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy. *Langmuir* 21(10):4631–4641. doi:<https://doi.org/10.1021/la0469831>
100. Nadtochenko V.A. et al. (2008) Inactivation of pathogenic microorganisms in the photocatalytic process on nanosized TiO_2 crystals. *Russ J Phys Chem B*

- 2(1):105–114. doi:<https://doi.org/10.1007/s11826-008-1016-0>
101. Sato T., Taya M. (2006c) Copper-aided photo sterilization of microbial cells on TiO₂ film under irradiation from a white light fluorescent lamp. *Biochem Eng J* 30(2):199–204. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.002>
 102. Guillard C. et al. (2008) Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *C R Chim* 11(1–2):107–113. doi:<https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.06.007>
 103. Yan G., Chen J., Hua Z. (2009) Roles of H₂O₂ and OH· in bactericidal action of immobilised TiO₂ thin film reactor: an ESR study. *J Photochem Photobiol A* 207:153–159
 104. Ogino C., Farshbaf Dadjour M., Takaki K., Shimizu N. (2006) Enhancement of sonocatalytic cell lysis of *Escherichia coli* in the presence of TiO₂. *Biochem Eng J* 32(2):100–105
 105. Takashima H., Iida Y., Nakamura K., Kanno Y. (2007) Microwave sterilization by TiO₂ filter coated with Ag thin film. *Conf Proc IEEE Int Conf Syst Man Cybernet* 2007:1413–1418
 106. Cho M., Yoon J. (2008) Measurement of OH radical concentration for inactivating *Cryptosporidium parvum* using photo/ferrioxalate and photo/TiO₂ systems. *J Appl Microbiol* 104(3):759–766. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03682.x>
 107. Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J. (2004) Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Wat Res* 38(4):1069–1077

108. Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J. (2005) Different inactivation behaviors of ms-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Appl Environ Microbiol* 71(1):270–275
109. Imlay J.A., Fridovich I. (1992) Suppression of oxidative envelope damage by pseudoreversion of a superoxide dismutase-deficient mutant of Escherichia coli. *J Bacteriol* 174(3):953–961
110. Koizumi Y. et al. (2002) Deactivation kinetics of Escherichia coli cells correlated with intracellular superoxide dismutase activity in photoreaction with titanium dioxide particles. *J Chem Technol Biotechnol* 77(6):671–677
111. Kim S.Y., Nishioka M., Taya M. (2004) Promoted proliferation of an SOD-deficient mutant of Escherichia coli under oxidative stress induced by photoexcited TiO₂. *FEMS Microbiol Lett* 236(1):109–114
112. Lee S., Nishida K., Otaki M., Ohgaki S. (1997) Photocatalytic inactivation of phage Q β By immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst. *Wat Sci Technol* 35:101–106
113. Otaki M., Hirata T., Ohgaki S. (2000) Aqueous microorganisms inactivation by photocatalytic reaction. *Wat Sci Technol* 42(3–4):103–108
114. Sun D.D., Tay J.H., Tan K.M. (2003) Photocatalytic degradation of E. coliform in water. *Wat Res* 37(14):3452–3462. doi:[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00228-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00228-8)
115. Gummy D., Rincon A.G., Hajdu R., Pulgarin C. (2006b) Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: different types of suspended and

- fixed TiO₂ catalysts study. *Sol Energy* 80(10):1376–1381. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.04.026>
116. Marugan J., van Grieken R., Pablos C., Sordo C. (2006) Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms. *Wat Res* 44(3):789–796
117. Marugan J., van Grieken R., Sordo C., Cruz C. (2008) Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Appl Catal B* 82(1–2):27–36
118. Cohen-Yaniv V., Narkis N., Armon R. (2008) Photocatalytic inactivation of *Flavobacterium* and *E. coli* in water by a continuous stirred tank reactor (CSTR) fed with suspended/immobilised TiO₂ medium. *Wat Sci Technol* 58(1):247–252. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2008.664>
119. Horie Y., David D.A., Taya M., Tone S. (1996a) Effects of light intensity and titanium dioxide concentration on photocatalytic sterilization rates of microbial cells. *Ind Eng Chem Res* 35(11):3920–3926
120. Horie Y., Taya M., Tone S. (1996b) Photocatalytic sterilization of microbial cells with titania thin film prepared by sol–gel method. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 22(5):1244–1245
121. Horie Y., Taya M., Tone S. (1998) Effect of cell adsorption on photosterilization of *Escherichia coli* over titanium dioxide-activated charcoal granules. *J Chem Eng Jpn* 31(6):922–929
122. Gummy D. et al. (2006a) Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence

- of the isoelectric point. *Appl Catal B* 63:76–84.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.013>
123. Pratap Reddy M., Phil H.H., Subrahmanyam M. (2008) Photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* over titanium(IV) oxide supported on Zeolite. *Catal Lett* 123(1–2):56–64
124. Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J. (2009) Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *J Photochem Photobiol A* 202(2–3):92–98.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>
125. Cheng C.L. et al. (2009) The effects of the bacterial interaction with visible-light responsive titania photocatalyst on the bactericidal performance. *J Biomed Sci* 16(7):10
126. Salih F.M. (2004) Water purification by a combination of sunlight, titanium dioxide and alum. Proceedings of the 2004 World Water and Environmental Resources Congress: Critical Transitions in Water and Environment Resources Management, pp 2918–2926
127. Koizumi Y., Taya M. (2002a) Photocatalytic inactivation rate of phage MS2 in titanium dioxide suspensions containing various ionic species. *Biotechnol Lett* 24(6):459–462
128. Koizumi Y., Taya M. (2002b) Kinetic evaluation of biocidal activity of titanium dioxide against phage MS2 considering interaction between the phage and photocatalyst particles. *Biochem Eng J* 12(2):107–116
129. Christensen P.A. et al. (2003) Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E.coli* suspensions by titanium dioxide. *Appl Catal B* 41(4):371–386

130. Rincón A.G., Pulgarin C. (2004b) Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection. *Appl Catal B* 51(4):283–302
131. Egerton T.A. et al. (2006) Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment. *Int J Environ Pollut* 27(1–3):2–19
132. Xiong B. et al. (2006) Antibacterial kinetics of TiO₂/montmorillonite photocatalyst. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/Cheml React Eng Technol* 22(6):507–512
133. Rincón A.G., Pulgarin C. (2005) Use of coaxial photocatalytic reactor (caphore) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. *Catal Today* 101(3–4):331–344
134. Nadtochenko V.A., Rincon A.G., Stanca S.E., Kiwi J. (2005) Dynamics of E. coli membrane cell peroxidation during TiO₂ photocatalysis studied by ATR-FTIR spectroscopy and AFM microscopy. *J Photochem Photobiol A* 169(2):131–137
135. Cheng Y.W., Chan R.C.Y., Wong P.K. (2007) Disinfection of Legionella pneumophila by photocatalytic oxidation. *Wat Res* 41(4):842–852. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.033>
136. Liu L., John B., Yeung K.L., Si G. (2007c) Non-UV based germicidal activity of metal-doped TiO₂ coating on solid surfaces. *J Environ Sci* 19(6):745–750
137. Jucker B.A., Harms H., Hug S.J., Zehnder A.J.B (1997) Adsorption of bacterial surface polysaccharides

- on mineral oxides is mediated by hydrogen bonds. *Colloids Surf B* 9(6):331–343
138. Benabbou A.K., Derriche Z., Felix C., Lejeune P., Guillard C. (2007) Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*—effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Appl Catal B* 76(3–4):257–263. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.026>
139. Gage JP, Roberts TM, Duffy JE (2005) Susceptibility of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm to UV-A illumination over photocatalytic and non-photocatalytic surfaces. *Biofilms* 2(3):155–163
140. Liu Y., Li J., Qiu X., Burda C. (2007a) Bactericidal activity of nitrogen-doped metal oxide nanocatalysts and the influence of bacterial extracellular polymeric substances (EPS). *J Photochem Photobiol A* 190(1):94–100
141. Sato T., Taya M. (2006b) Kinetic consideration of the effect of organic impurities on photocatalytic phage inactivation with TiO₂. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 32(3):288–292
142. Jacoby W.A. et al. (1998) Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environ Sci Technol* 32(17):2650–2653
143. Wolfrum E.J. et al. (2002) Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide-coated surfaces. *Environ Sci Technol* 36(15):3412–3419. doi:<https://doi.org/10.1021/es011423j>
144. Cooper A.T., Goswami D.Y., Block S.S. (1997) Simultaneous detoxification and disinfection of water by

- solar photocatalytic treatment. *Int Sol Energy Conf* 1997:277–282
145. Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K. (2003a) Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination. *Environ Sci Technol* 37(20):4785–4789.
doi:<https://doi.org/10.1021/es034106g>
146. Foster H.A. et al. (2010) Antimicrobial activity of titania/silver and titania/copper films prepared by CVD. *J Photochem Photobiol A* 216:283–289.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.017>
147. Cervantes-Cervantes M.P., Calderon-Salinas J.V., Albore A., Munoz-Sanchez J.L. (2005) Copper increases the damage to DNA and proteins caused by reactive oxygen species. *Biol Trace Elem Res* 103(3):229–248
148. He C., Yu Y., Hu X., Larbot A. (2002) Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Appl Surf Sci* 200:239–247
149. Hirakawa T., Kamat P.V. (2005) Charge separation and catalytic activity of Ag–TiO₂ core–shell composite clusters under UV irradiation. *J Am Chem Soc* 127(11):3928–3934
150. Kubacka A., Ferrer M., Martínez-Arias A., Fernández-García M. (2008b) Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: study of Escherichia coli inactivation. *Appl Catal B* 84(1–2):87–93
151. Liu H.R. et al. (2007b) Structure and antibacterial properties of Ag-doped TiO₂ porous materials. *Bioceramics* 19 published in *Key Eng Mater* 330–332(II):995–998

152. Musil J. et al. (2009) Two-functional direct current sputtered silver-containing titanium dioxide thin films. *Nanoscale Res Lett* 4(4):313–320. doi:<https://doi.org/10.1007/s11671-008-9244-z>

РОЗДІЛ 15

РИБОФЛАВІН ЯК ЗАСІБ ПОСИЛЕННЯ АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ СОНЯЧНОЇ ДЕЗИНФЕКЦІЇ

У роботі [1] встановлено, що рибофлавін значно підвищив ефективність модельованої сонячної дезінфекції (SODIS) при $150 \text{ Вт}\cdot\text{м}^2$ проти різних мікроорганізмів, включаючи *Escherichia coli*, *Fusarium solani*, *Candida albicans* і *Acanthamoeba polyphaga trophozoites* ($>3-4 \log_{10}$) через 2-6 годин; $P < 0,001$). Інактивацію цист *A. polyphaga* ($3,5 \log_{10}$ через 6 годин) отримано лише за наявності рибофлавіну та опромінення $250 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Аналіз літератури показав, що комбінація UVA-випромінювання та рибофлавіну (вітамін B_2) має терапевтичне застосування при лікуванні бактеріальних і грибкових очних патогенів [2, 3], а також запропонована як метод знезараження продуктів донорської крові перед переливанням [4].

Ефективність імітованого сонячного світла при оптичній вихідній потужності опромінення $150 \text{ Вт}/\text{м}^2$ окремо (SODIS) і в присутності 250 мкМ рибофлавіну (SODIS-R) проти досліджуваних мікроорганізмів наведено в табл. 15.1. За винятком спор *B. subtilis* та цист *A. polyphaga*, SODIS-R забезпечував ефективну інактивацію мікроорганізмів порівняно з одним SODIS ($P < 0,001$). У більшості випадків SODIS-R досягав повної інактивації через 2 години, порівняно з 6 годинами для SODIS окремо (табл. 15.1). Для трофозоїтів *F. solani*, *C. albicans* і *A. polyphaga* лише SODIS-R досягав повного знищення мікроорганізмів через 4-6 годин ($P < 0,001$). Усі контрольні експерименти, в яких експерименти були захищені від джерела світла, не показали зниження життєздатності мікроорганізмів протягом тривалого часу.

Ефективність модельованого SODIS протягом 6 годин окремо та з 250 мкМ рибофлавіну (SODIS-R)

Мікроорганізм	Умови ^a	Log ₁₀ зниження життєздатності за вказану годину експозиції ^b			
		1	2	4	6
1	2	3	4	5	6
<i>E. coli</i>	SODIS	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,1	5,7 ± 0,0	5,7 ± 0,0
	SODIS-R	1,1 ± 0,0	5,7 ± 0,0	5,7 ± 0,0	5,7 ± 0,0
<i>L. pneumophila</i>	SODIS	0,7 ± 0,2	1,3 ± 0,3	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2
	SODIS-R	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0
<i>P. aeruginosa</i>	SODIS	0,7 ± 0,0	1,8 ± 0,0	4,9 ± 0,0	4,9 ± 0,0
	SODIS-R	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
<i>S. aureus</i>	SODIS	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,2 ± 0,0	6,2 ± 0,0
	SODIS-R	0,2 ± 0,1	6,3 ± 0,0	6,3 ± 0,0	6,3 ± 0,0
<i>C. albicans</i>	SODIS	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
	SODIS-R	0,1 ± 0,0	0,7 ± 0,1	5,3 ± 0,0	5,3 ± 0,0
<i>F. solani</i> <i>conidia</i>	SODIS	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,7 ± 0,1
	SODIS-R	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	4,4 ± 0,0

1	2	3	4	5	6
<i>B. subtilis</i> <i>spores</i>	SODIS	0,3 ± 0,0	± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	SODIS-R	0,1 ± 0,1	± 0,1	0,3 ± 0,3	0,1 ± 0,0
	SODIS (250 Вт/М ²)	0,1 ± 0,0	± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0
	SODIS-R (250 Вт/М ²)	0,0 ± 0,0	± 0,0	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0
	SODIS (320 Вт/М ²)	0,1 ± 0,1	± 0,0	0,0 ± 0,1	4,3 ± 0,0
	SODIS-R (320Вт/М ²)	0,1 ± 0,0	± 0,1	0,9 ± 0,0	4,3 ± 0,0
<i>A. polyphaga</i> <i>trophozoites</i>	SODIS	0,4 ± 0,2	± 0,1	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1
	SODIS-R	0,3 ± 0,1	± 0,1	2,3 ± 0,4	3,1 ± 0,2
	SODIS, natural ^c	0,3 ± 0,1	± 0,1	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,2
	SODIS-R, natural ^c	0,2 ± 0,1	± 0,2	2,2 ± 0,3	2,9 ± 0,3
<i>A. polyphaga</i> <i>cysts</i>	SODIS	0,4 ± 0,1	± 0,3	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
	SODIS-R	0,4 ± 0,2	± 0,2	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,3
	SODIS (250 Вт/М ²)	0,0 ± 0,1	± 0,3	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,2
	SODIS-R (250 Вт/М ²)	0,4 ± 0,2	± 0,2	0,8 ± 0,1	3,5 ± 0,3
	SODIS (250 Вт/М ²) ^c	0,0 ± 0,3	± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1
	SODIS-R (250 Вт/М ²) ^c	0,1 ± 0,1	± 0,2	0,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2

^a Умови експерименту - інтенсивність 150 Вт/м². ^b Наведені значення є середніми значеннями ± стандартні помилки середніх значень із трьох експериментів. ^c Додаткові експерименти були проведені з використанням природної прісної води.

На високостійкі цисти *A. polyphaga* та спори *B. subtilis* SODIS або SODIS-R не впливали при опроміненні 150 Вт/м². Однак значне зниження життєздатності цист спостерігалось через 6 годин, коли опромінення підвищували до 250 Вт/м² лише для SODIS-R ($P < 0,001$; табл. 15.1). Для спор інактивацію отримано лише при 320 Вт/м² після 6-годинної експозиції, і не спостерігалось ніякої різниці між SODIS і SODIS-R (табл. 15.1). Раніше автори [1] повідомляли про інактивацію $>2\text{-log}_{10}$ через 6 годин для цист *Acanthamoeba* за допомогою SODIS при вищому оптичному опроміненні 850 Вт/м² у порівнянні з $0,1\text{-log}_{10}$, яке спостерігалось тут за нижчої інтенсивності 250 Вт/м² або $3,5\text{-log}_{10}$ за допомогою SODIS-R.

Експерименти з інактивації, проведені з цистами *Acanthamoeba* та трофозоїтами, суспендованими в природній прісній воді, дали результати, порівняні з результатами, отриманими з розчином Рінгера ($P > 0,05$; табл. 15.1). Однак визнається, що результати цього дослідження ґрунтуються на лабораторній та прісній воді і що відмінності в якості води через зміни каламутності, рН та мінерального складу можуть мати значення і суттєво впливати на продуктивність SODIS [5]. Тому, необхідні подальші дослідження для оцінки підвищеної ефективності SODIS-R шляхом використання природних вод різного складу в районах, де цей метод буде використовуватися.

У попередніх дослідженнях із застосуванням SODIS у лабораторних умовах використовувалися лампи, що забезпечують випромінювання 850 Вт/м² для відображення типових умов природного сонячного світла [6-10]. Тут використано опромінення від 150 до 320 Вт/м², щоб отримати більш повільну інактивацію мікроорганізмів і, отже, визначити потенційний ефект посиленого впливу рибофлавіну на SODIS.

На завершення це дослідження [1] показало, що

додавання рибофлавіну значно підвищує ефективність моделювання SODIS проти ряду мікроорганізмів. Точний механізм, за допомогою якого фотоактивованій рибофлавін посилює антимікробну активність, невідомий, але дослідження показали, що цей процес частково може бути зумовлений утворенням синглетного кисню, H_2O_2 , супероксиду та гідроксильних вільних радикалів [11]. Необхідні подальші дослідження, щоб оцінити потенційну користь SODIS, посиленого рибофлавіном, у зниженні захворюваності на шлунково-кишкові інфекції в громадах, де відсутня безпечна питна вода.

Література

1. Heaselgrave W., Kilvington S. 2010. Antimicrobial Activity of Simulated Solar Disinfection against Bacterial, Fungal, and Protozoan Pathogens and Its Enhancement by Riboflavin *Applied and Environmental Microbiology*, , Vol. 76, No. 17 p. 6010-6012
2. Martins S. A. et al. 2008. Antimicrobial efficacy of riboflavin/UVA combination (365 nm) in vitro for bacterial and fungal isolates: a potential new treatment for infectious keratitis. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* 49:3402-3408.
3. Micelli Ferrari T. et al. 2009. Escherichia coli keratitis treated with ultraviolet A/riboflavin corneal cross-linking: a case report. *Eur. J. Ophthalmol.* 19:295-297.
4. Blajchman M. A., M. Goldman, F. Baeza. 2004. Improving the bacteriological safety of platelet transfusions. *Transfus. Med. Rev.* 18:11-24.
5. Rainey R. C., A. K. Harding. 2005. Drinking water quality and solar disinfection: effectiveness in peri-urban households in Nepal. *J. Water Health* 3:239-248.
6. Heaselgrave W. et al. 2006. Solar disinfection of

- poliovirus and *Acanthamoeba polyphaga* cysts in water—a laboratory study using simulated sunlight. *Lett. Appl. Microbiol.* 43:125-130.
7. Joyce T. M., K. G. McGuigan, M. Elmore-Meegan, R. M. Conroy. 1996. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Appl. Environ. Microbiol.* 62:399-402.
 8. Lonnen J. et al. 2005. Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Res.* 39:877-883.
 9. McGuigan K. G. et al. 2006. Batch solar disinfection inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water. *J. Appl. Microbiol.* 101:453-463.
 10. Mendez-Hermida F. et al. 2005. Effect of batch-process solar disinfection on survival of *Cryptosporidium parvum* oocysts in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 71:1653-1654.
 11. Joshi P. C. 1985. Comparison of the DNA-damaging property of photosensitised riboflavin via singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and superoxide radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ mechanisms. *Toxicol. Lett.* 26:211-217.

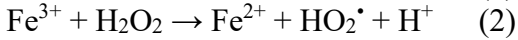
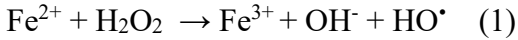
РОЗДІЛ 16

ПРОЦЕС ФРУТО-ФЕНТОН ДЛЯ ПОСИЛЕННЯ СОНЯЧНОЇ ДЕЗІНФЕКЦІЇ

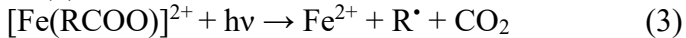
Дослідження [1] спрямоване на посилення сонячної дезінфекції (SODIS) за допомогою процесу фото-Фентона шляхом повторного використання фруктових відходів. З цією метою чисті органічні кислоти, присутні у фруктах і харчових відходах, були протестовані та порівняні з синтетичними комплексоутворювачами. Завдяки сонячному світлу комплекси між залізом і штучними або природними хелаторами можуть бути відновлені за допомогою переносу заряду ліганд-метал (LMCT) під час дезінфекції. Цільові комплекси були фотоактивними під сонячним світлом, і було оцінено співвідношення Fe: ліганд для комплексів заліза, отриманих *ex situ*, для досягнення балансу між розчиненням заліза та конкуренцією з бактеріями як мішенню для окислювачів. Крім того, екстракти відходів, що містять природні кислотні ліганди, були чудовою сировиною для цілей покращення дезінфекції. Дійсно, лимонний і апельсиновий сік або настої з їх шкірки виявилися більш ефективними, ніж комерційно доступні органічні кислоти. Встановлено повну інактивацію менш ніж за 1 годину за допомогою цього нового процесу «фруто-Фентона», тобто в присутності фруктового похідного ліганда, Fe(II) і H₂O₂. Нарешті, його застосування у воді озера Леман і створення комплексу на місці призвело до ефективної інактивації бактерій, навіть у помірно лужних поверхневих водах.

Прогресивні процеси окислення (AOP) за допомогою сонця мають великий потенціал дезінфекції [2, 3]. SODIS є основою різних AOP. Зокрема, процес фото-Фентона (Fe²⁺/H₂O₂/hv) може призвести до багатообіцяючих застосувань для громад з бідними ресурсами порівняно з

іншими АОР, які використовують складне обладнання та дорогі реагенти [4-7]. Цей процес генерує високореакційноздатні гідроксильні радикали відповідно до наступної основної реакції (рівняння 1), де рівняння 2 є кінетично обмежуючим етапом у регенерації Fe^{3+} до Fe^{2+} [8]:



Опромінення прискорює процес фото-Фентона, що дозволяє швидше регенерувати Fe^{2+} [9, 10]. рН процесу сприймався як обмежуючий фактор для фотофентонових систем, оскільки FeOH^{2+} , найбільш фотоактивний гідроксильний комплекс Fe^{3+} , переважає при низькому рН (2,8) [7, 10] і є значно нижчим при вищому рН [10]. Органокомплекси заліза, які поглинають світло в сонячному спектрі та є стабільними при рН навколишнього середовища, можуть пом'якшити залежність від рН традиційних фотофентонових систем [11-14]. EDTA, EDDS, NTA, цитрат та інші є джерелами ефективних органічних лігандів у майже нейтральних процесах фото-Фентона [12, 15], де відновлення відбувається через перенесення заряду між лігандом і металом (LMCT), між органічним лігандом і залізом, при цьому ліганд діє як донор електронів (Рівняння 3 показує схему реакції). Інші біорозкладані катализатори Фентона, про які повідомляється в літературі, діють таким же чином для отримання подальших АФК відповідно до рівняння (4).



Однак синтетичні ліганди, такі як EDTA, EDDS і NTA, не є ні дешевими, ні легкими для доступу в сільській місцевості та країнах, що розвиваються, і деякі з цих сполук були ідентифіковані як шкідливі [7, 16]. З іншого боку, природні ліганди, такі як лимонна, винна, аскорбінова,

яблучна та хінна кислоти, дешевші за синтетичні, біологічно розкладаються та потенційно легше доступні в країнах, що розвиваються, але їх чисті форми все ще важко знайти в цих регіонах. На щастя, плоди містять природні ліганди. Фрукти та їх частини дешевші та легші для отримання, ніж чисті хімікати, і є одним із основних побічних продуктів харчової промисловості. Наприклад, у Південній Африці 44% (за масою) харчових відходів складаються з фруктів і овочів [17].

Ідея використання агропромислових побічних продуктів для покращення існуючого процесу відповідає поточним глобальним проблемам, таким як перевиробництво та надмірне споживання в промислово розвинених країнах, а також брак ресурсів у країнах, що розвиваються [18]. Цитрусові особливо багаті органічними кислотами і ефективно посилюють процес фото-Фентона в різних контекстах [19]. За даними Flores et al., в апельсинах міститься 2,4 г органічних кислот на 100 г маси плоду (FW), із яких лимонна (CA), яблучна (MA), глутамінова (GA) і хінна (QA) кислоти складають 91,3 мас.%, 5,8 мас.%, 2,2 мас.%, 0,6 мас.% відповідно [20]. В лимонах 5,5 г органічних кислот на 100 г FW включають лимонну, яблучну, глутамінову та хіну кислоти (93,6 мас.%, 4,1 мас.%, 1,4 мас.%, 0,8 мас.%, відповідно) [20]. Аскорбінова кислота (AK) також міститься в цитрусових [21]. Крім лимонної кислоти, інші органічні сполуки, такі як флавоноїди або дубильні кислоти, також можуть відігравати роль у процесі LMCT. Однак лимонна кислота є переважаючим комплексоутворювачем у лимонах і апельсинах [22]. Тепер зрозуміло, що існує невикористаний ресурс, який потенційно може покращити SODIS біосумісним способом, одночасно рухаючись у напрямку сталого повторного використання ресурсів.

У цій роботі [1] розроблено застосовну процедуру

для ефективного використання органічних кислот із фруктових побічних продуктів і сприяння LMCT для посилення процесу фото-Фентона для знищення патогенів у питній воді в умовах бідних ресурсів. Це дослідження представляє систематичне порівняння різних лігандів та їх комплексів заліза з розумінням їх молекулярних структур і ролі в покращенні їх дезінфекційної здатності. По-перше, характеристика фотоактивності комплексів надається та пояснюється за допомогою константи умовного зв'язування ліганду K_f' при різних значеннях рН (3 і 7). Крім того, дослідження показує покращені результати сонячної дезінфекції процесу «fruto-Fenton» (від грецького: “φρούτο” = fruit) з LMCT, використовуючи *ex situ* приготовлені ліганди з чистими формами природних органічних кислот (CA, AA, TA, GA, QA, MA), синтетичні ліганди (EDTA, NTA, EDDS) або безпосередньо чистий фруктовий сік і екстракт їх шкірки як джерело лігандів органічних кислот. Нарешті, валідація шляхом дезінфекції лужної води озера Леман з додаванням кишкової палички відбулася ефективно, навіть за умови приготування ліганду на місці, м'якого додавання реагенту та умов помірної температури/опромінення.

16.1 Залізо-лігандна фотоактивність

Щоб зрозуміти виникнення процесу LMCT під час опромінення, вкрай важливо отримати уявлення про еволюцію елементів, які будуть використані, а саме їхню фотоактивність. У цьому дослідженні [1] використовували іони заліза та їх комплекси з органічними лігандами для сприяння бактеріальній дезінфекції в присутності H_2O_2 під сонячним світлом (900 Вт/м^2). Тому важливо зрозуміти фотоактивність окремих елементів, а саме іонів заліза, лігандів, а також їх комплексів. Спочатку було виміряно

поглинання розчинів Fe(II) і Fe(III) при 5 мг/л. Обидва іони були фотоактивними в області між 250 і 550 нм. Крім того, при збільшенні рН спектри Fe(II) збільшувалися, а спектри Fe(III) зменшувалися; отже, гідроксиди Fe(II) були більш фотоактивними, а гідроксиди Fe(III) – менш фотоактивними. Крім того, було досліджено поглинання розчину ліганду, і всі ліганди поглинали від 200 до 300 нм. АА і ТА показали найвищу абсорбцію. Дійсно, ці два ліганди мають найвищу здатність стабілізувати електрон завдяки більш стабільним резонансним структурам порівняно з іншими [23, 24]. Таким чином, наступні дослідження будуть більше зосереджені на АА, ТА та СА, а не на комплексах GA, QA та MA. СА слугує еталоном, оскільки він найбільш вивчений у літературі та найбільш поширений у фруктах [7, 25, 26]. Комплекси з першими трьома лігандами досліджували як з Fe(II), так і з Fe(III) при різних молярних співвідношеннях (1:1, 1:2 і 1:5) і значеннях рН (5, 6, 7 і 8) (рис. 16.1). Усі інші комплекси вивчали лише при рН 7 із співвідношенням Fe(II,III):ліганд 1:1 (рис. 16.2).

На рис. 16.1 показано тривимірний графік поглинання на певній довжині хвилі як функції рН і співвідношення залізо:ліганд (Fe:L). Вибрана довжина хвилі була тією, де спостерігалось найвище поглинання. Для комплексів СА і ТА абсорбція мала тенденцію до збільшення зі збільшенням рН, тоді як співвідношення Fe:L не мало істотного впливу. Відповідно до поглинань, виявлених на рис. 16.1a, b при високих значеннях рН (7 і 8), комплекси Fe(II) поглинають більше, ніж комплекси з Fe(III), і навпаки відбувається при нижчих значеннях рН (5 і 6). Така інверсія не відбувається у випадку комплексів АА, ймовірно, через переважний вплив АА на оптичну густину. З іншого боку, співвідношення Fe:L мало значний вплив на комплекси АА як для Fe(II), так і для Fe(III). Це пов'язано з наявністю вільної аскорбінової кислоти у високому

співвідношенні та її вищою здатністю, порівняно з іншими лігандами, стабілізувати збуджений стан або радикальні форми, що призводить до більш високого поглинання [24].

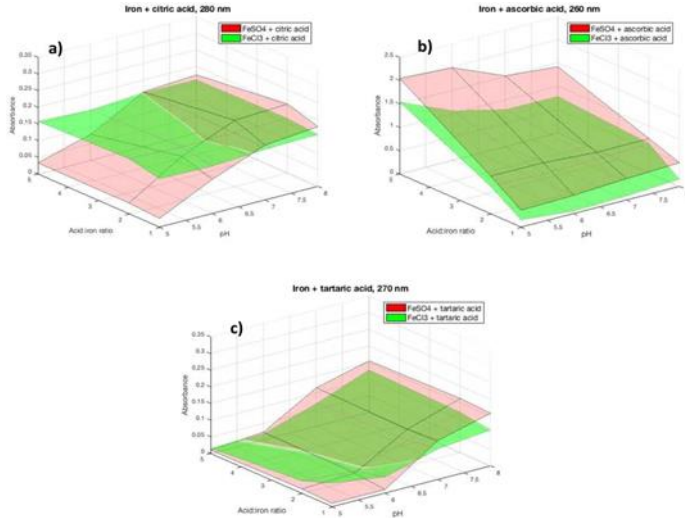


Рис. 16.1. Тривимірні графіки абсорбції як функції рН і молярного співвідношення Fe:L для трьох комплексів із залізом(II) і залізом(III). А) залізо-лимонна кислота; Б) залізо-аскорбінова кислота; і С) залізо-винна кислота. $[Fe^{2+,3+}] = 5$ мг/л.

На рис. 16.2 показано, що всі комплекси були більш фотоактивними в областях UVB та UVA. Однак вони також виявляють фотоактивність у видимому діапазоні. Зокрема, комплекси Fe(II) мали вищу абсорбцію, ніж комплекси з Fe(III) у всіх випадках. Тим не менш, всі комплекси здатні поглинати сонячне випромінювання і можуть бути використані для посилення SODIS. Однак ключем до успішного застосування посилення, опосередкованого

лігандом, було б використання контейнерів з якомога вищою УФ-прозорістю, оскільки поглинання видимого світла комплексами дуже слабке [27, 28].

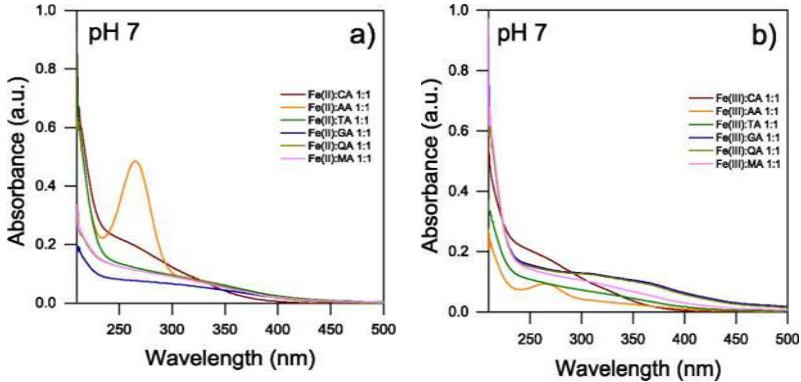


Рис. 16.2. Спектри поглинання для комплексів А) Fe(II)-ліганд і Б) Fe(III)-ліганд при рН 7 із молярним співвідношенням 1:1. $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] = 5 \text{ мг/л}$; Позначення СА, АА, ТА, ГА, QA, МА призначені для лимонної кислоти, аскорбінової кислоти, винної кислоти, глютамінової кислоти, хінної кислоти та яблучної кислоти відповідно.

Поряд із поглинанням комплексів, їхній квантовий вихід є важливим параметром для розуміння відносної здатності ліганду передавати заряд залізу. Відповідно до літератури, квантовий вихід цільових комплексів коливається від 0,25 до 0,91 і залежить від рН, стехіометрії та якості матриці [29-33]. Оскільки це дослідження спрямоване на оцінку здатності екстрактів фруктових відходів посилювати SODIS, а не здатність лігандів вести LMCT, цілісна оцінка зв'язку між квантовим виходом і всіма параметрами реакції тут не представлена.

16.2 Уявлення про константу умовного зв'язування ліганду (K_f') і механізм LMCT

Коли каталітичний процес відбувається через металоорганічні сполуки, важливо оцінити термодинаміку взаємодії між центральним металом і його органолігандом, а отже, його константу умовного зв'язування (K_f'). K_f' є силовою константою комплексів, яка залежить від рН розчину і строго корелює з pK_a цільового ліганду [34]. На рис. 16.3 показано значення K_f' комплексів Fe(II) при рН 3 і 7.

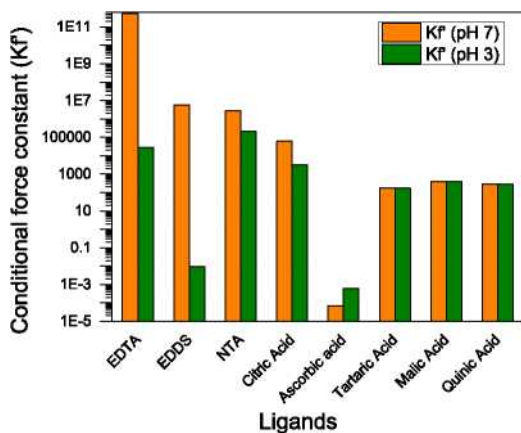


Рис. 16.3 K_f' при рН 7 і 3 для різноманітних комплексів з Fe(II).

Fe(II) було обрано як еталонний центральний іон, оскільки експерименти з фотоактивністю дали найбільш багатообіцяючі результати для останнього. Синтетичні ліганди (ЕДТА, ЕДДС, НТА) показали найвищу здатність до комплексоутворення заліза при рН 7, але сила комплексів ЕДТА і ЕДДС знижувалася при нижчих значеннях рН. АА призвело до ліганду з незначною здатністю стабілізувати

Fe(II) у розчині. Однак, незважаючи на їхню загалом нижчу здатність утворювати комплекс із залізом, природні ліганди менш чутливі до рН розчину. Це робить природні лігандні комплекси більш універсальними в різноманітних середовищах і, отже, потенційно більш застосовними.

Розуміння міцності комплексу в розчині є надзвичайно важливим для з'ясування здатності ліганду здійснювати перенесення електронів. Дійсно, розумно уявити собі дихотомію між здатністю ліганд для підтримки заліза в розчині та їх здатність стабілізувати радикали, отже, для виконання LMCT. На рис. 16.4 показано схематичне зображення шляхів інактивації бактерій у присутності лігандів.

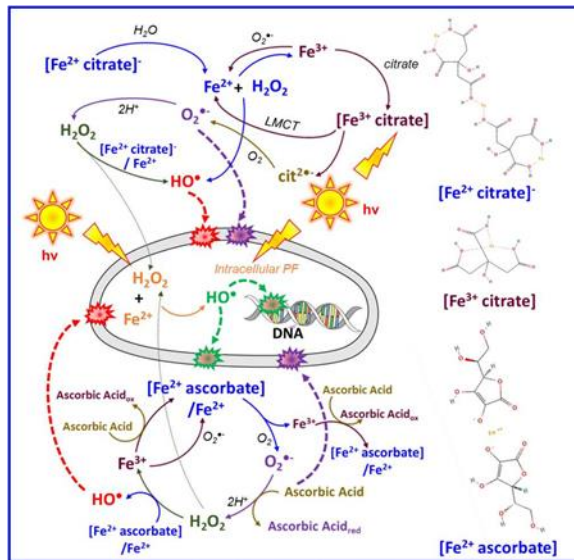


Рис. 16.4. Схема шляхів інактивації бактерій сонячного фотофентонового процесу з комплексом Fe (Fe:L) з акцентом на події LMCT. (Адаптована від /7, 35/).

Ліганди полегшують реакцію фото-Фентона, оскільки вони фотоактивні під сонячним світлом і ініціюють кілька дій, пов'язаних з Фентоном [9]. На рис. 16.4 показано, що механізм відновлення включає утворення радикалів супероксиду/гідропероксиду ($O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$) і H_2O_2 , які можуть додатково синергетично ініціювати фото-Фентон-залежну бактеріальну інактивацію [7, 9, 25] у розчині.

Існує два механізми регенерації заліза під світлом: через внутрішній або зовнішній механізм перенесення електронів [36]. Спочатку $[Fe^{3+}-L_n]$ збуджується до стану $[Fe^{3+}-L_n]^{\bullet}$. За допомогою внутрішньосферного механізму утворюється $L^{\bullet+}$ і $[Fe^{2+}-L_{n-1}]$. У реакції з іншим лігандом і киснем вихідний $[Fe^{3+}-L_n]$ регенерується. Або донор електронів окислюється і $[Fe^{2+}-L_n]$ вступає в реакцію з молекулярним киснем [36]. Сонячне світло має достатню енергію, щоб подолати смугу переносу заряду ліганд-метал (LMCT), лише якщо органічний ліганд легко окислюється, таким чином легко стабілізуючи радикальну форму. Одноелектронне окислення ліганду, що утворюється в процесі, потребує другого переносу електрона для повернення до стабільних ступенів окислення, які можуть реагувати а) з вихідним комплексом $Fe^{3+}-L$, б) з киснем, створюючи аніон-радикал супероксиду або в) з іншими окиснювачами в матриці [33, 36]. Нестабільні супероксид-радикальні аніони призводять до утворення H_2O_2 або індують відновлення, яке може спричинити біологічне пошкодження. Таким чином, очевидно, що ліганд відіграє важливу роль у полегшенні каталітичного фото-циклу Фентона, ініціюючи додаткові шляхи до інактивації бактерій [9, 37]. Кореляція між K_f комплексами та їхньою ефективністю інактивації була додатково підкреслена в цьому дослідженні [1].

16.3 Інактивація бактерій природними лігандами

Рис. 16.5а і б ілюструє попередні випробування, щоб зрозуміти найкращі робочі умови з точки зору центральних іонів і співвідношення Fe:L у порівнянні з ефективністю SODIS і класичним фото-Фентоном.

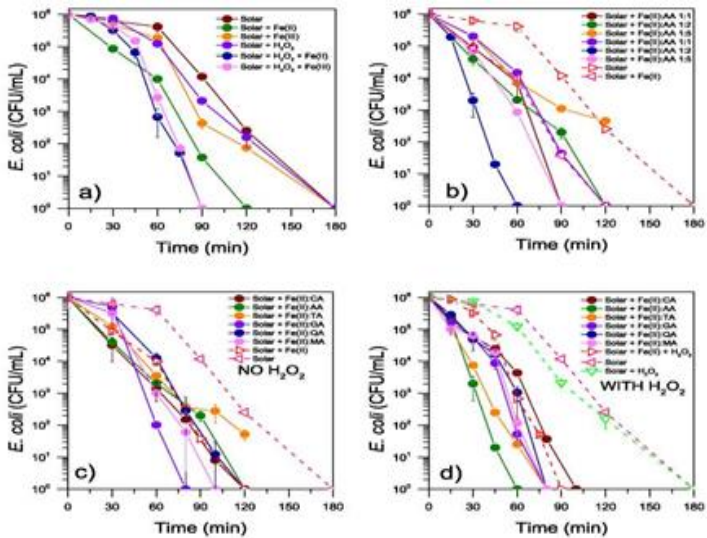


Рис. 16.5. а) Стандартні експерименти з інактивації бактерій (лише сонячне світло, сонячне світло + H_2O_2 , сонячне + Fe^{2+} , сонячне + Fe^{3+} , сонячне + H_2O_2 + Fe^{2+} і сонячне + H_2O_2 + Fe^{3+}). Початкові умови: $[\text{Fe}^{2+}, 3+]$ = 1 мг/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 мг/л і 900 Вт/м². б) Інактивація бактерій комплексами заліза(II)–аскорбінової кислоти в трьох різних молярних співвідношеннях (1:1, 1:2 і 1:5). Початкові умови: $[\text{Fe}^{2+}]$ = 1 мг/л; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 мг/л; 900 Вт/м². в) і г) інактивація бактерій комплексами залізо(II, III)-ліганд (молярне співвідношення 1:2), де лігандами були лимонна, винна, аскорбінова, яблучна, глутамінова та хіна кислоти. в) сонячне + Fe + ліганд; г) сонячне + Fe + ліганд + H_2O_2 . Початкові умови: $[\text{Fe}^{2+}]$ = 1 мг/л; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 мг/л; 900 Вт/м².

На рис. 16.5a показані процеси фото-Фентона (і фото-Фентон-подібні) як з Fe(II), так і з Fe(III), що призводить до швидшої інактивації порівняно з їхніми складовими. Крім того, процес лише з Fe(II) відбувається швидше, ніж з Fe(III), що, ймовірно, пов'язано з легкістю реакції Фентона, коли Fe(II) дифундує через клітину, оскільки залізо вже має ступінь окислення, необхідний для реакції Фентона (рівняння 1) [38]. Відповідно до цього, Fe(III) не здатний дифундувати через клітинну мембрану, але потребує специфічних механізмів транспорту [9, 39]. Тому центральним іоном для подальших експериментів було обрано Fe(II).

На рис. 16.5b показано спробу визначити найкраще співвідношення Fe:L з використанням AA як еталонного ліганду. На графіку показано, що коли був присутній лише ліганд, відбулося явне зниження швидкості інактивації зі збільшенням співвідношення Fe:L. Це вказує на те, що органічний ліганд конкурує з реакцією між бактеріями та активними формами кисню (АФК). Навпаки, H₂O₂ посилив кінетику інактивації з супутнім збільшенням співвідношення Fe:L, сприяючи посиленому лігандом процесу фото-Фентона. Таку поведінку можна пояснити механізмом LMCT, який допомагає у переробці Fe(II) з Fe(III), одночасно зберігаючи іони в розчині. Таким чином, ліганд відіграє подвійну роль у рециркуляції та солюбілізації заліза. Це узгоджується з поясненням, запропонованим De Luca et al., які припустили, що додаткові ліганди дозволяють уникнути осадження заліза [12]. Оптимальний баланс між споживанням ліганду АФК і посиленою інактивацією бактерій лежить у співвідношенні Fe:L 1:2 у присутності H₂O₂. Тому це співвідношення було обрано для подальших експериментів.

На рис. 16.5c показано результати тестів інактивації з комплексами ліганду заліза за відсутності H₂O₂. Загалом,

комплекси лише незначно посилити інактивацію порівняно зі стандартним процесом (лише Fe^{2+}). Між тим, рис. 16.5d описує опосередкований лігандом процес фото-Фентона, а рис. 16.5 повністю показує, що ліганди мають великий вплив на ефективність інактивації при дозуванні в оптимальному співвідношенні. Ефективний процес LMCT вимагає як розчиненого вільного заліза, так і лігандів у розчині, щоб забезпечити численні синергетичні механізми дезінфекції, як показано на рис. 16.4 [9]. У цьому відношенні іони заліза потребують лігандів, щоб залишатися в розчині при майже нейтральному рН; отже, ліганд повинен мати адекватний K_f' для стабілізації заліза. І навпаки, для LMCT потрібен вільний ліганд у розчині, щоб забезпечити рециркуляцію Fe(II) під час процесу Фентона через його радикальну структуру [9]. Таким чином, ліганд не може створити занадто сильну взаємодію із залізом, інакше він не буде вільним у розчині, і в той же час його структура повинна бути здатною стабілізувати радикал, щоб він зберігався в розчині, і підвищити ефективність LMCT. Покращений фото-процес Фентона з АА на рис. 16.5b показує оптимальний баланс між вищезазначеними факторами завдяки його здатності адекватно стабілізувати залізо при майже нейтральному рН, але з низьким K_f' (рис. 16.3) і його високостабільна радикальна форма, залучена до LMCT. Узагальнюючи це явище, вплив лігандів на процес фото-Фентона (рис. 16.5d) здебільшого відповідає тенденціям K_f' на рис. 16.3.

16.4 Інактивація бактерій синтетичними лігандами

EDTA, EDDS і NTA (Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and Titanium(IV) oxysulfate) є добре відомими лігандами заліза,

які були протестовані для порівняння з раніше перевіреними природними лігандами. Спочатку перевірили токсичність цих кислот для бактерій (у темряві, без заліза).

Рис. 16. ба і 16.6b показують експерименти з інактивації з Fe(II) і Fe(III), відповідно, з використанням EDTA, EDDS і NTA як лігандів, за відсутності H₂O₂.

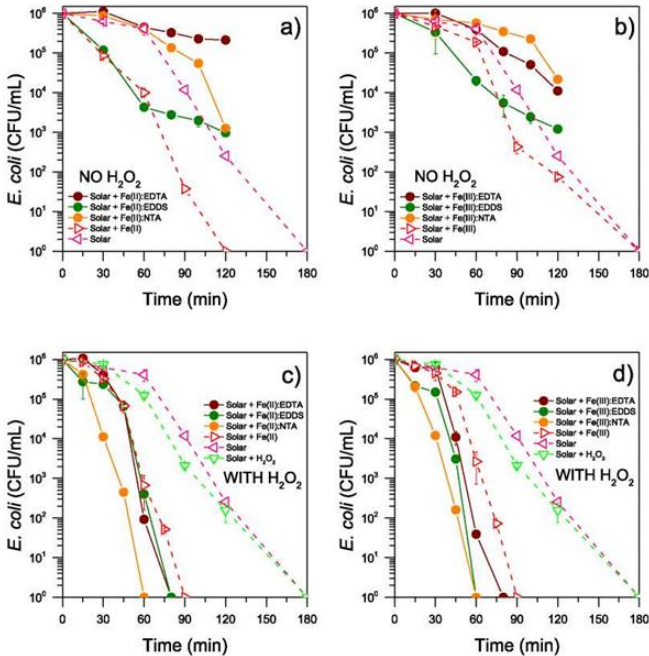


Рис. 16.6 Інактивація бактерій залізом та комплексами залізо-синтетична кислота (молярне співвідношення 1:2) для EDTA, EDDS та NTA. А) Сонячний/Fe²⁺-ліганд; Б) Сонячний/Fe³⁺-ліганд; В) Сонячний/Fe²⁺-ліганд/H₂O₂; Д) Сонячний/Fe³⁺-ліганд/H₂O₂. Початкові умови: [Fe²⁺, ³⁺] = 1 мг/л, [H₂O₂] = 10 мг/л і 900 Вт/м².

Результати показали згубний вплив синтетичних

лігандів на інактивацію бактерій в обох випадках. Повільна кінетика інактивації, ймовірно, пов'язана з поведінкою лігандів як мішеней реактивних видів, що конкурують з інактивацією бактерій. Зокрема, EDTA має найвищий вихідний ТОС (загальний органічний вуглець) і найнижчу інактиваційну активність, тоді як для EDDS і NTA баланс між зниженням K_f і ТОС є на користь першого, оскільки EDDS більш активний. Слід також зазначити, що сонячний Fe-L-посилений процес із застосуванням синтетичних лігандів не призвів до вищої інактивації порівняно з органічними кислотами. Отже, основою природних процесів з кислотами є саме посилення.

І навпаки, рис. 16.6с і 6d показують, що синтетичні ліганди мають сприятливий вплив на дезінфекцію при тестуванні в присутності H_2O_2 , що підтверджується попередніми дослідженнями [12, 33]. Таку поведінку можна пояснити високим K_f заліза при майже нейтральному рН, що є однією з необхідних умов для ефективного LMCT. Проте конкуренція між ТОС ліганду та ефективністю дезінфекції все ще може спостерігатися, оскільки процес з NTA, який мав найнижчий вихідний ТОС, був найефективнішим як для Fe(II), так і для Fe(III).

На рис. 16.7 представлено початковий і кінцевий ТОС під час експериментів з інактивації бактерій з Fe^{2+} або Fe^{3+} у присутності ліганду та H_2O_2 .

Найвища ефективність процесу, який сприяє NTA, знову підтверджується розчиненням залізом і споживанням H_2O_2 , що вказує на вищу активність Фентона в цьому випадку. Однак у присутності заліза(II) концентрація розчиненого заліза зменшувалася на початку процесу. Можливо, це пов'язано з дифузією іонів Fe^{2+} через клітину. Також цікаво відзначити, що з EDTA і EDDS ТОС було знижено лише на ~50 % порівняно з 70-90 % у випадку природних лігандів.

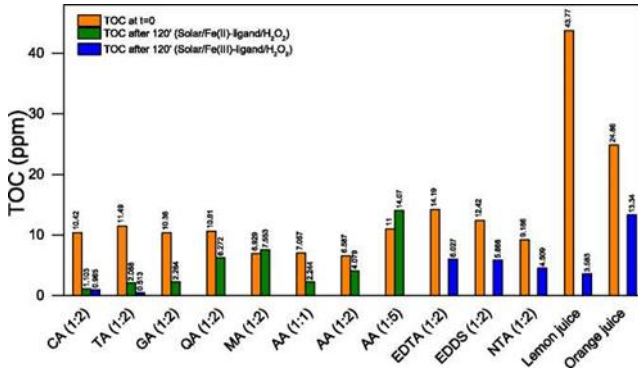


Рис. 16.7 Початковий і кінцевий ТОС під час експериментів з інактивації бактерій з Fe^{2+} або Fe^{3+} у присутності ліганду та H_2O_2 .

Дійсно, металоорганічні комплекси, що беруть участь у цьому дослідженні, зазвичай менш сприйнятливі до окисних реакцій; отже, рівновага вільного ліганду з його комплексною формою захищає першу від різкої деградації внаслідок утворення АФК. Це відбувається тому, що якщо ліганд зв'язується з центральним металом, він буде менш електронегативним і, отже, менш схильним до атаки електрофільних форм АФК. Дійсно, EDTA та EDDS продемонстрували найвищий Kf° при майже нейтральному рН, а саме в робочих умовах цього дослідження. Тобто, вони можуть належним чином стабілізувати залізо в розчині, зберігаючи деградацію ліганду.

16.5 Фруктовий сік і настій шкірки як добавки для посилення інактивації бактерій: процес «fruto-Fenton»

На рис. 16.8а і б представлені результати з використанням фруктового соку або настою, відповідно,

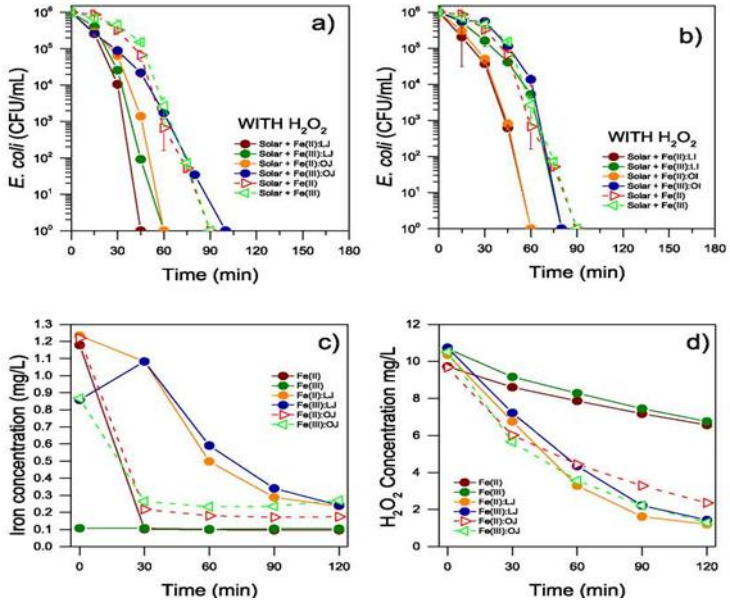


Рис. 8. а) Інактивація бактерій за допомогою процесу фото-Фентона з використанням лимонного та апельсинового соків (LJ та OJ відповідно). б) Інактивація бактерій за допомогою процесу фото-Фентона з настоями лимона та апельсина. В обох випадках початкові умови були $[Fe^{2+}, Fe^{3+}] = 1$ мг/л, $[H_2O_2] = 10$ мг/л і 900 Вт/м². Динаміка: с) концентрації загального розчиненого заліза та d) концентрації загального розчиненого заліза і H_2O_2 у процесі фото-Фентона для бактеріальної інактивації комплексами залізо-синтетична кислота (EDTA, EDDS та NTA).

замість чистих органічних лігандів для сприяння інактивації бактерій фото-Фентон за допомогою природного органічного ліганду («fruto-Fenton»). У цьому дослідженні лимони і апельсини використовувалися для отримання фруктових соків і настоїв з цедри.

На рис. 16.8а показано кращу інактивацію лимонного

соку, ніж апельсинового, і для обох фруктів інактивація була швидшою, коли використовувався Fe(II) замість Fe(III), що підтверджує попередні результати цього дослідження. Високе споживання H_2O_2 в обох випадках з лимонним і апельсиновим соком підтверджує високу активність реакції Фентона (рис. 16.8с, d) або в інактивації бактерій, або в зниженні ТОС. На рис. 16.8с показано більший вміст розчиненого заліза в лимонному соці, ніж в апельсиновому, що, ймовірно, пояснює вищу ефективність першого порівняно з другим [40]. Цей результат також означає, що лимонний сік має найвищу здатність утримувати іони заліза в розчині. Крім того, у випадку фруктового соку ефективність інактивації здебільшого пов'язана з хелатоутворювачами (кислотами, присутніми в соках), а не зі ступенем окислення заліза, як це видно з динаміки концентрації загального розчиненого заліза (рис. 16.8с).

На рис. 16.8b показано результати лимонного та апельсинового настою з фруктових шкірок. Перевагою цього процесу є те, що замість соку, який є високовартісним продуктом, використовуються харчові відходи. У цьому випадку ступінь окислення заліза має більший вплив на інактивацію, ніж хелатні агенти. З Fe(II) інфузії як лимона, так і апельсина призводили до повної інактивації через 60 хвилин, тоді як з Fe(III) повна інактивація була досягнута через 80 хвилин. В обох випадках лимони виявилися дещо ефективнішими за апельсини, відповідно до експериментів із соками.

На додаток до початкового ТОС, рис. 16.7 показує кінцеві значення, де спостерігалось більш високе зниження ТОС в експериментах з лимонним соком, ніж з апельсиновим соком протягом часу реакції. Як уже згадувалося, незважаючи на те, що видалення ТОС є корисним для потреб питної води, це означає, що лимонний сік більше конкурує з бактеріальною дезінфекцією. Однак,

оскільки інактивація ефективніша з лимонним, ніж з апельсиновим соком, і з часом у першому спостерігається більш висока концентрація розчиненого заліза, з цього випливає, що суміш хелатуючих агентів із лимонного соку має більшу здатність стабілізувати залізо в розчині до ефективного ЛМСТ. Вища ефективність дезінфекції разом із вищою здатністю стабілізувати залізо також може бути наслідком присутності інших органічних агентів, які не піддаються виявленню, таких як флавоноїди або дубильні кислоти, які відіграють важливу роль у ЛМСТ [22]. Ці результати показали ефективність застосування лимонного соку у процесі фруто-Фентона.

16.6 Придатність запропонованої обробки для питної води

Питання, яке виникає в експериментах з використанням кислот як підсилювачів, навіть якщо вони є природними органічними кислотами, - це зміна рН матриці. Рівень рН може впливати на розчинення заліза та, у свою чергу, сприяти більш ефективному застосуванню фото-Фентону. З цією метою протягом усього процесу контролювали рН води. Рис. 16.9 показує, що рН істотно не змінився під час інактивації. Будь-яке додавання ліганду у воду Milli-Q призводить до початкового рН між 4,5 і 5, за винятком EDTA і EDDS, які призводять до рН приблизно 7. Ці значення можуть частково пояснити активність, враховуючи, що вода Milli-Q має початковий рН <6; отже, зменшення було в кислотному діапазоні. Однак, вода Milli-Q практично не має буферної ємності і може піддаватися вищим коливанням рН, ніж природні води.

Згідно з рекомендаціями ВООЗ орієнтовне рекомендоване значення рН до 4 [41]. Лимонний і апельсиновий соки є слабкими кислотами і їх споживання

не потребує контролю, навіть якщо рН самого лимонного соку становить 2,4 або, наприклад, рН дуже відомої марки кольорового газованого освіжаючого напою становить приблизно 2,5. Кінцеві значення рН систем інактивації без лігандів (solar/Fe(II)/H₂O₂ і solar/Fe(III)/H₂O₂) становили 4,85 і 4,50 відповідно. Діапазон рН, досягнутий під час цих експериментів, прийнятний для питної води.

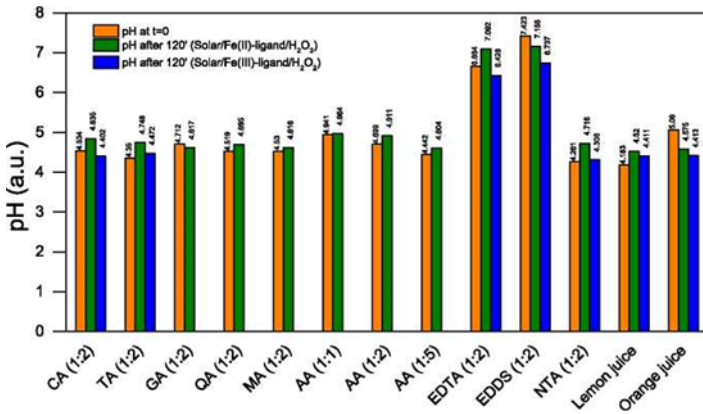


Рис. 16.9 Початковий і кінцевий рН під час експериментів з інактивації бактерій з Fe²⁺ або Fe³⁺ у присутності ліганду та H₂O₂. Звертає увагу, що рН є досить постійним протягом процесу з коливаннями менше ніж на одну одиницю.

Крім рН, додавання кислот підвищує ТОС, який є небажаним компонентом у питній воді, діючи як мішень для АФК і перешкоджаючи інактивації бактерій. З цією метою ТОС контролювали під час експериментів з бактеріальної інактивації (рис. 16.7а). У всіх випадках ТОС був явно знижений; однак його зменшення має суперечливий ефект. Зменшення ТОС є корисним, оскільки зниження концентрації органічних речовин є вимогою, наприклад,

при обробці питної води. Однак спостережуване зниження DOM (розчинених органічних речовин) ще більше підтвердило конкуренцію між лігандами та бактеріями, що зрештою призвело до зниження ефективності інактивації. Тут у менш активних випадках, а саме СА, АА, ТА та ГА, спостерігалось зниження ТОС на майже 90 %, отже, більш висока конкуренція ліганду проти бактеріальної інактивації. Навпаки, з ГА та МА зниження ТОС було менше ніж на 70%, а інактивація була швидшою. Незважаючи на те, що така сама конкуренція бере участь, коли комплекси полегшують дезінфекцію в присутності H_2O_2 , цей ефект, очевидно, пом'якшується, оскільки баланс сприяє інактивації бактерій у більшості випадків (рис. 16.5b), що, отже, ймовірно, пов'язано з механізмом LMST.

Рис. 16.10a і 16.10b підтверджують швидшу фотоінактивацію Фентона в присутності АА з більшим споживанням H_2O_2 і більшим вмістом залишкового розчиненого заліза. Це відповідає ефективній реакції Фентона та швидшій інактивації бактерій. Загалом, кореляція між вищим споживанням H_2O_2 і вищим вмістом залишкового розчиненого заліза виявлена для всіх лігандів. Це вказує на те, що ці кислоти уникають осадження заліза, що призводить до більшої кількості Fe^{2+} , доступного для реакції Фентона, і більшого споживання H_2O_2 через цей процес, навіть якщо ліганд також є мішенню. Однак ця тенденція менш чітка, якщо спостерігати саму бактеріальну інактивацію, оскільки явища, які беруть участь у цьому, численні, і їх нелегко співвіднести зі споживанням H_2O_2 /заліза.

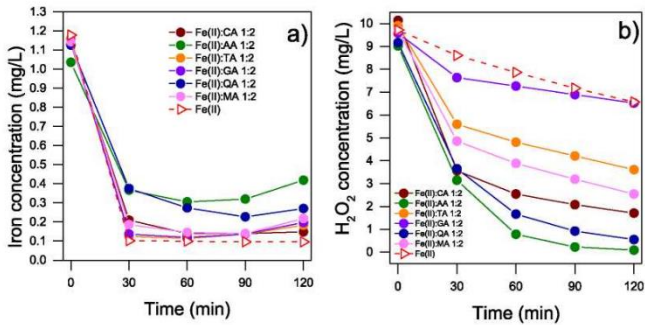


Рис. 16.10 Динаміка: а) загальної концентрації розчиненого заліза та б) H_2O_2 у процесі фото-Фентона для інактивації бактерій лігандами заліза(II).

Нарешті, варто взяти до уваги потенціал повторного розмноження бактерій. Наявність органічних кислот, що легко біологічно розкладаються, є чудовим джерелом вуглецю для бактеріального метаболізму, на відміну від природної органічної речовини, наприклад, у річці, яка переважно не так легко біологічно розкладається, та/або залишкової фізико-хімічної речовини. У даному аналізі [1] автори зберігали зразки з СА і АА в темряві протягом 24 годин після обробки, щоб оцінити ризик, але повторного росту не спостерігалось. Однак, враховуючи, що це було оцінено лише у двох кислотах, у воді Milli-Q, і лише протягом 24 годин, результат не є остаточним, і буде потрібно більш масштабне дослідження, особливо якщо передбачається тривале зберігання води. Як попередній висновок, ми припускаємо, що версія процесу фото-Фентона, що містить фруктові ліганди, має помітно високу продуктивність без шкоди для води з точки зору ТОС та рН. Однак, враховуючи той факт, що експерименти проводилися у воді Milli-Q і, отже, без буферного ефекту та нижчого рН, а також у прозорих для УФ скляних реакторах при

перемішуванні, було б корисно оцінити здійсненність і продуктивність процес очищення природної води.

16.7 Ліганд-опосередкована фото-Фентон дезінфекція води озера Леман

Рис. 16.11a і 16.11b показують результати SODIS і SODIS за допомогою фруто-Фентона у воді озера Леман у 500-мл ПЕТ пляшках без перемішування.

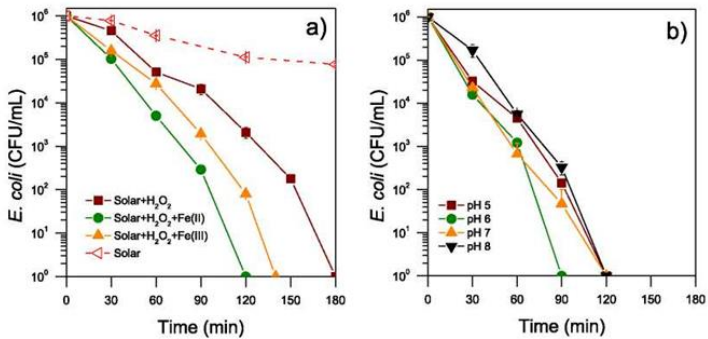


Рис. 16.11 а) Вплив фото-Фентону та його компонентів на дезінфекцію води озера Леман. Після додавання Fe(II) рН падає на 0,3 одиниці (з 8 до 7,7) і на 0,2 одиниці після додавання Fe(III) (з 8,3 до 8,1). б) Вплив рН на ефективність процесу фотофентона з Fe(II) для знезараження води. Після додавання Fe(II) рН змінюється від 5 до 5,2, від 6 до 6,6, від 7,1 до 7,3 і від 8 до 7.

Результати показують, що матриця має шкідливий вплив на процеси SODIS і фото-Фентон порівняно з результатами, показаними на рис. 16.5. Вищий природний рН матриці (8,3-8,5 проти <6 у MQ), а також наявність численних органічних елементів може обґрунтовано вплинути на ефективність рН-залежного радикального

процесу, і ці результати слід прийняти як еталон для матриці. Дійсно, завдяки зниженню рН ефективність зростає з оптимальним рН 6 (рис. 16.11b). Така U-подібна тенденція ефективності дезінфекції порівняно з рН у воді озера, ймовірно, пов'язана з наявністю NOM, який може діяти як ліганд заліза або сильний поглинач радикалів залежно від взаємодії з центральним металом. Отже, матричний ефект сильно впливає на фактичне застосування процесу Фруто-Фентона. Тому стратегію потенційно «реального» польового застосування цього процесу необхідно було адаптувати.

На рис. 16.12 показано оцінку різних співвідношень залізо:СА і залізо:Н₂О₂ разом із приготуванням комплексу *in situ* та *ex situ*.

На рис. 16.12a показано, що підготовка комплексу на місці має сприятливий вплив на ефективність дезінфекції порівняно зі звичайним процесом. Це також показує, що співвідношення залізо:СА 1:1 є оптимальним значенням. На рис. 12b показано ефект подвійної кількості заліза (2 ppm порівняно з 1 ppm, що використовувався раніше), результати якого загалом були сприятливими.

Підсумовуючи, рис. 16.12 показує, що приготування комплексу *in situ* може прискорити швидкість інактивації, а завдяки подвоєнню кількості заліза процес ще більше посилюється, оскільки для посилення інактивації бактерій потрібна менша кількість ліганду. Ці результати прокладають шлях до ефективного застосування процесу Фруто-Фентона в польових умовах.

Це дослідження [1] забезпечує цілісну інтерпретацію та кореляцію молекулярних структур і термодинамічних властивостей лігандів (K_f) з їх ефективністю при бактеріальній дезінфекції. Можливість застосування обробки при лужному рН у природних поверхневих водах і використання недорогих, простих у використанні та стійких

елементів, таких як фруктові екстракти, задовольняє критерії прийнятності для спільнот з бідними ресурсами та має потенціал для подальшого впровадження на місцях.

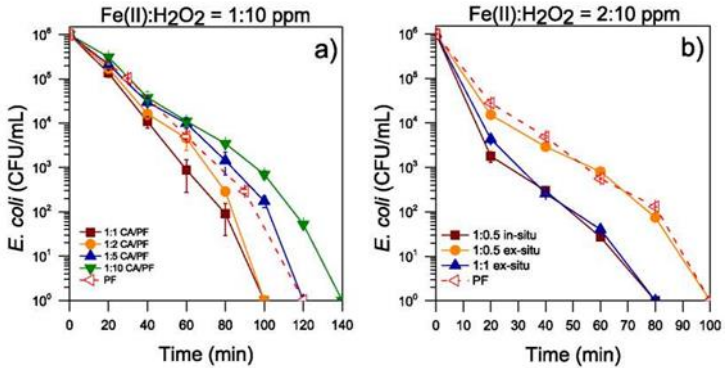


Рис. 16.12. а) Вплив співвідношення залізо:СА після підготовки на місці під час процесу PF/Fe(II) з використанням 1 та 10 ppm заліза та H₂O₂ відповідно. Умови рН до і після додавання заліза були стабільними при майже нейтральному рН. б) Вплив збільшення кількості заліза на співвідношення залізо:СА та ефективність дезінфекції. Кількість заліза та H₂O₂ становила 2 ppm та 10 ppm відповідно. Умови рН до і після додавання заліза були стабільними при майже нейтральному рН.

Висновки, зроблені в результаті цього дослідження [1], такі:

- Менш ефективними варіаціями в опосередкованих лігандом процесах за відсутності H₂O₂ були варіації з синтетичними кислотами (EDTA, EDDS та NTA), незалежно від того, використовувався Fe(II) чи Fe(III). Для фотопроцесів Фентона з Fe(II) усі ліганди сприяли повній інактивації між 60 і 80 хв, за винятком лимонної кислоти (100 хв) і лимонного соку (45 хв). Це вказує на те, що

природні органічні кислоти настільки ж ефективні, як і синтетичні кислоти, які, як відомо, посилюють процес фото-Фентона. Що ще важливіше, ефективність фруктових екстрактів є такого ж порядку, що є чудовою знахідкою з огляду на можливе застосування.

• Можна стверджувати, що чим вище K_f' , тим менш ефективним буде процес фото-Фентона з $Fe(II)$ із загальної точки зору. Однак необхідно враховувати й співвідносити численні фактори з більш точною інтерпретацією результатів у кожному конкретному випадку. Наприклад, вихідний ТОС ліганду може бути мішенню для реактивних сполук, що конкурують з бактеріальною дезінфекцією. Необхідно вибрати оптимальну кількість ліганду, яка може підтримувати залізо в розчині при майже нейтральному рН і забезпечувати ефективний LMCT; це дослідження визначило 1:2 як оптимальне співвідношення $Fe:L$. Більше того, чим вища фотоактивність ліганду, тим вища його здатність стабілізувати радикальні сполуки в його молекулярній структурі, що призводить до ефективного LMCT.

Збалансовуючи всі вищезазначені фактори та життєздатність лігандів, це дослідження [1] робить висновок, що AA є найкращим чистим лігандом для посилення інактивації фото-Фентону. Тим не менш, фруктові екстракти призвели до ефективного зниження $6\text{-log}U$ *E. coli*, що є дуже обнадійливим з точки зору ефективної інактивації бактерій за допомогою природних і біорозкладаних продуктів у складних умовах. Крім того, фруктові екстракти є найбільш життєздатними елементами, які можна використовувати в цьому покращеному процесі інактивації бактерій фрукто-Фентон, оскільки фруктовий сік легкодоступний, а настої шкірки дозволяють переробляти відходи. Зокрема, процес фото-Фентона з лимонним соком показав швидку бактеріальну інактивацію (45 хв), високе

споживання H_2O_2 , хорошу здатність хелатувати залізо (таким чином уникаючи його преципітації) і значне зниження ТОС. Таким чином створені ідеальні умови для ефективної дезінфекції.

Література

1. Farinelli G. et al. 2024. 121518 Acids from fruits generate photoactive Fe-complexes, enhancing solar disinfection of water (SODIS): A systematic study of the novel “fruto-Fenton” process, effective over a wide pH range *Water Research* 255 (4 - 9).
2. Clarizia L. et al. 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Appl. Catal. B Environ.* 209, 358-371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
3. Cocha M. et al. 2021. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: potential, configurations, and research needs. *Chem. Eng. J.* 414, 128668 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>.
4. Fernandes A., Makoes P., Wang Z., Boczkaj G. 2020. Synergistic effect of TiO_2 photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chem. Eng. J.* 391, 123488 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123488>.
5. Mazhar M.A. et al. 2020. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water - A review. *J. Clean. Prod.* 273, 123159 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123159>.
6. Polo-Loapez M.I., Sanchez Paerez J.A. 2021. Perspectives of the solar photo-Fenton process against the spreading of pathogens, antibiotic-resistant bacteria and genes in the environment. *Curr. Opin. Green*

- Sustain. Chem.* 27, 100416 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100416>.
7. Ruales-Lonfat C. et al. 2015. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: a comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Appl. Catal. B Environ.* 166-167, 497-508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>.
 8. Koppenol W.H. 2001. The Haber-Weiss cycle -70 years later. *Redox Rep* 6, 229-234. <https://doi.org/10.1179/135100001101536373>.
 9. Giannakis S. et al. 2016. Solar disinfection is an augmentable, in situ -generated photoFenton reaction— Part 1: a review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Appl. Catal. B Environ.* 199, 199-223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.009>.
 10. Spuhler D., Andres Rengifo-Herrera J., Pulgarin C. 2010. The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12. *Appl. Catal. B Environ.* 96, 126-141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.010>.
 11. Ahile U.J. et al. 2021. Are iron chelates suitable to perform photo-Fenton at neutral pH for secondary effluent treatment? *J. Environ. Manage.* 278, 111566 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111566>.
 12. De Luca A., Dantas R.F., Esplugas S., 2014. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Res* 61, 232-242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>.
 13. Gomes Junior O. et al. 2018. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: identification of the main transformation products. *J. Environ. Manage.* 213, 20-

26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.041>.
14. Papoutsakis S., Brites-Noabrega F.F., Pulgarin C., Malato S. 2015. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 303-304, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.013>.
15. Pulgarin A. et al. 2022. Effective removal of the rotifer *Brachionus calyciflorus* from a *Chlorella vulgaris* microalgal culture by homogeneous solar photo-Fenton at neutral pH. *Water Res* 226, 119301. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119301>.
16. Guilhermino L. et al. 1997. Suitability of test media containing EDTA for the evaluation of acute metal toxicity to *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 38, 292-295. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1599>.
17. Nahman A., de Lange W. 2013. Costs of food waste along the value chain: evidence from South Africa. *Waste Manag* 33, 2493-2500. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.012>.
18. Manrique-Losada L., Santanilla-Calderaon H.L., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A., 2022. Improvement of solar photo-Fenton by extracts of amazonian fruits for the degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 42146-42156. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15377-1>.
19. Villegas-Guzman P. et al. 2017. A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. *Appl. Catal. B Environ.* 219, 538-549. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.066>.
20. Flores P., Hellm P., Fenoll J. 2012. Determination of

- organic acids in fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem-mass spectrometry. *Food Chem* 132, 1049-1054. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.064>.
21. Scherer R. et al. 2012. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices. *Food Chem* 135, 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.111>.
 22. Garcia-Ballesteros S. et al. 2016. Gaining further insight into photo-Fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry. *Chem. Eng. J.* 288, 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.031>.
 23. Clark A., Prenzler P., Scollary G. 2007. Impact of the condition of storage of tartaric acid solutions on the production and stability of glyoxylic acid. *Food Chem* 102, 905-916. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.029>.
 24. Pan G.H. et al. 2013. Photochemical reaction of vitamin C with silicon nanocrystals: polymerization, hydrolysis and photoluminescence. *J. Mater. Chem. C* 1, 5856. <https://doi.org/10.1039/c3tc31082e>.
 25. Pulgarin A. et al. 2020. A novel proposition for a citrate-modified photo-Fenton process against bacterial contamination of microalgae cultures. *Appl. Catal. B Environ.* 265, 118615 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118615>.
 26. Seraghni N. et al. 2012. Fe(III)-citrate- complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. *Int. J. Photoenergy* 2012, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2012/630425>.
 27. Garcia-Gil A. et al. 2020. Material selection and prediction of solar irradiance in plastic devices for application of solar water disinfection (SODIS) to

- inactivate viruses, bacteria and protozoa. *Sci. Total Environ.* 730, 139126
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139126>.
28. Ozores Diez P. et al. 2020. Enhancing solar disinfection (SODIS) with the photo-Fenton or the Fe²⁺/peroxymonosulfate-activation process in large-scale plastic bottles leads to toxicologically safe drinking water. *Water Res* 186, 116387.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116387>.
29. Abida O., Mailhot G., Litter M., Bolte M. 2006. Impact of iron-complex (Fe(iii)-NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Photochem. Photobiol. Sci.* 5, 395-402.
<https://doi.org/10.1039/b518211e>.
30. Abrahamson H.B., Rezvani A.B., Brushmiller J.G., 1994. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorganica Chim. Acta* 226, 117-127.
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04077-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04077-X).
31. Kocot P., Karocki A., Stasicka Z. 2006. Photochemistry of the Fe(III)-EDTA complexes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179, 176-183.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.016>.
32. Li J., Mailhot G., Wu F., Deng N. 2010. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17-estradiol degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 212, 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.001>.
33. Sima J., Makanova J. 1997. Photochemistry of iron (III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 160, 161-189.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(96\)01321-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(96)01321-5).
34. Farinelli G. et al. 2020. Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments. *J. Hazard. Mater.* 393,

- 122413 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122413>.
35. Hou X. et al. 2016. Ascorbic acid enhanced activation of oxygen by ferrous iron: a case of aerobic degradation of rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* 308, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.031>.
36. Ciesla P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z. 2004. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J. Mol. Catal. A Chem.* 224, 17-33. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.08.043>.
37. Chauque B.J.M., Rott M.B. 2021. Solar disinfection (SODIS) technologies as alternative for large-scale public drinking water supply: advances and challenges. *Chemosphere* 281, 130754. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130754>.
38. Braun V. 2001. Iron uptake mechanisms and their regulation in pathogenic bacteria. *Int. J. Med. Microbiol.* 291, 67-79.
39. Mey A.R., Goamez-Garzoan C., Payne S.M. 2021. Iron Transport and Metabolism in Escherichia, Shigella, and Salmonella. *Ecosal Plus* 9, eESP00342020. <https://doi.org/10.1128/ecosalplus.ESP-0034-2020>.
40. Moncayo-Lasso A. et al. 2012. The detrimental influence of bacteria (E. coli, Shigella and Salmonella) on the degradation of organic compounds (and vice versa) in TiO₂ photocatalysis and near-neutral photo-Fenton processes under simulated solar light. *Photochem. Photobiol. Sci.* 11, 821-827. <https://doi.org/10.1039/c2pp05290c>.
41. World Health Organisation, 2007. pH in drinking-water. *Guidel. Drink. water Qual.* 2, 1-7.

РОЗДІЛ 17

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ РОЗШИРЕНИХ СИСТЕМ БЕЗПЕРЕРВНОГО ПОТОКУ SODIS

У роботі [1] виконано дослідження з обґрунтування ефективності системи безперервного потоку SODIS з використанням пластикових трубок, легко доступних на місцевих ринках населених пунктів країн з низьким рівнем доходу, що забезпечує низьку вартість монтажу таких систем. Були протестовані трубки (ПВХ) і найкращий варіант показав коефіцієнт прозорості УФ-А ~50%, у порівнянні з ~60% для ПЕТ-пляшок. Результати показали, що концентрація *E. coli* 0 КУО/мл досягається менш ніж за 4 години після впливу сонячного випромінювання, починаючи з початкової концентрації 10^6 КУО/мл. Зроблено висновок, що дешеві, легкодоступні пластикові трубки можна використовувати для обробки забрудненої води за допомогою технології SODIS, що є перспективним для майбутніх досліджень у напрямку побудови систем безперервного потоку SODIS за низьких витрат.

Методика SODIS відома вже більше 30 років, рекомендована Всесвітньою організацією охорони здоров'я і використовується більш ніж 4,5 мільйонами людей по всьому світу. Виявлено, що за допомогою SODIS можна досягти значного зниження частоти діареї, особливо серед дітей [2].

SODIS залежить від кількох факторів, включаючи температуру, тип забруднюючих речовин і характеристики матеріалу, розміри та конфігурацію реактора. Ефективність методу SODIS можна підвищити за допомогою матеріалів, що підсилюють тепло і відбивають світло [3]. Для першого варіанту синергетичні ефекти виникають у процесі

інактивації вже при 45 °С із посиленням ефекту при більш високих температурах [4]. Недавнє дослідження також продемонструвало збільшення швидкості інактивації при низькій температурі води близько 6 °С порівняно з 22 °С [5]. Сонячні рефлектори корисні для посилення впливу сонячного ультрафіолетового випромінювання та можуть скоротити час дезінфекції на 30 % [6]. Інші варіанти підвищення ефективності техніки SODIS включають фотокаталіз [7] і хімічні добавки, такі як сік/м'якоть лайма [8] або перекис водню [5].

В процесах SODIS зазвичай використовують ПЕТ-пляшки об'ємом близько 2 літрів. Нові підходи включають поліпропіленові мішки об'ємом до 4 літрів [9] або більші контейнери об'ємом до 19 літрів [10]. Побудова систем безперервного потоку може розширити техніку SODIS. Проте лише обмежені дослідження повідомляли про дизайн таких систем, а також про проблеми їх впровадження, хоча були представлені задовільні результати [11, 12]. Gill & Price [11], наприклад, описують установку скляної труби довжиною 120 м, що підтримується складними параболічними колекторами (CPC), у сільській місцевості в Кенійському селі. Вода з досить низьким рівнем забруднення 10^2 КУО/мл знезаражувалась до 0 КУО/мл після 20 хвилин одноразового проходження. Однак систему було створено та доставлено з Португалії, що призвело до збільшення витрат на виробництво системи, і проект зіткнувся з кількома проблемами під час виконання [13].

У громадах із низьким рівнем доходу доступ до складних матеріалів дуже обмежений. Гіпотеза авторів [1] полягає в тому, що за допомогою прозорих пластикових трубок, легко доступних у місцевих магазинах, створити безперервні системи SODIS з низькими витратами. Ще однією перевагою використання пластикових трубок є те, що

вони міцні та стійкі до пошкоджень. Однак довгострокова фотостабільність і довговічність відрізняються для різних полімерних матеріалів [14]. При розробці повномасштабних безперервних систем SODIS необхідно враховувати кілька додаткових аспектів. Однак у цьому попередньому дослідженні [1] основна увага була зосереджена на видаленні бактерій у статичних партіях і прозорості пластикових трубок для УФ-А. Таким чином, оцінено можливість використання легкодоступних та недорогих пластикових трубок для знезараження забрудненої *E. coli* питної води як основи створення майбутніх безперервних систем SODIS.

Експерименти проведено в кампусі Universidad de Antioquia в Медельїні, Колумбія, країні, де понад 4 мільйони людей не мають доступу до безпечної питної води [15, 16].

Вибір відповідних трубок, придбаних на місцевому ринку, залежав від прозорості пластикових матеріалів до УФ-А. Використали час впливу сонячного випромінювання як контрольну змінну для визначення часу перебування, протягом якого забруднена вода має перебувати під час впливу сонячного випромінювання для досягнення достатнього рівня інактивації. Час перебування визначали за допомогою статичних партій забрудненої води в зразках трубки довжиною 20 см (рис. 17.1).

Крім того, використовували алюмінієву фольгу та картон, які є дешевими та легкодоступними матеріалами, в експериментальній установці для дослідження можливого скорочення часу перебування. За допомогою розрахункового часу перебування трубки визначили довжину трубки, необхідної для створення системи безперервного потоку. Окрім часу перебування, довжина трубки залежала від швидкості потоку води та діаметра трубки.



Рис. 17.1 Приклад обраної трубки, герметично закритої та заповненої зараженою *E. coli* водою, яка використовувалася під час експерименту з часом перебування.

Підготовлено дві експериментальні установки із зразками довжиною 20 см (рис. 17.1), вирізаними з трубки Н1, обраної в експерименті з ультрафіолетовою прозорістю: установка з п'ятьма трубками, розміщеними на невідбиваючому коричневому картоні (набір Z) та установку з п'ятьма трубками, розміщеними поверх відбиваючої алюмінієвої фольги (набір А). Схема експериментальної установки представлена на рис. 17.2.

Було використано шість екземплярів кожної установки, які одночасно розміщували на бетоні на відкритій місцевості. Оскільки обраний фрагмент трубки мав діаметр 2,5 см, загальний об'єм кожного зразка довжиною 20 см становив 100 мл.

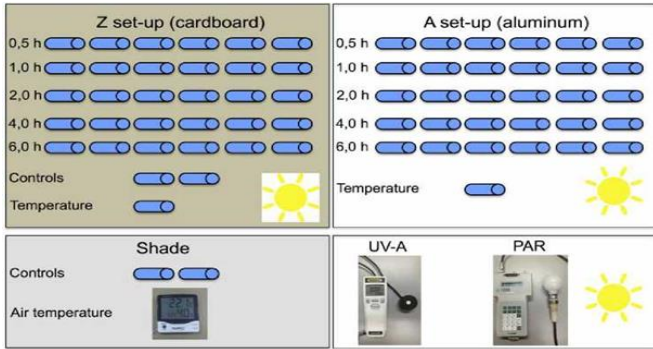


Рис. 17.2 Схema експериментальної установки

17.1 УФ-А прозорість пластикових трубок

Результати експериментів з вимірювання прозорості трубок і ПЕТ-пляшки показані на рис. 17.3. Усі три трубки та дві ПЕТ-пляшки демонстрували дуже схожу прозорість для випромінювання PAR (photosynthetically active radiation) - приблизно 85%. Однак прозорість для УФ-А випромінювання значно відрізнялась. Дві ПЕТ-пляшки мали прозорість УФ-А 60 і 63%. Н1 демонстрував прозорість УФ-А 48%, тоді як відповідні цифри для Н2 і Н3 становили 36 і 2% відповідно. Таким чином, зразок Н1 був обраний для експерименту з вимірювання часу перебування.

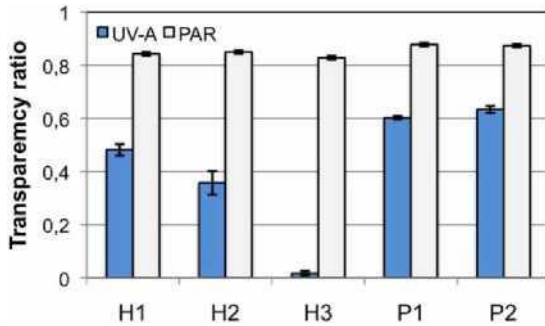


Рис. 17.3 Коефіцієнт прозорості УФ-А випромінювання (синя гістограма) та PAR (біла гістограма) для трьох придбаних пластикових трубок (H1-H3) і двох ПЕТ-пляшок (P1-P2). Смуги помилок представляють помилки 1- σ .

17.2 Сонячна радіація під час експерименту

На рис. 17.4 показано інтенсивності PAR (панель а) та UV-A (панель б), виміряні під час експерименту як функцію часу (години з початку експерименту на нижній осі x і час доби на верхній осі x).

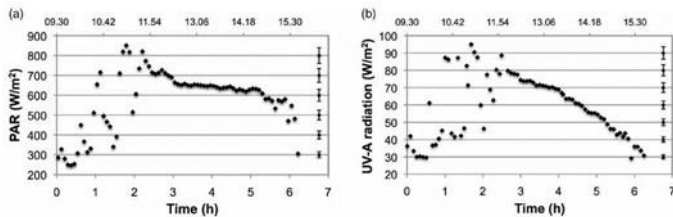


Рис. 17.4 Інтенсивності PAR (панель а) та UV-A (панель б), виміряні між 9:30 та 15:45 під час експерименту, як функція часу (години з початку експерименту на нижній

осі x та час доби на верхній осі x). Смуги похибок для різної інтенсивності, які залежали від точності різних інструментів (5% для LI-193 вимірювання PAR і 4% для UV513AB вимірювання UV-A), вказані на правій стороні кожної панелі.

Вимірювання PAR та UV-A показали дуже подібну поведінку з великим розкидом протягом перших 2 годин через різну хмарність, потім 4 години постійного сонячного світла, дуже малий розкид і постійне зниження до кінця експерименту. Пік радіації припав близько 11.30, коли інтенсивність PAR та UV-A досягла значень приблизно 850 та 95 Вт/м² відповідно. Під час експерименту інтенсивність УФ-А ніколи не опускалася нижче 29 Вт/м².

17.3 Інактивація кишкової палички.

Під час експерименту було вилучено шість зразків трубок H1 для культивування бактерій через п'ять заданих інтервалів часу (через 0,5, 1, 2, 4 та 6 годин) і позначено A1 (0,5 години) як A5 (6 годин) і Z1-Z5 для налаштувань A і Z відповідно. Початкова концентрація (при $t=0$ год) становила $1,5 \times 10^8$ КУО/100 мл.

У проміжки часу $t=0,5$ год і $t=1,0$ год кількість КУО була дуже високою для всіх зразків (Z1, A1, Z2 і A2) - нижні межі становили >2000 КУО/100 мл. Через 2 години (Z3 і A3) кількість КУО різко зменшилася, а через 4 години (Z4 і A4) кількість КУО *E. coli* відповідала нулю. Також для контрольних зразків зі стерильною водою (C1 і C2) кількість *E. coli* КУО відповідала нулю. Отже, стерилізацію води можна вважати успішною.

Різницю між установками Z і A (тобто різницю між використанням картону та алюмінію як підкладки) можна оцінити лише для інтервалу часу $t=2,0$ години. У цей

проміжок часу для двох наборів даних було виконано Т-критерій Стьюдента з двома вибірками нерівних дисперсій, який показав р-значення 0,0519.

Середні концентрації як функція часу показані на рис. 17.5. Точки даних, представлені нижніми межами, відповідають мітці в нижньому правому куті. Через 4 години (Z4 і A4) і 6 годин (Z5 і A5) кількість КУО була зменшена до значень, що відповідають 0 КУО/100 мл. Щоб включити ці точки даних, з метою ілюстрації, вони представлені як логарифм $C - 0$. Щоб зробити рис. 17.5 легшим для читання, точки даних були трохи розділені в напрямку x . Смуги похибок — це стандартні відхилення, розповсюджені в логарифмічний простір стандартним способом і додані в квадратурі з похибками підрахунку для вимірювання концентрації *E. coli*.

17.4 Перепади температури забрудненої води

На рис. 17.5 також показано температури, виміряні під час експерименту для установки Z (синя пунктирна крива) і установки A (червона пунктирна крива). Вертикальна вісь у правій частині діаграми показує температурну шкалу. Різні термометри, які використовувалися під час експерименту, були відкалібровані, а температури, представлені на рис. 17.5, були відповідно відрегульовані. Використовуючи розкид вимірювань між трьома використаними термометрами, оцінено похибку температури в $0,61\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температури двох експериментальних установок (Z і A) підвищувались протягом перших 2 годин експерименту (рис. 17.5). Приблизно через 2 години температура встановилася на рівні близько 50 і $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ для установок Z і A відповідно. Таким чином, вода в трубах, розміщених на

картоні, досягла температури приблизно на 5 °C вище, ніж на алюмінієвій фользі. Вертикальна пунктирна лінія чорного кольору на рис. 17.5 вказує на час, коли температура в трубках установки Z досягла 45 °C (1,75 години), тобто температури, вище якої у попередніх дослідженнях було виявлено синергічний ефект між температурою та ультрафіолетовим опроміненням.

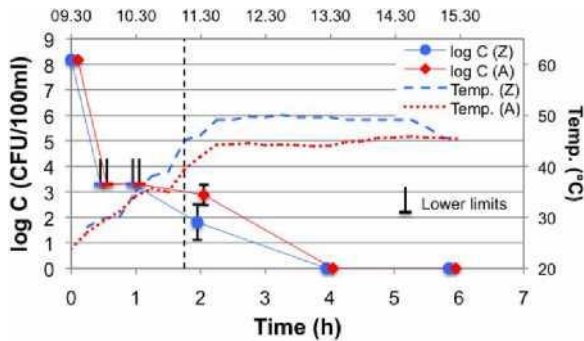


Рис. 17.5 Концентрації *E. coli* C (КУО/100 мл) для налаштувань Z (сині точки даних) і А (червоні точки даних) як функція часу (години з початку експерименту на нижній осі x і час дня на верхній осі x). Смуги помилок представляють помилки 1 - σ . Деякі точки даних представлені нижніми межами, як зазначено на мітці. Вимірювання температури також включено для налаштувань Z (синя пунктирна крива) і А (червона пунктирна крива). Вісь ординат у правій частині діаграми показує температурну шкалу. Вертикальна пунктирна чорна лінія вказує час, коли температура в Z-налаштувальних трубках досягла 45 °C, тобто через 1 год 45 хв.

Температура навколишнього повітря вимірювалася

лише протягом останніх 4 годин експерименту (11.50-15.30) через проблеми з термометром і коливалася між 28,6 і 31,6 °C із середнім значенням 30,5 °C.

17.5 Пластикові труби

Однією з цілей [1] було вивчити пластикові трубки, доступні на місцевому ринку. Першим критерієм вибору при покупці була оптична прозорість, і всі доступні труби, які відповідали цьому критерію, виявилися зробленими з ПВХ. Найкращий варіант (пластикова трубка з маркуванням Н1) показав УФ-прозорість близько 50%. Це число можна вважати вдалим, враховуючи результат УФ-А прозорості 60% для ПЕТ-пляшок, які зазвичай використовуються з методом SODIS. Еквівалентні коефіцієнти прозорості для ПЕТ були знайдені Garcia-Gil та ін. [14] і Sackey et al. [17]. Однак пластикова трубка під назвою Н3, хоча також виготовлена з ПВХ, показала коефіцієнт прозорості, близький до нуля, через включення пігментів у пластик. Так само Xiuping et al. [18] виявили 90% ефективність екранування ультрафіолетового світла при додаванні пігменту до плівок ПВХ. З огляду на те, що Н1 і Н3 виготовлені з ПВХ і мають схожий зовнішній вигляд, ретельний вибір пластикового матеріалу є основним при розробці розширеної системи SODIS на основі пластикових труб.

Однією з переваг ПВХ як матеріалу є низька вартість виробництва. Крім того, ПВХ пропускає УФ-В випромінювання [19], чого не можна сказати про ПЕТ [14, 17]. Однак важливо підкреслити, що однією з головних невизначеностей є хімічна поведінка пластику в трубці та можливе вивільнення компонентів у воду під впливом сонячного випромінювання протягом тривалого часу. Це

було предметом кількох досліджень щодо використання ПЕТ-пляшок із SODIS [20, 21]. Garcia-Gil et al. [14] розробили прогностичну модель для вибору матеріалу в системах SODIS шляхом оцінки доступного випромінювання всередині пристрою як функції матеріалу та товщини. Вони виключили ПВХ як придатний матеріал для систем SODIS через низьку фотостабільність полімерів, що призвело до погіршення механічних властивостей і знебарвлення з часом під впливом природних погодних умов. Натомість поліпропен (PP), полікарбонат (PC), полі(метилметакрилат) (PMMA) і PET вважалися придатними залежно від дуже низьких виробничих витрат або високої фотостабільності та довговічності. Хоча, швидше за все, коротше, ніж для інших матеріалів, вивчених Garcia-Gil et al. [14], фактичний термін служби безперервної системи SODIS на основі ПВХ-трубки невідомий. Таким чином, необхідні дослідження таких систем із різних пластикових матеріалів, щоб зрозуміти, які пластики насправді придатні для впровадження.

Отже, вартість і термін служби матеріалу разом з погодними умовами в цільовому місці повинні враховуватися при проектуванні масштабованих безперервних потокових систем SODIS. Можливе вивільнення компонентів з різних матеріалів також необхідно розглянути та додатково вивчити, слідуючи попереднім дослідженням [20, 21].

17.6 Час перебування в пластиковій трубці

Основний експеримент з оцінки часу перебування показав, що менше ніж 4 години достатньо для зниження концентрації *E. coli* з 10^6 КУО/мл до 0 КУО/мл у вибраній пластиковій пробірці (Н1). Враховуючи низькі концентрації,

виявлені вже через 2 години, можна припустити, що час перебування, необхідний для досягнення 0 КУО/мл, насправді значно менший за 4 години і, отже, лежить десь від 2 до 4 годин, якщо забезпечується досить сильний вплив сонячного світла. Таким чином, майбутні експерименти повинні враховувати точнішу вибірку часу між 2 і 4 годинами.

Порівняння між картоном (налаштування Z) і алюмінієм (налаштування A), причому останній як спроба використати дешевий світловідбиваючий матеріал для посилення експозиції УФ-А, вказує на більш високу швидкість зменшення з картоном, а не з алюмінієвою фольгою. Одним із можливих пояснень можуть бути вищі температури, досягнуті в трубках установки Z, до 50 °C порівняно з 45 °C в установці A. Кілька досліджень, у тому числі McGuigan et al. [22] і Vivar et al. [4] виявили синергічний ефект між температурою та ультрафіолетовим впливом при температурах вище 45°. Дійсно, установка Z досягла 45 °C через 1 годину 45 хвилин (рис 17.5). Хоча Т-критерій Стьюдента не показав суттєвої різниці між вимірюваннями двох установок через 2 години, результати вказують на те, що картон більш корисний, ніж алюміній, для підвищення температури в трубах.

Налаштування A, з іншого боку, ніколи не досягало 45 °C протягом перших 4 годин експерименту, тобто часу, необхідного для повного зниження концентрації *E. coli* до 0 КУО/мл (рис. 17.5). Як згадувалося вище, синергічний ефект між ультрафіолетовим випромінюванням і температурою в основному був виявлений вище 45 °C. Vivar et al. [4] також продемонстрували, що процес інактивації сповільнюється і що ріст мікроорганізмів відбувається в діапазоні температур 40-45 °C під низьким або непостійним УФ-випромінюванням. Крім того, Giannakis et al. [23]

показали, що температури в діапазоні 30-40 °С можуть погіршити інактивацію, але повної дезінфекції все ще можна досягти при цих температурах за достатньо високої інтенсивності УФ-А. Ці результати вказують на ризик погіршення процесу сонячної дезінфекції в діапазоні навколо оптимальних температур росту мікробів. Незважаючи на різну інтенсивність УФ-А протягом перших 2,5 годин експерименту (рис. 17.4), ці результати [1] показують, що впливу УФ-А випромінювання само по собі було достатньо для повного зниження *E. coli* до 0 КУО/мл нижче 45° С протягом 4 год.

Для порівняння Villar-Navarro et al. [5] виявили, що самого УФ-А випромінювання недостатньо для інактивації високих концентрацій бактерій за короткий час обробки, тобто менше 3 годин, у змодельованих водотоках аквакультури. Цікаво, що ті ж автори виявили посилення інактивації при обробці SODIS при низьких температурах, тобто при 6 °С порівняно з 22 °С.

17.7 Простий дизайн розширеної системи SODIS

Результати показують, що час перебування у вибраній пластиковій трубці (Н1) лежить в діапазоні 2-4 годин. Прийнято консервативний підхід із припущенням часу перебування 4 години для спроби розробити розширену систему SODIS. Така система схожа на представлену в Gill & Price [11] із заміною скляної труби на пластикову, щоб зменшити витрати на виробництво. На рис. 17.6 показано простий схематичний вигляд такої системи з пластиковою трубкою на похилій площині, так що сила тяжіння рухає потік забрудненої води через трубку системи.

Основний параметр, який необхідно визначити – це довжина трубки. Окрім часу перебування, довжина трубки

залежатиме від швидкості потоку та діаметра трубки. Для вибраної трубки співвідношення є

$$F = \frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot L}{t}$$

де F — швидкість потоку, V — загальний об'єм трубки, t — час перебування, L — довжина трубки, r — радіус трубки.

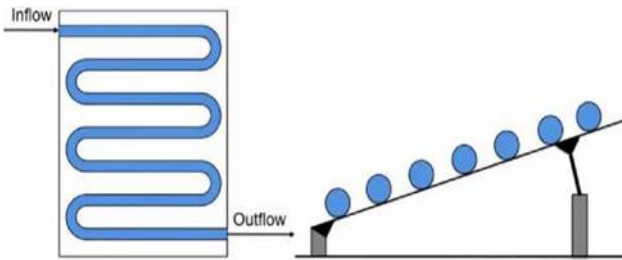


Рис. 17.6 Просте схематичне зображення безперервної системи SODIS, подібної до Gill & Price [11]. (Зліва) Система зверху, де забруднена вода надходить у пластикову трубку у верхньому лівому куті, а очищена вода виходить у нижньому правому куті. (Справа) Система збоку, що показує поперечний переріз труби на похилій площині.

Правильне налаштування безперервної системи SODIS залежатиме від необхідної потреби в очищеній воді. За даними ВООЗ, 50 літрів води на людину в день (л/л/д) необхідні для задоволення потреб споживання та базової гігієни (особистої та харчової), тоді як 100 л/л/д задовольняють усі потреби [24]. Потім можна розрахувати швидкість потоку, припускаючи, що система працює 6 годин на день і щоденна потреба 50-200 літрів води для одного домогосподарства. Вибрана трубка в цій роботі (з радіусом 1,25 см і часом перебування 4 години) свідчить про довжину

системи приблизно 68-271 м. Отже, вибрана трубка призведе до великої довжини системи. Для майбутніх досліджень було б бажано значно зменшити довжину системи шляхом збільшення діаметра труби. Такі дослідження мають бути проведені для розуміння зв'язку між діаметром трубки та часом перебування через фактори поглинання світла, враховуючи також прозорість вибраної трубки.

Крім того, проект передбачає, що система припиняє роботу вночі, а потім відновлює роботу вранці. Попередні дослідження показали, що загальна доза ультрафіолетового випромінювання є найважливішим фактором і що безперервне дає найкращі результати [25]. Потрібні додаткові тести для оцінки рівня інактивації, якщо система зупиняється вночі.

Інша невизначеність пов'язана з наявністю хмар, оскільки вони значно зменшують інтенсивність УФ-А. Це можна побачити протягом перших 2 годин цього експерименту [1], коли інтенсивність УФ-А впала приблизно на 50% за наявності хмар. Вплив хмар необхідно враховувати при проектуванні системи і, що найважливіше, під час навчання, як використовувати техніку SODIS. З цією метою Moreno-SanSegundo et al. [26] розробили сонячний калькулятор на основі положення сонця, атмосферного поглинання, хмарного покриву та висоти, щоб оцінити потенціал використання SODIS у різних регіонах землі. Подібною до проблеми з хмарами є очищення води з високою каламутністю. Ефективність інактивації патогенів знижується зі збільшенням каламутності, і для досягнення повної інактивації необхідна дуже висока інтенсивність сонячного випромінювання [27].

Вартість досліджуваної трубки H1 становить 1,21 дол./м. Враховуючи тільки матеріал трубки, ціна монтажу

системи з вищерозрахованою довжиною перевищать 80 доларів США через досить велику довжину системи. Більш цікавою є вартість одиниці об'єму очищеної води, але для цього потрібно знати термін служби трубки при використанні в системі. Збільшення діаметра трубки значно зменшить довжину системи, тоді як вартість трубки на метр трохи зросте. Потрібні подальші дослідження, щоб оцінити термін служби, а потім вартість одиниці об'єму очищеної води для різних діаметрів легкодоступних труб, придбаних на місцевих ринках. Подальші дослідження повинні також включати час перебування води з різною каламутністю, що охоплює реальні значення, знайдені в цільових областях для SODIS.

Отримані результати є дуже багатообіцяючими в загальній ідеї використання дешевих, легко доступних пластикових трубок для ефективної обробки забрудненої води в безперервній системі SODIS. Тим не менш, автори [1] наголошують на необхідності розглянути кілька інших аспектів перед повномасштабним використанням безперервних систем SODIS: доза ультрафіолетового випромінювання, яка визначає рівень інактивації, летальна доза, яку необхідно вводити безперервно для досягнення повної інактивації, пластикові компоненти, які можуть потрапляти у воду, і довговічність використаних матеріалів.

Таким чином, дешеві, легкодоступні пластикові трубки можна використовувати для очищення забрудненої води методом SODIS. Однак необхідні додаткові дослідження, щоб оцінити використання цих матеріалів у порівнянні з іншими альтернативними матеріалами, а також методи, які забезпечують безпечне та стійке впровадження даної технології.

Література

1. Jonas Johansson et al. 2022. Solar disinfection at low costs: an experimental approach towards up-scaled continuous flow systems. *H₂Open Journal* Vol 5 No 1,153 doi: 10.2166/h2oj.2022.133
2. Manzollillo, B. 2019 Uso de tecnologías limpias en la desinfección del agua para la reducción de diarrea en niños. *Revisión sistemática*. *Tekhne* 22 (1), 50-57.
3. Ayuob, G. M., Malaeb, L. 2019 Solar water disinfection: UV radiation transmittance of various solar reactor tubes. *Energy Procedia* 157, 498-511.
4. Vivar, M., Pichel, N., Fuentes, M., Lopez-Vargas, A. 2017 Separating the UV and thermal components during real-time solar disinfection experiments: the effect of temperature. *Solar Energy* 146, 334-341.
5. Villar-Navarro E. et al. 2021 Inactivation of simulated aquaculture stream bacteria at low temperature using advanced UVA- and solar-based oxidation methods. *Solar Energy* 227, 477-489.
6. Martin-Dominguez, A., Alarcon Herrera, M. T., Martin-Dominguez, I. R., Gonzalez-Herrera, A. 2005 Efficiency in the disinfection of water for human consumption in rural communities using solar radiation. *Solar Energy* 78, 31-40.
7. Malato, S. et al. 2009 Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.
8. Harding, A. S., Schwab, K. J. 2012 Using limes and synthetic psoralens to enhance solar disinfection of water (SODIS): a laboratory evaluation with norovirus, *Escherichia coli*, and MS2. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* 86, 566-572.

9. Gutierrez-Alfaro, S., Acevedo, A., Figueredo, M., Saladin, M., Manzano, M. A. 2017 Accelerating the process of solar disinfection (SODIS) by using polymer bags. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 92 (2), 298-304.
10. Borde, P., Elmusharaf, K., McGuigan, K. G., Keogh, M. B. 2016 Community challenges when using large plastic bottles for Solar Energy Disinfection of Water (SODIS). *BMC Public Health* 16 (1), 931.
11. Gill, L., Price, C. 2010 Preliminary observations of a continuous flow solar disinfection system for a rural community in Kenya. *Energy* 35, 4607-4611.
12. Busse, M. M. 2016 Characterization of a continuous-flow reactor for solar UV water disinfection. Open Access Theses. 755. Available from: https://docs.lib.purdue.edu/open_access_theses/755
13. Mac Mahon, J., Gill, L. W. 2018 Sustainability of novel water treatment technologies in developing countries: lessons learned from research trials on pilot continuous flow solar water disinfection system in rural Kenya. *Development Engineering* 3, 47-59.
14. Garcia-Gil, A. et al. 2020 Material selection and prediction of solar irradiance in plastic devices for application of solar water disinfection (SODIS) to inactivate viruses, bacteria and protozoa. *Science of the Total Environment* 730, 139126.
15. WHO/UNICEF JMP 2019 Joint monitoring programme (JMP) for water supply and sanitation. In: Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2017: Special Focus on Inequalities. Available from: <https://www.unicef.org/reports/progress-on-drinking-water-sanitation-and-hygiene-2019> (accessed 27 March 2020).

16. WHO/UNICEF JMP 2020 Joint monitoring programme (JMP) for water supply and sanitation: Colombia. Available from: <https://washdata.org/data/household#!/col> (accessed 9 March 2022).
17. Sackey, S. S. et al. 2015 Spectroscopic study of UV transparency of some materials. *Environment and Pollution* 4 (4), 1-17.
18. Xiuping, Y., Yuhao, Z., Jun, Z. 2017 Transparent plasticised PVC film with ultraviolet and high-energy visible light shielding performance. *Plastics, Rubber and Composites* 46 (9), 375-380.
19. Hu, Z. et al. 2020 Simultaneous enhancements of ultravioletshielding properties and thermal stability/photostability of poly(vinyl chloride) via incorporation of defect-rich CeO₂ nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 (21), 9959-9968.
20. Wegelin, M. et al. 2001 Does sunlight change the material and content of PET bottles? *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 50, 125-135.
21. Schmid, P. et al. 2008 Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water Research* 42, 5054-5060.
22. McGuigan, K. G. et al. 1998 Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *Journal of Applied Microbiology* 84, 1138-1148.
23. Giannakis, S., Darakas, E., Escalas-Canellas, A., Pulgarin, C. 2014 Elucidating bacterial regrowth: effect of disinfection conditions in dark storage of solar treated secondary effluent. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology A: Chemistry* 290, 43-53.
24. Howard, G. & Bartram, J. 2003 Domestic Water Quantity, Service, Level and Health. WHO, Geneva.
 25. Ubomba-Jaswa, E. et al. 2009 Solar disinfection of drinking water (SODIS): an investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8, 587-595.
 26. Moreno-SanSegundo, J. et al. 2021 SODIS potential: a novel parameter to assess the suitability of solar water disinfection worldwide. *Chemical Engineering Journal* 419, 129889.
 27. Kehoe, S. C. et al. 2001 Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors. *Water Research* 35, 1061-1065.

ПІСЛЯМОВА

У передмові автор пообіцяв пояснити мотивацію написання цієї книги. Суть полягає у наступному. Якщо взяти будь-яку публікацію по сонячній дезінфекції, перше, що впадає в очі – це розповсюдження даної технології у країнах, що розвиваються. Впровадження SODIS EAWAG/SANDEC було розпочате 25 років тому саме в країнах Південної Америки, Африки та Азії, де актуальною проблемою досі є обмеженість ресурсів постачання населенню, перш за все сільському, питної води, безпечної за мікробіологічними показниками. Три роки війни показали, що, принаймні, у цьому аспекті наша країна стрімко наближається до категорії цих країн.

За даними «Швидкої оцінки шкоди та потреб в Україні» від Світового банку, станом на 24 лютого 2023 року прямі збитки від пошкодження об'єктів водопостачання і водовідведення становили 2,2 млрд дол. США. Втрати в цілому оцінювали приблизно в 7,5 млрд дол. США. Лише за попередніми оцінками для відновлення водопровідної галузі потрібно близько 40 мільярдів євро [1].

Третій рік війни повністю виснажив ресурси підприємств водопровідно-каналізаційного господарства. Великий комплекс додаткових витрат, відтік персоналу через міграцію та мобілізація поставили особливі вимоги до керівників та працівників водоканалів. Недофінансування за 2023 рік склало біля 12 млрд грн (не покрито доходами понад 30% собівартості). Збиткова робота продовжується і надалі. Допомога з державного бюджету відсутня, точкова допомога місцевих бюджетів не дозволяє зупинитись підприємствам, але проблеми нарастають. Іноземні партнери підкреслюють, що «обвал» в роботі підприємств може виникнути одночасно по всім об'єктам і після цього

буде пізно реагувати [2].

Лише 12% з основних водоканалів України здатні забезпечувати водопостачання споживачів в умовах тривалих блекаутів. Це результати дослідження, проведеного фахівцями технічної комірки WASH кластеру, які проаналізували роботу 37 найбільших комунальних підприємств водопровідної галузі.

Разом з тим спостерігається сумна тенденція до згасання гуманітарної допомоги від міжнародних партнерів. У WASH кластері біля 80 гуманітарних організацій, активність з яких виявляють лише 15. Найпродуктивнішими одночасно є не більше 6–7 організацій, що є вкрай недостатнім.

У населених пунктах, де людям просто зараз потрібна вода, проблеми тривалий час не вирішуються. Є нерозуміння серед представників донорських та гуманітарних організацій – тобто людей, які безпосередньо приймають рішення щодо фінансування проєктів. Пріоритет водоканалу – за будь-яких умов подати воду споживачам. А для цього потрібно в реальному часі ремонтувати пошкоджені трубопроводи та інші об'єкти, мати запас реагентів для знезараження води тощо. Насос, труба, засувка, інструмент – саме ці прості речі мають найбільше користі зараз для водоканалів.

Натомість пріоритетом гуманітарної організації може бути розробка якоїсь стратегії розвитку чи плану. В результаті водоканали починають отримувати найбільше допомоги лише після того, коли якась криза чи трагедія вже трапилась.

Очікується, що з енергетичною кризою, на жаль, буде така сама ситуація [3].

У минулому уряди країн, що розвиваються, докладали багато зусиль для встановлення складних

водоочисних станцій і громадських систем водопостачання, особливо в містах, тоді як сільське населення часто залишалося без уваги.

Звичайні водоочисні установки та системи розподілу часто не в змозі виробляти та розподіляти воду, безпечну для споживання. Відсутність навчених операторів, надійного постачання реагентів і запасних частин, а також фінансові обмеження часто перешкоджають надійній роботі та обслуговуванню системи. Дефіцит води призводить до перебоїв у постачанні, а негерметичні системи розподілу погіршують ситуацію. Крім того, швидке зростання населення в містах створює надмірне навантаження на існуючу інфраструктуру водопостачання та каналізації та створює величезні проблеми при плануванні та будівництві нової інфраструктури [4].

Тому мешканці багатьох міст у країнах, що розвиваються, а також сільське населення мають доступ лише до води сумнівної якості. Обробка води, щоб вона була безпечною для споживання, часто залишається під відповідальністю окремого домогосподарства [5].

За даними провідних експертів Міжнародної водної асоціації (IWA) найбільш вагомими водними технологіями сьогодення є сонячна дезінфекція і наноматеріали. До речі, як показано у цій книзі, наноматеріали є потужним джерелом підвищення ефективності сонячної дезінфекції. Кількість та різноманітність досліджень у цих напрямках зростає з кожним роком.

Прикладом може слугувати недавня (2022 рік) робота шведського вченого Jonas Johansson, який із своїми колумбійськими колегами опублікував у відомому журналі IWA H_2O_{rep} надзвичайно цікаву статтю, присвячену обґрунтуванню ефективності сонячної дезінфекції в системі безперервного потоку із ПВХ трубок, яка дозволяє

мінімізувати витрати і є перспективною для майбутніх досліджень у напрямку побудови безперервних систем SODIS [6].

Остання 4-а Міжнародна конференція IWA (21-24 жовтня 2024 року) «Disinfection and Disinfection By-Products conference (DDBP2024)» проходила у м. Almería (Andalusia Іспанія). Співголовою обрано Prof. José Antonio Sánchez Pérez, який представляв Solar Energy Research Center (CIESOL) University of Almería (UAL). Головуючим профільної секції був почесний професор університету Лозанни (Швейцарія) Cesar Pulgarín - провідний експерт IWA із сонячної дезінфекції та систем фото-Фентон – прізвище якого фігурує у багатьох публікаціях в цій книзі. На конференції було представлено декілька доповідей щодо сонячної дезінфекції.

В Національних доповідях про якість питної води та стан питного водопостачання та водовідведення в Україні за останні довоєнні і воєнні роки, у тому числі останній за 2023 рік повторюється одна і та ж фраза: «Особливу занепокоєність викликає стан водопостачання сільського населення». Різняться тільки цифри невідповідності: у 2023 році питома вага сільських водопроводів, на яких результати лабораторних досліджень не відповідали нормативам, склала 42,5% із 3 556 сільських водопроводів, на яких проводились дослідження [7].

Для прикладу. Результати проведених досліджень свідчать про високі відсотки невідповідності стану об'єктів централізованого водопостачання (сільські водопроводи, водопровідна мережа) та санітарно-хімічних показників якості питної води нормативним вимогам в сільських населених пунктах певних районів Одеської області. Стан якості води із джерел нецентралізованого водопостачання сільського населення (колодязів) визнано край

незадовільним внаслідок суттєвого перевищення середніх рівнів невідповідності по країні [8, 9].

Аналіз змін клімату та їх впливу на водопостачання населення у південному регіоні показав, що потепління із збільшення кількості спекотних днів є додатковим стимулом впровадження сонячної дезінфекції. Враховуючи результати досліджень розділу 12, це підкреслює можливість застосування цього методу у більш прохолодних кліматичних умовах. Це розширює діапазон сезонного використання SODIS за рахунок весняних та осінніх місяців. Наприклад, для Одеської області це з квітня по жовтень.

Аналіз взаємозв'язку та впливу змін клімату на стан водозабезпечення населення півдня України показав результати водно-балансового моделювання водного стоку: з 2041 року можливе припинення місцевого поверхневого стоку в маловодні роки в Херсонській, Одеській, Миколаївській, Дніпропетровській та Запорізькій областях. В цій ситуації вважається необхідним раціональне використання наявних водних ресурсів та їхній захист від забруднення та проведення рішучих заходів із метою подолання несанкціонованого відбору водних ресурсів із поверхневих і підземних джерел, заохочення маловодних технологій в регіоні [10].

Поки будуть проводитись «раціональне використання» та «рішучі заходи», пересічний мешканець України залишається наодинці із купою невирішених проблем, одна з яких життєво важлива: де взяти чисту безпечну воду? І тут йому в нагоді може стати сонячна дезінфекція.

Колись, а саме у 2014 році, з іншого приводу автор опублікував тези «Хто, коли і як буде захищати природні лікувальні ресурси України?» [11]. Перефразування

відповіді на це риторичне питання у контексті даної книги виглядає наступним чином: Хто? Держава. Коли? Терміново. Як? Шляхом впровадження сонячної дезінфекції для широких верств населення.

Література

1. Новицький Д. Поточний стан водопровідної галузі в Україні. *Водопостачання та водовідведення*. 2023. №4. С. 3-7.
2. Шкінь О. Асоціація «Укрводоканалекологія»: об'єднує, допомагає, співпрацює. *Водопостачання та водовідведення*. 2024. №4. С. 12-15.
3. Кошева Г. WASH кластер Ukraine: водоканали не готові до роботи під час блекаутів в умовах скорочення міжнародної підтримки. *Водопостачання та водовідведення*. 2024. №4. С. 22-15.
4. Meierhofer R. Establishing Solar Water Disinfection as a water treatment method at household level. *Madagascar conservation & development*. 2006. V.1. I. 1. P. 25-30.
5. Mintz E., Bartram J., Lochery P., Wegelin M. Not Just a Drop in the Bucket: Expanding Access to Point-of-Use Water Treatment Systems. *Am J Public Health*. 2001 V.91(10). P. 1565–1570. doi: [10.2105/ajph.91.10.1565](https://doi.org/10.2105/ajph.91.10.1565)
6. Johansson J. et al. Solar disinfection at low costs: an experimental approach towards up-scaled continuous flow systems. *H₂Open Journal*. 2022. V. 5(1), 153 doi: 10.2166/h2oj.2022.133
7. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання та водовідведення в Україні

- у 2023 р. 438 с.
<https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>
8. Валькевич Д. В., Бабієнко В. В., Мокієнко А. В. Гігієнічна оцінка якості питної води із джерел централізованого водопостачання деяких районів Одеської області. *Вісник морської медицини*. 2024. №2. С. 138-144.
 9. Валькевич Д. В., Бабієнко В. В., Мокієнко А. В. Гігієнічна оцінка якості питної води із джерел нецентралізованого водопостачання деяких районів Одеської області. *Актуальні проблеми транспортної медицини*. 2024. №2. С. 111-116.
 10. Мокієнко А.В., Бабієнко В.В., Гушук І.В. Клімат, вода та інфекції: нові виклики для півдня України на тлі старих проблем. *Public Health Journal*. 2023. Вип. 4. С. 41-49.
 11. Мокієнко А.В. Хто, коли і як буде захищати природні лікувальні ресурси України? Збірник матеріалів конференції «Сучасні проблеми епідеміології, мікробіології, гігієни та туберкульозу». Травень, 2014 р., Львів. Випуск 11. С. 34-35.



Андрій Вікторович Мокієнко, доктор медичних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри громадського здоров'я та фізичного виховання Національного університету «Острозька академія».

Основні напрямки наукових досліджень: гігієнічні, біологічні, технологічні, токсикологічні, епідеміологічні, медико-екологічні аспекти водопостачання і водовідведення об'єктів комунального господарства і транспорту, використання і охорони природних лікувальних ресурсів; експертиза поверхневих, мінеральних, питних вод, водоочистного устаткування; питання регламентації технологій обробки, розливу, контролю і нормування якості фасованих мінеральних і питних вод; проблеми лікарняних інфекцій.

Автор понад 800 наукових праць, серед них 20 монографій, 7 фрагментів монографій, підручника (у 2-х томах), 5 навчальних та 3 учбових посібників, 2 курсів лекцій.

Автор фундаментальних та прикладних концепцій та гіпотез: персистувально-мультиваріантного ризику патогенів питної води; формування мультиантибіотикобіоцидорезистентності на основі принципів супрамолекулярної хімії; обґрунтування важливості гормезису як ключової ланки формування резистентності мікроорганізмів до хлору; гіпотези щодо трансформування бактерій під впливом наднизького впливу факторів довкілля; переформатування ролі біоплівки від антагонізму до синергізму з людиною; механізму формування у водному середовищі органомінеральних комплексів ціанотоксинів із катіонами важких металів як нового класу ксенобіотиків; математичного моделювання впливу води поверхневих водойм як фактора ризику на здоров'я населення; пропозиції щодо скасування аграгованого нормування кремнію та магнію у питній воді; концепції токсико-, пато- та соціогенезу.

Співзасновник (із проф. С.Е. Шибановим) нового наукового напрямку «Рекреаційна екогігієна».

Засновник та науковий редактор журналу «Вода: гігієна та екологія» (видавався із 2013 по 2019 рр.).

