

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
BIOLOĢIJAS FAKULTĀTE
HIDROBIOLOĢIJAS KATEDRA

**ŪDENS ATTĪRĪŠANAS MEMBRĀNU FOTOKATALĪTISKA BIOLOĢISKĀS
AIZSĒRĒŠANĀS IEROBEŽOŠANA, IZMANTOJOT OPTISKĀS ŠĶIEDRAS AR
UV-AKTIVĒTU TIO₂ PĀRKLĀJUMU**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Kristīne Bārtule**

Stud. apl. Nr. kb17102

Darba vadītājs: pētniece, PhD ķīmijā Basanti Ekka

RĪGA 2024

Kopsavilkums

Šajā pētījumā tika pārbaudīts, vai fotokatalīze ir piemērota metode, lai novērstu vai ierobežotu ūdens attīrīšanas filtrācijas membrānu bioloģisko aizsērēšanu, izmantojot eksperimentāli izstrādātu optiskās šķiedras ieliktni eksperimentālajā membrānas modulī; Šķiedras ir izmantotas kā UV-violetā starojuma vadītājs, veidojot reaktīvas oksidējošas sugas, kas veicina piesārņojošo vielu iznīcināšanu, īpaši fotokatalizatora, piemēram, TiO₂, klātbūtnē. Biopiesārņojuma modelēšanas eksperiments tika veikts membrānas modulī tiešās osmozes plakanai lokšņu membrānai (ar un paralēli bez fotokatalīzes) 24 stundu laikā, trīs atkārtojumos. Kā eksperimentālie šķīdumi tika izmantoti 1M NaCl (DS) un sintētiskie notekūdeņi (FS). Fotokatalīzes efekts tika pārbaudīts, nosakot membrānas ūdens un sāls plūsmju intensitāti, kā arī analizējot dzīvo šūnu skaitu uz lietotās membrānas virsmas un eksperimentālos šķīdumos, izmantojot plūsmas citometriju un ATP analīzi. Izmantoto metožu (ATP analīze, statistikas metode) rezultāti parādīja, ka fotokatalīze būtiski neietekmē biopiesārņojumu, tomēr plūsmas citometrijas un ūdens plūsmas mērījumu rezultāti liecina par biopiesārņojuma samazināšanos modulī ar fotokatalīzi, un lai to apstiprinātu, nepieciešami turpmāki eksperimenti, iespējamās izmaiņas eksperimentālās sistēmas dizainā.

Atslēgas vārdi: Ūdens attīrīšana, biopiesārņojums, tiešā osmoze (FO), fotokatalīze, TiO₂, membrāna, plūsmas citometrija, FS, DS

Summary

This study tested whether photocatalysis is an effective method to prevent or limit biofouling of water treatment filtration membranes using an experimentally designed fiber optic insert in an experimental membrane module; Fibers have been used as conductors of UV-violet radiation, producing reactive oxidizing species that contribute to pollutant destruction, especially in the presence of a photocatalyst, for example TiO₂. A biofouling modeling experiment was carried out in membrane modules for a forward osmosis flat sheet membrane (with and in parallel without photocatalysis) over a period of 24 hours, in three replicates. 1M NaCl (DS) and synthetic wastewater (FS) were used as experimental solutions. The effect of photocatalysis was tested by determining the intensity of membrane water and salt fluxes, as well as by analyzing the number of living cells on the surface of the used membrane and in experimental solutions using flow cytometry and ATP analysis. The results of the used methods (ATP analysis, statistical method) showed that photocatalysis does not significantly affect biofouling, however, the results of flow cytometry and water flow measurements indicate a decrease in the living cells (biofouling) in the module with photocatalysis, and further experiments and possible changes in the design of the experimental system are needed to confirm this.

Keywords: Water treatment, biofouling, forward osmosis (FO), photocatalysis, TiO₂, membrane, flow cytometry, FS, DS

Satura rādītājs

Kopsavilkums	2
Summary	3
Satura rādītājs	4
Apzīmējumu un saīsinājumu saraksts.....	6
Ievads	7
1. Literatūras apskats	10
1.1. Ūdens attīrīšanas paņēmieni	10
1.2. Membrānu tehnoloģijas.....	10
1.3. Tiešā osmoze	12
1.3.1 Tiešās osmozes darbības princips un paveidi.....	12
1.3.2. FO pielietojums.....	13
1.3.3. FO snieguma raksturlīkmes.....	14
1.4. Membrānu moduļi	16
1.5. Membrānu aizērēšana.....	16
1.5.1. Membrānu aizērēšanas veidi	16
1.5.2. Membrānu bioloģiskās aizsērēšanas mehānisms.....	17
1.5.2.1. Bioplēves matrica	18
1.5.2.2. Bioplēves rašanos ietekmējošie faktori	18
1.5.2.3. Bioloģiskās aizsērēšanas sekas	19
1.5.2.4. Līdzekļi bioplēves un biopiesārņojuma novēršanai vai ierobežošanai.....	19
1.6. Fotokatalīze.....	20
1.6.1. UV-starojums membrānu bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanā	20
1.6.2. UV-starojuma ietekme uz mikroorganismiem	21
1.6.2.1. Bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanu ietekmējoši faktori	22
1.6.3. UV deva	22
1.7. Fotokatalizatora (<i>TiO₂</i>) darbības princips uz mikroorganismiem no fizikas viedokļa.....	23
1.8. <i>TiO₂</i> sintēze	24
1.9. UV-starojums	24
1.10. Gaismas diodes (LED)	25
1.11. Optiskās šķiedras	25
1.12. Membrānu bioloģiskās aizsērēšanas izpētes līdzekļi.....	26
2. Materiāli un metodes	28
2.1 Pētījuma vieta	28
2.2. Reaģenti	28

2.3. Materiāli	30
2.4. Iekārtas	31
2.5. Programmatūra.....	33
2.6. Fotokatalizatora (TiO ₂) sagatavošana eksperimentam	33
2.6.1. TiO ₂ sintēze	33
2.6.2. Optisko šķiedru sagatavošana	33
2.6.3. Šķiedru pārklāšana ar TiO ₂ nanodaļiņu koloīdu.....	34
2.7. Eksperiments	34
2.7.1. Piemērota FS šķīduma validācija biopiesārņojuma modelēšanai	34
2.7.2. Eksperimentālā sistēma	35
2.7.2. Eksperimenta norise	37
2.8. Eksperimentālo datu analīze	38
2.8.1. Ūdens plūsmas analīze	38
2.8.2. Plūsmas citometrija	41
2.8.3. ATP analīze	42
2.8. Datu apstrāde	43
2.9. Darba drošības tehnika	43
3. Rezultāti	44
3.1. Ūdens un sāls plūsmu aprēķinu rezultāti	44
3.2. Plūsmas citometrijas rezultāti	46
3.2.1. Piemērotā FS šķīduma validācija biopiesārņojuma modelēšanai	46
3.2.3. Membrānu un eksperimentālo šķīdumu (FS un DS) analīzes rezultāti.....	47
3.5. ATP analīzes rezultāti	50
5. Diskusija	52
Secinājumi	54
Pateicības	55
Izmantotā literatūra	56
Dokumentārā lapa	63

Apzīmējumu un saīsinājumu saraksts

- FO – teišā osmoze (“forward osmosis”)
FS – padeves šķīdums (“feed solution”)
DS – vilcējšķīdums (“draw solution”)
ATP – adenozīna trifosfāts
ICC – veselo/dzīvo šūnu skaits
DCC - mirušo šūnu skaits
UV – ultravioletā gaisma
TiO₂ – titāna dioksīds
LED – gaismas diode (“light-emitting-diode”)
LMH - ūdens plūsma mērvienība L/(m²*h)
GMH – sāls plūsmas mērvienība g/(m²*h)
AL – aktīvais membrānas slānis (“active layer”)
SL – atbalsta slānis (“porous support layer”)
ANOVA - dispersiju analīze
RO – reversā osmoze (“reverse osmosis”)
MF - mikrofiltrācija
UF – ultrafiltrācija
NF – nanofiltrācija
CP – koncentrācijas polarizācija (“concentration polarization”)
DNS – dezoksiribonukleīnskābe
KVV – koloniju veidojošās vienības
EVS – elektrovadītspēja
ROS – reaktīvas skābekļa sugas

Ievads

Apmēram viena trešdaļa pasaules pilsētu iedzīvotāju šodien saskaras ar ūdens trūkumu. Sakarā ar to, ka turpina palielināties urbanizācijas, industrializācijas, ūdens piesārņojuma, lauksaimnieciskās darbības intensitāte, ūdens kļūst par arvien svarīgāku resursu. Problēma ietver gan droša dzeramā ūdens ieguvī, gan izlietotā ūdens un notekūdeņu attīrīšanu, to turpmāko izmantošanu. Ir zināms, ka mazāk nekā 10% no visiem cilvēkiem pasaulē spēj nodrošināt kvalitatīvu notekūdeņu attīrīšanu (Tortajada, Biswa 2019). Tiek lēsts, ka līdz 2040.-2050. gadam ūdens trūkuma krīze pasaules mērogā pieaugs līdz gandrīz pusei pilsētu iedzīvotāju (Wang & Liu 2020). Tiek veikti pētījumi par īstermiņa un ilgtermiņa ūdens kvalitātes izmaiņām arī Latvijā (Juhna, Kļaviņš 2001; Juhna et al. 2007; Ekka et al. 2021). Ūdens rezervju aizsardzība un uzraudzība, to kvalitātes nodrošināšana, ūdens attīrīšanas tehnoloģiju attīstība un to saprātīga izmantošana ir aktuālas mūsdienu intereses (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Liu et al. 2017).

Uz membrānām balstītas ūdens attīrīšanas tehnoloģijas ir plaši izplatītas pašlaik to veiksmīgas ūdens attīrīšanas no dažāda veida piesārņotājiem dēļ. Tiešā osmoze (“forward osmosis” jeb FO), kurā pamatā ir puscaurlaidīgas membrānas pielietojums, piesaista arvien vairāk uzmanības pēdējā laikā, jo tai piemīt zems enerģijas patēriņš, vienkāršs aprīkojums un salīdzinoši zema membrānu aizsērēšanas tendence. Ar FO palīdzību tiek attīrīti dažādi pat ļoti piesārņotie ūdeņi, tostarp notekūdeņi, tiek atsāļoti iesāļie grūntūdeņi un jūras ūdens, tāpēc FO tiek izmantota dažādās jomās, piemēram, pārtikas rūpniecībā, farmācijā, mikroaļģu savākšanā vai attīrot notekūdeņus naftas un gāzes ieguves laikā. Tomēr membrānas aizsērēšana ierobežo tā plašo pielietojumu (Korenak et al. 2017; Yousef et al. 2012) un tiek uzskatīts, ka FO kā atsevišķs process parasti nav piemērots ūdens attīrīšanas nolūkiem (Wang et al. 2018; Perreault et al. 2016). Aplēses liecina, ka pat FO kombinācijā ar reverso osmozi nodrošinās mazāku ietekmi uz vidi, enerģijas ietaupījumu un zemākas ekspluatācijas izmaksas, salīdzinot ar reversās osmozes izmantošanu atsevišķi, taču membrānas aizsērēšana ir jāņem vērā jebkurā membrānu ūdens attīrīšanas sistēmā (Kim et al. 2020).

Bioloģiskā membrānu aizsērēšana (“biofouling” jeb “biopiesārņojums”) ir viens no visgrūtāk kontrolējamiem aizsērēšanas veidiem ūdens attīrīšanas sistēmās; tas traucē ūdens molekulu caurlaidību, pasliktina ūdens kvalitāti un ūdens iekārtu veiktspēju (Lee, Park

2013). Biopiesārņojums raksturojas ar mikroorganismu, baktēriju, aļģu un bezmugurkaulnieku uzkrāšanās uz jebkuras ūdenī novietotas virsmas. Biopiesārņojuma dēļ laika gaitā labvēlīgos apstākļos parādās bioplēve – dzīvu un mirušu šūnu struktūra, kas ir izturīga pret noņemšanu (Kwan et al. 2015). Pētījumi par bioplēves veidošanos ūdens apgādes un attīrīšanas sistēmās tiek veikti kopš pagājušā gadsimta. Šī problemātika ir svarīga arī Latvijā, piemēram attiecībā uz fosfora klātbūtni, kas ietekmē bioplēves veidošanos Latvijas ūdensapgādes sistēmās (Lehtola et al. 2004).

Dažādas metodes tiek izmantotas ūdens attīrīšanas sistēmu piesārņojuma novēršanai: fizikāli-mehāniskā apstrāde (piemēram, sistēmas skalošana zem palielinātas ūdens plūsmas), ķīmiskā apstrāde (piemēram, ar spēcīgajiem dezinfekcijas līdzekļiem kā ūdeņraža peroksīdu vai slāpekļskābi), bet pastāv pieņēmums, ka biopiesārņojuma rašanos ir vieglāk novērst nevis rast risinājumu to sekām (Kwan et al. 2015). Lai padarītu ūdens attīrīšanas procesu efektīvāku un uzlabotu membrānu sistēmu veiktspēju iestrādā nanodaļiņas ar pretapaugšanas īpašībām (piemēram, biogēnās sudraba nanodaļiņas) membrānas substrātā (Zhang et al. 2022) vai citādi modificē membrānas virsmu ar dažādām vielām un pārklājumiem (Wu et al. 2022). Fotokatalīze ir vēl viens paņēmieni, kas tiek plaši izmantots un pētīts biopiesārņojuma novēršanai (O'Neal Tugaoen et al. 2018). Fotokatalīzes baktericīda iedarbībai parasti tiek izmantots ultravioletais (UV) starojums ar viļņa garumu 200–320 nm (Kowalski 2009), taču tiek pētīts un arvien biežāk tiek izmantots arī UV starojums, kas ir tuvu redzamās gaismas spektram (320–400 nm), jo šī sistēmas enerģijas patēriņš ir salīdzinoši zems – to uzturēšana prasa mazāk izmaksu. Netoksiska TiO₂ fotokatalizatora izmantošana novērš sekundāro ūdens piesārņojumu, kas var rasties ķīmiskās ūdens apstrādes laikā, kad ķīmiskās vielas reaģē ar ūdeni, izdalot blakusproduktus (Huang et al. 2020; Maddah & Chogle 2016). Mūsdienu pētījumos optiskā šķiedra tiek izmantota kā gaismas vads un fotokatalizatora nesējs (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Abou Saoud et al. 2021).

Šajā pētījumā tiešās osmozes membrānas ūdens attīrīšanas sistēma ir apvienota ar ārēju fotokatalītisko iedarbību uz membrānas virsmu, izmantojot izstrādātu osmotiskajai sistēmai ieliktni, kurā tiek ievietotas stikla šķiedras apklātās ar TiO₂ fotokatalizatoru un vadošas 365 nm UV gaismu no diodēm, ar nolūku novērst bioloģisko piesārņojumu un nodrošinātu pietiekamu ūdens caurlaidību caur membrānu.

Šī **darba mērķis** ir noskaidrot, vai fotokatalīze ir efektīvs paņēmieni ūdens attīrīšanas membrānu bioloģiskās aizsērēšanas novēršanai vai ierobežošanai, izmantojot optiskās šķiedras ar UV-aktivētu TiO₂ pārklājumu.

Izvirzītā **hipotēze**: fotokatalīze, izmantojot optiskās šķiedras ar UV-aktivētu TiO₂ pārklājumu, ir efektīvs paņēmieni ūdens attīrīšanas membrānu bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanai.

Lai pārbaudītu hipotēzi, tiek veikti sekojošie **darba uzdevumi**:

- (1) Izpētīt darba tēmas teorētisko aspektu agrākās un jaunākās publikācijās, precizējot mūsdienīgas ūdens attīrīšanas metodes cīņā pret biopiesārņojumu, to efektivitāti, noskaidrojot labākos vai alternatīvos risinājumus;
- (2) Veikt nepieciešamos praktiskos eksperimentus, pamatojoties uz atbilstošajā literatūrā esošajiem protokoliem un pēc rezultātiem noteikt, vai eksperimentālais protokols ir piemērots, lai varētu sasniegt darba mērķi, un ja nepieciešams, veikt izmaiņas protokolā un eksperimentu gaitā;
- (3) Izmantot piemērotas metodes, lai analizētu eksperimentā iegūtos rezultātus - lai noteiktu biomasas daudzuma izmaiņas fotokatalizatora un ultravioletās gaismas ietekmes dēļ, izmantojot luminometrijas metodes (ATP analīze) un mērot dzīvo šūnu skaitu uz lietotās membrānas un eksperimentālajos šķīdumos, izmantojot plūsmas citometriju utt.);

1. Literatūras apskats

1.1. Ūdens attīrīšanas paņēmieni

Ūdens attīrīšana ir nepieciešama 1) rūpnieciskām un 2) lauksaimniecības vajadzībām, kā arī 3) tiešai lietošanai uzturā - dzeršanai, ēdiena gatavošanai un sadzīves, higiēnas vajadzībām (Bottino et al. 2009). Atkarībā no mērķa vajadzībām ūdens attīrīšanā pielieto atbilstošu tehnoloģiju grupu vai grupas: mehāniskās apstrādes metodes (sedimentācija, filtrācija, centrifugēšana utt.), fizikāli ķīmiskās (koagulācija, flokulācija, membrānu pielietojums, dezinfekcija, fotokatalīze, hlorēšana, ozonēšana utt.) vai bioloģiskās metodes (piem., specifiskie skābekļa apstākļi) (Mathew 2014; Zajda & Aleksander-Kwaterczak 2019). Parasti tiek izmantotas vairākas ūdens attīrīšanas metodes. Membrānas tehnoloģija arvien vairāk aizstāj citus ūdens attīrīšanas procesus un to kombinācijas (piemēram, ķīmiskā apstrāde, destilācija), jo tā ir zema enerģijas patēriņa tehnoloģija, kas nodrošina nepārtrauktu ūdens atdalīšanu no piesārņotājiem, membrānas īpašības var regulēt atbilstoši vēlamam rezultātam, un tā pielietojums ir visai plašs: rūpnieciskā ūdens apgāde, metalurģijas rūpniecība, farmācijas, ķīmiskās un biotehnoloģiskās vajadzības, pārtikas un sadzīves ūdens apgāde (Wang & Liu 2020; Bottino et al. 2009).

1.2. Membrānu tehnoloģijas

Membrānas ir šķērslis starp divām vielām, kas selektīvi laiž cauri to sastāvdaļas. Pastāv vairākas membrānu klasifikācijas - kopš 18. gadsimta membrānu tehnoloģijas ir daudz modificētas, lai paplašinātu to pielietojumu klāstu. Membrānas var klasificēt kā izotropas vai anizotropas. Izotropajām membrānām ir viendabīgs fiziskā raksturs un sastāvs visā membrānas šķērsgrīzumā. Anizotropās membrānas parasti sastāv no atšķirīgiem pēc struktūras un ķīmiskā sastāva slāņiem: plānu selektīvu slāni atbalsta biežāks un īpaši caurlaidīgs slānis. Attiecībā uz materiāliem membrānas iedala organiskās un neorganiskās. Organiskās membrānas izgatavo no sintētiskiem organiskiem polimēriem (polietilēns (PE), polipropilēns, politetrafluoretilēns (PTFE) un celulozes acetāts), galvenokārt tās pielietojot ūdens attīrīšanas procesos ar spiedienu. Neorganiskās membrānas piemēro rūpnieciskajiem lietojumiem; tie ir stabili temperatūras un ķīmijas ietekmē un tiek izgatavots no silīcija dioksīda, metāliem, keramikas, ceolītiem, izmantojot rūpnieciskos lietojumus. Tiešās osmozes membrānas pārsvarā tiek izgatavotas no celulozes acetāta vai celulozes triacetāta (CA/CTA), kā arī plānslāņa kompozītu (TFC) membrānas veidā ("thin-film composite membrane") (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Wang, Zhao et al. 2016; Wang & Liu 2020).

Celulozes acetāta membrānām piemīt augsta hidrofilītāte, laba mehāniskā izturība, augsta hlorturība, zema piesārņojuma tendence, tās nodrošina augstu ūdens plūsmu, bet piemērots pH diapazons ir norobežots no 3-8. Plānslāņa kompozītu (TFC) membrānas tiek raksturotas ar augstu ūdens caurlaidību, stabilitāti plašā pH diapazonā (2-11) un labāku izturību pret hidrolīzi un bioloģisko noārdīšanos salīdzinājumā ar CTA FO membrānu. Līdzīgos eksperimentālos apstākļos TFC FO membrānai ir labāka ūdens attīrīšanas veiktspēja ar lielāku ūdens plūsmu un zemāku sāls pretplūsmu nekā CTA FO membrānai (Wang et al. 2016). Membrānas tiek sadalītas arī atkarībā no vides/ vielu kustības caur membrānu, kuras pamatā ir dažādi virzošie spēki: līdzsvarotie un nelīdzsvarotie membrānas procesi, procesi ar spiedienu darbināmi un bezspiediena procesi (Wang & Liu 2020; Obotey Ezugbe & Rathilal 2020). Mūsdienās ar spiedienu darbināmi membrānas procesi ir visplašāk izmantotās membrānu tehnoloģijas jekurā posmā notekūdeņu attīrīšanā, sākot no pirmapstrādes līdz pēcapstrādei. Pastāv 4 galvenie šādu procesu veidi – mikrofiltrācija (MF), ultrafiltrācija (UF), nanofiltrācija (NF) un reversā osmoze (RO), - kuru atšķirības ir pielietotajā hidrostatiskajā spiedienā, poru izmērā, kā arī ūdens šķīdumu mērķa komponentu aizturē vai caurlaidē. Piemēram, mikrofiltrācijas membrānām ir mazākais poru izmērs (0,1 – 10 μm), salīdzinot ar cita veida ūdens attīrīšanas membrānām, vienlaikus tām ir nepieciešams vismazākais hidrostatiskais spiediens (1–3 bari) un tie ierobežo baktēriju, tauku, dažu eļļas, koloīdu, dažu organisko vielu un mikrodaļiņu kustību (1.tabula 1) (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; (Wang & Liu 2020).

1.tabula. Ar spiedienu darbināmu membrānu īpašības (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Fane et al. 2011).

Membrānu procesi	Poru diametrs (μm)	Nepieciešamais spiediens (bar)	Vidējā ūdens caurlaidība (l/m ² h bārs)	Aizturētas izšķīdušās vielas
MF	0,1-10	1-3	500	Baktērijas, tauki, dažas eļļas, koloīdu, dažas organiskās vielas un mikrodaļiņas, aļģes, suspendētās cietās vielas
UF	0,001-1	2-5	150	Makromolekulas, daži pigmenti, eļļas, cukuri, dažas organiskās vielas, mikroplastmasa, vīrusi, koloīdi

NF	0,001- 0,01	5-15	10-20	Pigmenti, divvērtīgie un daudzvērtīgie joni, dabiskās organiskās vielas, mazas organiskās molekulas, nātrijs hlorīds
RO	0,0001- 0,001	15-75	5-10	Visi piesārņotāji, ieskaitot vienvērtīgos jonus, izšķīduši sāļi, mazas molekulas

Membrānu izmantošana samazina daudzpakāpju ūdens attīrīšanas procesu. Izmantojot membrānas ar dažādiem raksturlielumiem (poru izmēri, mērķa piesārņotāju aizture) dažādos attīrīšanas posmos, tiek sasniegta vislabākā ūdens tīrības kvalitāte. Viens no spiediena darbināmiem membrānas procesu trūkumiem ir saistīts ar enerģijas prasībām pielietotā spiediena dēļ. Jo mazākas poras membrānā, jo vairāk tā atgrūž attīrājamajā ūdenī izšķīdušās vielas un jo augstāks spiediens un vairāk enerģijas nepieciešams ūdens molekulu izvadīšanai cauri membrānai. Šādu sistēmu darbība zem augsta spiediena rada nopietnas membrānas aizsērēšanas problēmas, īpaši ja ūdens šķīdumi, kas tiek attīrīti, satur lielu daudzumu izšķīdinātu cietvielu (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Fane 2011; Wang & Liu 2020).

1.3. Tiešā osmoze

1.3.1 Tiešās osmozes darbības princips un paveidi

Tiešā osmoze (“forward osmosis” jeb FO) ir uz membrānu balstīta ūdens attīrīšanas metode, kas neprasa papildu hidrauliskā spiediena lietošanu. Tiešā osmoze ir dabisks process, kura virzošs spēks ir osmotiskā spiediena gradients. FO procesa laikā ūdens molekulas pāriet caur puscaurlaidīgu membrānu no viena šķīduma ar zemāku koncentrāciju, ko nosauc par padeves šķīdumu (“Feed solution” jeb FS) uz citu šķīdumu ar augstāku koncentrāciju, ko nosauc par vilcējšķīdumu (“Draw solution” jeb DS). Kamēr nav sasniegts osmotiskā spiediena līdzsvars, ūdens molekulas pārvietojas no FS uz DS. Osmotiskā spiediena gradients veidojas šķīdumu koncentrāciju starpības dēļ. Lai izraisītu osmotiskā spiediena gradientu, DS šķīduma osmotiskajam potenciālam jābūt lielākam par FS osmotisko potenciālu. Salīdzinoši augsts osmotiskais potenciāls ir NaCl šķīdumam, kas tiek izvēlēts kā DS aptuveni 40% eksperimentu. NaCl raksturo augsta šķīdība, zemas izmaksas, un to var izmantot plašā koncentrāciju diapazonā no 0,3 M līdz 6 M. NaCl bieži tiek izmantots 0,5 M koncentrācijā, līdzīgi kā jūras ūdenī, tādējādi imitējot atsāļošanu, vai 1 M koncentrācijā. DS izvēle ir saistīta ar sākotnējā šķīduma veidu un mērķa produktu tīrību. Papildus tiešai ūdens molekulu difūzijai no FS uz DS, FO procesā notiek arī izšķīdušo vielu

apgrieztā iekļūšana no DS uz FS. Reversā difūzija samazina osmotisko virzējošo spēku un tādējādi samazina ūdens plūsmu, kas palielina šādas sistēmas izmaksas. Praksē tiek pielietotas arī osmozes režīms, ko sauc par PRO (“Pressure-retarded osmosis”), kas pēc ūdens molekulu un sāls plūsmas kustību virzieniem ir līdzīgs FO principam, tomēr PRO režīmā augstas koncentrācijas šķīdumam tiek pielietots hidrauliskais spiediens. Šajā procesā osmotiskā spiediena starpība starp šķīdumiem pārsniedz augstas koncentrācijas šķīduma hidrostatisko spiedienu. PRO režīmu pielieto elektroenerģijas ražošanai. Citos gadījumos, lai palielinātu ūdens plūsmu un uzlabotu FO procesa produktivitāti, ir īstenota tiešā osmoze ar spiediena palīdzību (AFO jeb “Pressure Assisted FO” jeb “ar spiediena palīdzību īstenota tiešā osmoze”), kad papildus spiediens var būt pielietots zemākas koncentrācijas šķīdumam. Šajā gadījumā ūdens molekulu kustība tiek veikta patiecoties gan osmotiskā spiediena atšķirībai, gan hidrauliskajam spiedienam (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Fane 2011; Wang & Liu 2020).

1.3.2. FO pielietojums

Tiešā osmoze ir gan alternatīva, gan papildinājums citiem ūdens attīrīšanas procesiem, piemēram, reversajai osmozei (RO). Galenokārt FO tiek pielietota ūdens ražošanā un ūdens attīrīšanā divos novirzienos: atsāļošanā un ūdens atkārtotā izmantošanā (Suwaileh et al., 2020...). Šobrīd tiek uzskatīts, ka ūdens attīrīšanas sistēma, izmantojot tikai FO, ir maz piemērota lietošanai, tomēr pastāv potenciāls atšķaidītu ūdeni (DS) izmantot lauksaimniecības vajadzībām, lauku apūdeņošanai ar mēslojumu, sākotnēji izvēloties nepieciešamos FS. Visbiežāk FO sistēma tiek izmantota kombinācijā ar citām ūdens attīrīšanas metodēm. Balsoties uz aplēsēm, sistēma, kas ietver gan FO, gan RO procesus, sasniedz 25% enerģijas ietaupījumu, samazina ietekmi uz vidi par vairāk nekā 25%, prasa par 56% zemākas operacionālās izmaksas (OPEX) ikdienas procesu uzturēšanai (tai skaitā par elektrību, ūdeni, siltumu), bet par 21% lielākas kapitāla izmaksas (CAPEX) sistēmas iegādei vai jaunināšanai, nekā izmantojot RO atsevišķi (Kim et al. 2020; Valladares Linares et al. 2014). FO ir vairākas priekšrocības: enerģijas patēriņa samazinājums, vienlaikus saglabājot augstu ūdens plūsmu, kā arī spēja aizturēt lielu skaitu iespējamo piesārņotāju, zema izšķēdējo vielu un sāļu difūzija, un zema membrānas aizsērēšanas tendence salīdzinājumā ar spiediena vadītiem membrānas procesiem (Kim et al. 2017). Daži izaicinājumi FO procesā, kas jāatrisina FO procesa komerciālai izmantošanai, ir saistīti ar DS atkārtotu izmantošanu un reģenerāciju, membrānu koncentrācijas polarizācijas

samazināšanu, membrānas un attīrīšanas iekārtas aizsērēšanu (Fane 2011; Firouzjaei et al. 2019; Wang & Liu 2020).

1.3.3. FO snieguma raksturlīkmes

Lai noteiktu FO procesa un membrānas veiktspēju, tiek aprēķināti sekojošie parametri: ūdens plūsma ('water flux' jeb J_w) no FS uz DS, kas tiek mērīta L/m^2h (vienību bieži tiek saukta par LMH) un reversā difūzija vai apgrieztā (reversā) sāls plūsma no DS uz FS ('reverse diffusion' vai 'salt flux' jeb J_s), tiek mērīta g/m^2h (mērvienība bieži tiek rakstīta kā GMH). Reversā sāls plūsma, kad velkošās izšķīdušās vielas difuzē FS virzienā, t.i. pretēji ūdens plūsmai, samazina ūdens plūsmas virzošo spēku un var arī palielināt membrānas aizsērēšanu (Li et al. 2019; Chun et al. 2017). Ūdens plūsma var tikt kontrolēta ar peristaltisko sūkni (Korenak et al. 2017). FO sniegums lielā mērā ir atkarīgs no membrānas parametriem – poru lielums, blīvums, ūdens cauralaidība, materiāls, no kura izgatavotas membrānas. FO membrānas struktūra ietver divus slāņus – selektīvo jeb aktīvo (AL jeb "active layer") un porainu atbalsta (SL jeb "porous support layer"), kuri atšķiras pēc funkcijām, biežumiem, poru lielumiem. FO membrānas aktīvajam slānim jānodrošina izšķīdušo vielu ierobežošana, piesārņotāju aizturēšana no FS un DS, ūdens molekulu transportēšana, savukārt atbalsta slānim jānodrošina FO membrānas mehāniskā stabilitāte, ar minimālu pretestību ļaujot ūdenim un izšķīdušajām vielām iziet cauri tai, tāpēc tajā ir lielākas poras. Selektīvā slāņa biezums ir aptuveni 0,1-1 μm , un poru lielums tajā sasniedz 0,4-1 nm. Atbalsta slāņa biezums ir 100-200 μm . Visizplatītākais polimērs, no kura tiek izgatavots membrānas selektīvais slānis ir poliamīds. Par atbalsta slāņa materiāliem izmanto celulozes acetātu vai triacetātu, poliētersulfonu vai polisulfonu, polivinilidēnfluorīdu. Pastāv saistība starp membrānas materiālu, tā raupjumu un membrānas aizsērēšanu: membrānas raupjā virsma ir jutīgāka pret piesārņotāju nogulsnešanos uz tās. Membrānas hidrofilītātes palielināšana var uzlabot pretapaugšanas veiktspēju, ko var optimizēt, veicot izmaiņās membrānas struktūrā. Membrānas caurlaidību un selektivitāti var ietekmēt, mainot arī membrānas aktīvā slāņa biezumu. Pēdējā laikā ir veikti daudzi pētījumi par membrānas raksurlielumu uzlabošanu; tika ekperimentāli pārbaudīti dažādi polimēri un vielu piemaisījumi, lai modificētu FO membrānas struktūru un mainītu to īpašības. Piemēram, ūdens plūsma tika paaugstināta un FO sniegums uzlabots, kad membrānas ar atbalsta slāni no acetāta tika modificētas ar karboksilētām oglekļa nanošķīdrām un hidrofilām bēmīta nanodaļiņām, kompozītu membrānas tika modificētas ar TiO₂ nanodaļiņām atbalsta slānī, grafēna oksīds un ceolīts tika iekļauts

membrānu polisulfona atbalsta slānī. Membrānas aktīvajā slānī arī mēdz iekļaut vai pārklāt to ar dažādu vielu nanodaļiņām (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Li et al. 2019; Wang & Liu 2020; Chun et al. 2017).

Būtiska ir membrānas slāņu orientācija attiecībā pret šķīdumiem, kuru izvēle ir atkarīga no ūdens attīrīšanas mērķiem. FS, kuram ir augstāks sāļums vai ir lielāka nosliece uz membrānas aizsērēšanu, piemēram, bora, arsēna, farmaceitiski aktīvo savienojumu, sekundāro notekūdeņu un imitēto radioaktīvo notekūdeņu attīrīšanas gadījumā, membrānas aktīvo slāni orientē uz mazāk koncentrētu šķīdumu (AL-FS režīms jeb active layer-feed solution režīms). Saskaņā ar dažiem pētījumiem, kad membrānas aktīvā slāņa orientācijā ir pret DS (AL-DS režīms), ūdens plūsma caur membrānu ir lielāka, bet vieglāk rodas membrānas iekšējā koncentrācijas polarizācija un ātrāk notiek membrānas aizsērēšana, kas mazina piesārņojošo vielu aizturi. FO procesa laikā uz membrānas virsmas, kā arī tās porās neizbēgami uzkrājas izšķīdušās vielas, kas samazina FO produktivitāti un ūdens plūsmu, ietekmē piesārņojošo vielu aizturi un apgrieztās izšķīdušās vielas plūsmu - tiek izraisīta koncentrācijas polarizācija ("concentration polarization" jeb CP). CP palielina koncentrācijas gradienti gan tiešās osmozes membrānu iekšpusē, gan ārpusē, kas samazina efektīvo osmotiskā spiediena starpību visā membrānas aktīvajā slānī. Pamatojoties uz izšķīdušo vielu atrašanās vietu un vielu raksturu, izšķir vairākus CP veidus. Kad CP īstenojas uz aktīvā slāņa virsmas, to nosauc par ārējo CP ("external concentration polarization" jeb ECP), kad atbalsta slānī – par iekšējo CP ("internal concentration polarization" jeb ICP). Abiem polarizācijas veidiem ir divi apakštipi: koncentrējošā CP un atšķaidošā CP atkarībā no membrānas orientācijas. AL-FS membrānas orientācijas gadījumā ECD ir koncentrējošā, bet ICP atšķaidošā; AL-DS membrānas orientācijas gadījumā otrādi. Neatkarīgi no membrānas orientācijas gan ICP, gan ECP darbojas vienlaikus (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Fane 2011; Wang & Liu 2020; Chun et al. 2017).

Tā kā FO membrānu parametri ir līdzīgi NF un RO membrānām, RO vai NF komerciāli pieejamās membrānas visbiežāk izmanto lielākajā daļā eksperimentu (Li et al. 2019). FO membrān tāpat kā RO membrānas aiztur vielas, kas ir mazākas par 1nm (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Chun et al. 2017)).

1.4. Membrānu moduļi

Lai fiziski atbalstītu un nodrošinātu efektīvu šķīdumu pārvadīšanu, membrānas ievieto membrānu moduļos. FO membrānu moduļus iedala plakanu lokšņu, spirālveida, cauruļveida, dobu šķiedru moduļos. Tie atšķiras pēc dažādām ģeometriskām struktūrām, iepakojuma blīvuma (t.i., aktīvās jeb darba membrānas laukums vai darba membrānas laukums uz moduļa iekšējo tilpuma vienību), ūdens plūsmas, aizsērēšanas intensitātes, tīrīšanas vienkāršības, pielietojuma ūdens nozarē, papildu pielietotā spiediena apjoma, kā arī ar to saistīto izmaksu apjoma. Plakanie membrānas moduļi ir viens no diviem mūsdienās visbiežāk izmantotajiem membrānas moduļu veidiem. Plakanās loksnes membrānas modulis nodrošina augstu ūdens plūsmas un sāls izturību salīdzinājumā ar citiem membrānas moduļiem. Plakanās loksnes membrāna nodrošina izteiktas pretapaugšanas īpašības, tāpēc to izmanto notekūdeņu attīrīšanai ar augstu piesārņojošo vielu koncentrāciju vai augstu viskozitāti. Plakanās lokšņu membrānas tiek novietotas uz porainas pamatnes, kas var izturēt pielikto spiedienu PRO režīmā (Bottino et al. 2009; Obotey Ezugbe & Rathilal 2020). Pētniecībā plakanās loksnes membrānas tiek ievietotas īpašās osmotiskajās šūnās, kas modelē lielāku komerciāli pieejamo membrānu moduļu darbības dinamiku un parametrus, un kas ļauj novērtēt dažādus ar osmozi saistītos procesus laboratorijas mērogā. Eksperimentālos apstākļus un pētītos parametrus var mainīt diezgan plašā diapazonā atkarībā no darba mērķiem un šūnas tehniskās specifikācijas un funkcijām (Manualslib Bez dat.).

1.5. Membrānu aizsērēšana

1.5.1. Membrānu aizsērēšanas veidi

Membrānas aizsērēšana ir ūdens attīrīšanas laikā notiekošs process, kurā izšķīdušās vielas (daļiņas, koloīdi, makromolekulas, sāļi, baktērijas utt.) nogulsņējas uz membrānas virsmas vai aizsprosto membrānas poras, ievērojami samazinot membrānas veiktspēju attīrīt ūdens. Ūdens attīrīšanas laikā ar UV un MF membrānām aizsērēšana visbiežāk notiek aizprostoties membrānu porām. Blīvākas membrānas, piemēram, NF un RO, ir jutīgākas pret virsmas aizsērēšanu (AlSawaf et al. 2021). Izšķir četrus galvenos membrānas aizsērēšanas veidus: organiskā, neorganiskā, koloidālā (cietās daļiņas) un mikrobiālā (jeb bioloģiskā vai biopiesārņojums). Īsumā, organiskais piesārņojums ir makromolekulu organisko sastāvdaļu, polisaharīdu, proteīnu, humusvielu, nukleīnskābju, lipīdu, aminoskābju un izšķīdušo organisko vielu, uzkrāšanās un nogulsņēšanās ūdens attīrīšanas sistēmā.

Organiskā membrānu aizsērēšana bieži tiek pētīta kopā ar bioloģisko, jo vielas, kas rada organisko piesārņojumu, ir ne tikai dzīvnieku un augu atlieku sadalīšanās rezultātā radītās vielas vai mākslīgi pievienoti un radīti maisījumi attīrīšanas procesa laikā, bet arī šī procesu blakusprodukti, kuros organiskie savienojumi tiek bioloģiski noārdīti (AlSawaftah et al. 2021; Korenak et al. 2017) un barības vielas mikroorganismu augšanai un vairošanai. Organiskā aizsērēšana var paātrināt vai aizkavēt mikroorganismu augšanu (Kim et al. 2020). Neorganisko piesārņojumu izraisa neorganiskie savienojumi ar zemu šķīdību ūdenī vai šķīdinātas vielas, kas veido pārsātinātus šķīdumus un izgulsnējas uz membrānas virsmas vai tās iekšpusē kristalizācijas vai cieto daļiņu uzkrāšanās rezultātā, piemēram, sāls molekulas pārmērīgas DS koncentrācijas dēļ. Koloidālais piesārņojums ir daudzpakāpju mehānisms, kas pakāpeniski bloķē membrānas poras ar cietām daļiņām no šķīdumiem (FS un DS), kuros tās ir vienmērīgi izkliedētas; šīs organisko vai neorganisko savienojumu daļiņas parasti svārstās no vairākiem nanometriem līdz mikrometriem (AlSawaftah et al. 2021). Bioloģiskā membrānas aizsērēšanās ir vissarežģītākais un visgrūtāk kontrolējams mikroorganismu, baktēriju un citu dzīvu organismu izraisīts membrānas aizsērēšanas veids, kurā labvēlīgos apstākļos uz cieta materiāla veidojas bioplēve (Zhang et al. 2022; Yoon 2013; Kwan et al. 2015). Praksē dažāda veida membrānu aizsērēšana bieži notiek vienlaicīgi (Chun et al. 2017).

1.5.2. Membrānu bioloģiskās aizsērēšanas mehānisms

Bioloģiskā membrānu aizsērēšana ir sarežģīts, lēns, pēc noteiktiem posmiem neatgriezenisks process, kura intensitāti nosaka bioplēves veidošanās, kas var ilgt pāris nedēļas vai mēnešus. Ir vairāki bioloģiskās aizsērēšanas posmi. Sākotnējā stadija, ko sauc arī par kondicionēšanu, ir organisko vielu transportēšana, adhēzija un uzkrāšanās uz membrānas mitrās virsmas, un notiek salīdzinoši ātri (no dažām sekundēm līdz aptuveni 2 stundām). Šis solis var noritēt neizteikti, taču tas paātrina nākamo procesa posmu, kas parasti notiek 24 stundu laikā, kad mikroorganismi un baktērijas pievienojas kondicionētajai membrānas virsmai. Šūnu pieķeršanos virsmai pastiprina mikroorganismu pastāvīgi pašražotās ekstracelulāru polimēru vielas (extracellular polymeric substances jeb EPS), kas nodrošina želejveida vidi – matricu – baktēriju augšanai un kolonizācijai. Pēc matricas veidošanās vairs nav iespējams apturēt biopiesārņojuma procesu. Dažādi fizikāli un ķīmiski faktori šo soli ietekmē atšķirīgi, taču pieķeršanās parasti ir izteiktāka uz hidrofobām, nepolārām, raupjām virsmām. Trešajā posmā, kas var ilgt no dažām stundām līdz aptuveni nedēļai, veidojas mikroorganismu kolonijas. Nākamajā posmā, dažu stundu

līdz mēneša laikā, norisinājas nobriedušas bioplēves augšana un veidošanās. Pēdējais posms var notikt nenoteiktā laikā, jo šūnas nepārtraukti atdalās no bioplēves matricas, ar ūdens plūsmas palīdzību īstenojot bioplēves veidošanos jaunās vietās izplatot bioloģisko piesārņojumu visā ūdens attīrīšanas sistēmā (Valladares Linares et al. 2014; Xie et al. 2015; Firouzjarei et al. 2019; Bar-Zeev et al. 2014).

1.5.2.1. Bioplēves matrica

EPS matrica ir dzīvu un mirušu šūnu struktūra, kas veicina barības vielu uzkrāšanos, uzglabāšanu un nevēlamu vielu noārdīšanu. Intersticiāli ūdens kanāli matricas iekšienē nodrošina barības un ķīmisko vielu, skābekļa, ģenētiskā materiāla transportēšanu. Matrica nodrošina arī veidojamās bioplēves aizsardzību no ķīmiskajiem biocīdiem un toksīniem, tādējādi pēc izveidošanās bioplēves ir izturīgas pret noņemšanu (Bar-Zeev et al. 2014). EPS matricas sastāvs ir atkarīgs no vides, kurā veidojas bioplēve, pārsvarā veidojot 50–90% no kopējā organiskā oglekļa bioplēvē, tāpēc asimilējamā organiskā oglekļa koncentrācija ir svarīgs parametrs, kas jāņem vērā ūdens attīrīšanas procesa stabilitātes nodrošināšanai. Galvenokārt matrica sastāv no polisaharīdiem un olbaltumvielām, bet arī no nukleīnskābām, glikoproteīniem, lipoproteīniem, lipīdiem un citām makromolekulām (Maddah & Chogle 2016). Matricā var būt sastopami arī minerālu kristāli (Xie et al. 2015). Starp mikroorganismiem, kas veido bioloģisko piesārņojumu, ir baktērijas, arhejas, mikroaļģes, viēnšūņi un sēnes. Bioplēvi galvenokārt veido divu baktēriju tipi – Proteobacteria un Bacteroidetes. Starp baktērijām bieži bioplēvēs tiek identificēti arī Mycobacterium, Aeromonas, Acinetobacter, Flavobacterium, Pseudomonas, Corynebacterium, Bacillus, Serratia, Arthrobacter, Micrococcus, Cytophaga, Moraxella, Lactobacillus; starp sēnēm – visbiežāk Ascomycota tipa sēnes (Trichoderma, Aspergillus, Fusarium), bet arī Penicillium, Mucor (AlSawafteh et al. 2021); arheālo kopienu sastāvu galvenokārt veido Crenarchaeota un Euryarchaeota. Parasti bioplēve satur no 10^6 līdz 10^8 koloniju veidojošām vienībām (CFU) mikroorganismu uz cm^2 membrānas laukuma (Al-Abri et al. 2019).

1.5.2.2. Bioplēves rašanos ietekmējošie faktori

Faktori, kas veicina bioplēves veidošanos ir augsts skābekļa līmenis, zems pH, zema temperatūra, ierobežota slāpekļa pieejamība, kalcija un magnija katjonu klātbūtne, barības vielu ierobežojums un mikroorganismu noteiktu gēnu aktivācija (piemēram, baktērijas *Pseudomonas aeruginosa* gēna *algC* aktivizēšana eksopolimēra ražošanai) (Ahimou et al.

2007). Bioplēves veidošanos ietekmē arī oglekļa, slāpekļa un fosfora attiecība, redokspotenciāls, organisko un neorganisko barības vielu klātbūtne, FS un DS sastāvs, sākotnējs bakteriāls ūdens piesārņojums, ūdens plūsmas ātrums, membrānas materiāls, raupjums, hidrofilītāte, polaritāte. Koncentrācijas polarizācijai ir būtiska ietekme uz biopiesārņojuma attīstību, kas izpaužas kā palielināts barības vielu un baktēriju saturs membrānas virsmā salīdzinājumā ar FS, un kas ietekmē mikroorganismu tendenci piesaistīties membrānai un vairoties uz tās. Biopiesārņojumu pastiprina kustīgas šūnas, mikroorganismi, kas suspendēti šķīdumā un pārvietojas uz membrānas virsmu pēc barības vielām, veicot barības vielu ķemotaksi. Bioloģiskā membrānu aizērēšana var notikt arī sistēmā bez hidrauliskā spiediena (Al-Abri et al. 2019; Ahimou et al. 2007).

1.5.2.3. Bioloģiskās aizsērēšanas sekas

Bioloģiskajai membrānu aizsērēšanai ir dažādas sekas uz visu FO moduli un ūdens attīrīšanas sistēmu, kas negatīvi ietekmē ūdens attīrīšanas kvalitāti. Pirmkārt, bioloģiskā membrānu aizsērēšana rada membrānas veiktspējas samazināšanos, kas izpaužas kā ūdens plūsmas samazināšanās. Otrkārt, tiek pasliktināta sāls aizture, kas pastiprina CP norisi un netiešā veidā izraisa ūdens molekulu transporta kavēšanu. Membrānas degradācija notiek attīrīšanas sistēmas diferenciālā spiediena izmaiņu rezultātā – tiek paaugstināta ūdens plūsmas pretestība bioplēves veidošanos dēļ. Membrānas struktūras bojājumi rodas skābju blakusproduktu dēļ mikroorganismu bioloģiskās aktivitātes rezultātā. Sistēmas spiediena un ūdens plūsmas izmaiņas rada nepieciešamību pēc lielākas enerģijas, lielākas membrānu sistēmu nepieciešamās tīrīšanas biežuma un intensitātes, kas arī saīsina membrānu kalpošanas laiku, un attiecīgi prasa lielākas izmaksas gan energoresursu uzturēšanai, gan tīrīšanas līdzekļiem, gan membrānu un citu sistēmas elementu nomaiņai (Maddah & Chogle 2016; Al-Abri et al. 2019).

1.5.2.4. Līdzekļi bioplēves un biopiesārņojuma novēršanai vai ierobežošanai

Lai samazinātu bioplēves veidošanos, tiek izmantotas dažādas stratēģijas: pirmapstrāde, lai izvairītos no sākotnējās bioloģiskās piesārņošanas vai to ierobežotu, un biopiesārņojuma seku pārvaldība. Ķīmiskos dezinfekcijas līdzekļus bieži izmanto kā instrumentus ar bioloģisku piesārņojumu, lai apstrādātu ūdens attīrīšanas sistēmu tās darbības laikā vai izslēgšanas laikā, kas visbiežāk izraisa sekundāru ūdens piesārņojumu ar ķīmiskās reakcijas blakusproduktiem (piemēram, hlorēšanas blakusprodukti – hlororganiskie savienojumi, hloramīni). Seku novēršanai un kā preventīvās metodes biopiesārņojuma ierobežošanai tiek

izmantoti līdzīgi minimālas fizikālās apstrādes līdzekļi, piemēram, koagulācija, flokulācija, sedimentācija un filtrēšana, kā arī tādas metodes kā zemas temperatūras kontrole, pH regulēšana, izšķīdušā gaisa flotācija, mikrofiltrācija, ultrafiltrācija, granulētas aktīvās ogles adsorbēšana; hlorēšana, ozonēšana, kā arī biocīdu, skābju, bāzu, virsmaktīvo vielu pielietojums kā ķīmiska apstrāde un bioloģiskā apstrāde, piemēram, fermentu pielietojums, biofiltrācija (Perreault et al. 2016; Marconnet, C. et al. 2011). Tomēr biopiesārņojumu nevar novērst ar šāda veida metodēm; pat ja 99,99% no visām baktērijām tiek iznīcinātas šī soļa laikā (piemēram, dezinficējot ar ievērojamu hlora devu), dažas šūnas, kas paliks dzīvas, vai tās, kas sistēmā nonāk no ārpusē, sāks vairoties, izraisot biopiesārņojums. Turklāt dažām vielām, piemēram, hlors vai ozons, ir kaitīga oksidatīvā iedarbība uz membrānām. Lai novērstu biopiesārņojumu, tiek veiktas arī dažādas membrānu modifikācijas, integrējot tajās antibakteriālas īpašības, kas, saskaroties ar ūdeni, var inaktivēt baktēriju šūnas, nomācot strauju bioplēves veidošanās attīstību. Piemēram, membrānas ir pārklātas ar neorganiskām daļiņām, piemēram, fotokatalītisku titāna dioksīdu (TiO₂), SiO₂, sintētisko ceolītu A, sudraba nanodaļiņām, hitozānu, ūdens fullerēna nanodaļiņām un oglekļa nanocaurulēm (ar tiešo nogulsnešanos vai ar saskarnes polimerizācijas procesu membrānas ražošanas laikā). Pētījumi liecina, ka TiO₂ un UV gaismas kombinācija efektīvi inaktivē *E. coli*; sudraba savienojumi inaktivē baktēriju augšanu, tāpēc uz membrānām, kas pārklātas ar sudraba nanodaļiņām, tiek konstatēts līdz pat 98% mazāk baktēriju koloniju (Maddah & Chogle 2016). Tomēr membrānas pārklājuma efektivitāti var ierobežot mirušo šūnu uzkrāšanās uz membrānas virsmas, aizsedzot antibakteriālo materiālu (Perreault et al. 2016). Tāpēc daudzu pētījumu mērķis ir atrast alternatīvu metodi ūdens pirmapstrādei. Ultravioleto (UV) apstarošanu, fotokatalītiskās metodes – uzlabotās oksidācijas tehnoloģijas (“Advanced Oxidation Technology” jeb AOT), kas parasti ietver hidroksilradikāļu (OH) veidošanos, arvien vairāk izmanto organisko savienojumu oksidācijai un mikroorganismu inaktivēšanai ūdens attīrīšanas procesā ar membrānām (Marconnet, C. et al. 2011; Al-Abri et al. 2019; Firouzjaei et al. 2019; Lee & Park 2013).

1.6. Fotokatalīze

1.6.1. UV-starojums membrānu bioloģiskās aizērēšanas ierobežosnā

Ūdens attīrīšana, izmantojot ultravioleto starojumu, tiek veikta kopš pagājušā gadsimta un mūsdienās tiek plaši pielietota. Pētījumi rāda, ka plakanu lokšņu reversās osmozes membrānu sistēmās ar fotokatalīzi baktēriju pieķeršanās membrānai tika samazināta par 50%, salīdzinot ar membrānām, kas nav apstarotas (Marconnet, C. et al. 2011). Ūdens

dezinfekciju ar UV-satrojumu izmanto salīdzinoši zemo uzstādīšanas, uzturēšanas izmaksu un lielākās drošības (salīdzinājumā ar ķīmiskās ūdens dezinfekcijas metodi) dēļ (Al-Abri et al. 2019; Li, S. et al. 2020). Tomēr daži pētījumi liecina, ka tai var būt ierobežota piemērojamība, un to var izmantot kā efektīvu līdzekli biopiesārņojuma kontrolei tikai tad, ja nevēlamo mikroorganismu un ķīmisko komponentu koncentrācija ūdenī ir minimāla (Yemmireddy et al. 2022).

1.6.2. UV-starojuma ietekme uz mikroorganismiem

Fotokatalīze ir ķīmisko reakciju paātrināšana gaismas ietekmē un vielu (fotokatalizatoru) klātbūtnē. Fotokatalizatori absorbē fotonus, gaismas kvantus un, katru reizi atjaunojot savu ķīmisko potenciālu, atkārtoti nonāk ķīmiskās reakcijās ar vielām. Tā kā fotokatalītiskās reakcijas veikšanai ir nepieciešams noteikts enerģijas daudzums (parasti vairāk nekā 3,4 eV), ultravioletais viļņa garuma starojums tiek izmantots kā gaismas faktors ūdens attīrīšanas procesā (Huang et al. 2019). Tiek uzskatīts, ka elektromagnētiskajam starojumam viļņu garuma diapazonā, kas mazāks par 400 nm, ir baktericīda iedarbība un tas var inhibēt mikroorganismu spēju sintezēt olbaltumvielas un vairoties, izraisot fotoķīmiskas izmaiņas to DNS (vai RNS) struktūrā. UV starojums izraisa dubultās saites šķelšanos starp nukleotīdiem, veidojot kovalento saiti, kas ir stiprāka par ūdeņraža saiti, starp divām identiskām blakus esošām pirimidīna bāzēm (timīnu vai citozīnu), veidojot ciklobutāna pirimidīna dimērus (Valladares Linares et al. 2014). Lielas devas vai ilgstoša UV starojuma iedarbība izraisa šūnu nāvi jeb inaktivāciju. Galvenokārt šūnu nāve ir saistīta ar strukturāliem defektiem, kas rodas timīna dimerizācijas laikā. Spēcīgas saites izveidošana starp divām timīna nukleotīdu bāzēm izraisa nukleīnskābes mutāciju, izraisot transkripcijas un DNS replikācijas traucējumus. Sekundāro šūnu bojājumu izraisa arī citozīna dimēri. Šūnu nāvi var izraisīt arī dažādas citas reakcijas un cita veida fotoprodukti. Piemēram, tiek uzskatīts, ka UV starojums izraisa fotoķīmiskas izmaiņas šūnu membrānās fosfolipīdu dubultslānī lipīdu peroksidācijas rezultātā (Rengifo-Herrera & Pulgarin 2023), kā arī fotoķīmiskas izmaiņas šūnu ekstracelulārās matricas (jeb ārpusšūnu matrica) olbaltumvielās, kas lielās UV devās izraisa šūnu membrānu iznīcināšanu un šūnu nāvi protoplazmas noplūdes dēļ. Tiek pētīti arī mikroorganismu aizsardzības mehānismi pret UV starojumu un spēja labot UV radītos bojājumus, izmantojot fotoreaktivāciju, ekranēšanu, UV izkliedi. Fotoreaktivācija ir apgriezts process tam, ko veicina UV starojums: timīna dimēra šķelšanās, veidojot divus timīna monomērus redzamās gaismas (virs 330 nm (Yemmireddy et al. 2022)) ietekmē, kad tiek aktivizēts DNS enzīms –

fotoliāze (Valladares Linares et al. 2014). Pētījumi liecina, ka baktēriju pakļaušana UV starojuma iedarbībai var izraisīt arī mutācijas baktēriju reģenerācijas mehānismā, tādējādi padarot tās izturīgākas pret turpmāko UV starojuma iedarbību (Yemmireddy et al. 2022).

1.6.2.1. Bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanu ietekmējoši faktori

Bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanu ietekmē fotokatalītiskā procesā parametri: mikroorganismu sugas un to sākotnējā koncentrācija, ūdens plūsmas, gaismas avota tips, gaismas intensitāte, starojuma frekvenču diapazons (UV vai redzamā gaisma), UV deva, pH vide, darba šķīdumu sastāvs un tilpums, iekārtas dizains, kur tiek īstenota ūdens attīršana. Piemēram, palielinot gaismas intensitāti, palielinās šūnu iznīcināšanas ātrums; augsta baktēriju un ūdenī suspendēto daļiņu sākotnējā koncentrācija var izraisīt UV starojuma izkliedēšanu un absorbēšanu, un gaismas avota izstarotie fotoni nevar efektīvi mijiedarboties ar fotokatalizatoru, samazinot tā iedarbības efektu; iegūtā hidroksilradikāļa ($\bullet\text{OH}$), kas inaktivē mikroorganismus, darbības laiks ir nanosekundes (un darbības diapazons nanometros), kas prasa ciešu kontaktu starp fotokatalizatoru un fotoreakcijas objektiem (Rengifo-Herrera & Pulgarin 2023; Mishra & Sundaram 2023). Jāņem vērā arī, ka vidē esošajām baktērijām ir paaugstināta izturība pret UV starojumu, salīdzinot ar kultivētiem laboratorijas apstākļos (Mishra & Sundaram 2023). Biopiesārņojuma ierobežošanas modelēšana ir salīdzinoši sarežģīts process, jo to ietekmē daudzi parametri, tāpēc galveno parametru kompleksajai ietekmei uz fotokatalītiskās biopiesārņojuma kontroli ir nepieciešami sistemātiski, strukturēti pētījumi (Huang et al. 2019; Wang et al. 2018).

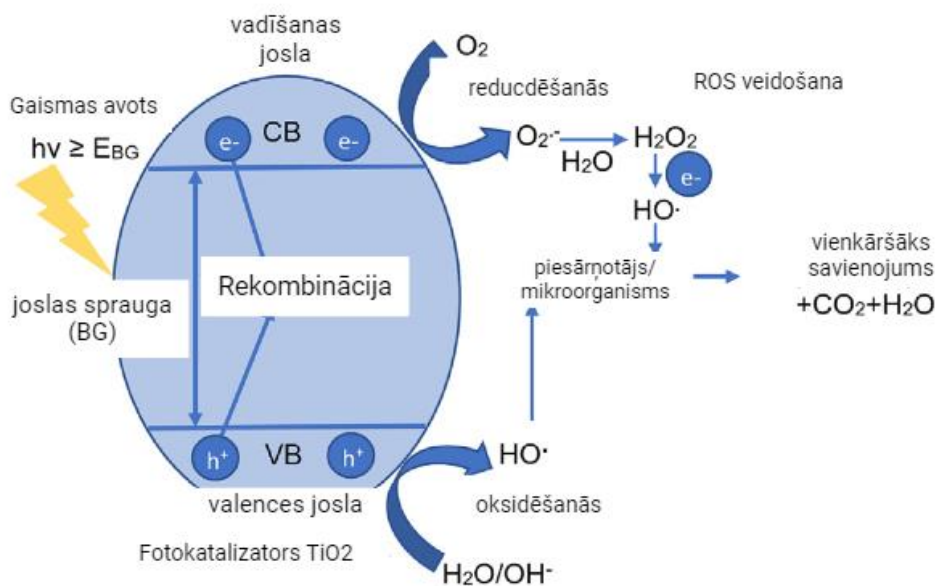
1.6.3. UV deva

UV starojuma dezinfekcijas efektivitāte ir atkarīga no UV starojuma devas, kas ir intensitātes (mW/cm^2) un ekspozīcijas laika (s) reizinājums, un to parasti izsaka $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ vai mJ/cm^2 (Yemmireddy, et al. 2022). UV deva ir atkarīga no mikroorganismu tipiem, sugām, no mikroorganismu sākotnējās koncentrācijas, no suspendēto ūdenī daļiņu daudzuma, no darba šķīduma sastāva un duļķainības, no UV starojuma iedarbības laika. Mikroorganismiem ir dažāda jutība pret UV starojuma iedarbību, jo atšķiras šūnu komponenti, piemēram, šūnu membrānu struktūra, šūnu sastāvs, nukleīnskābju struktūra, šūnu proteīni, mikroorganisma fizioloģiskais stāvoklis un šūnas spēja novērst UV radītos bojājumus. Saistībā ar to, nepieciešamā UV starojuma deva, lai inaktivētu mikroorganismu,

svārstās robežās no 0,4 līdz 235 mJ/cm² (Yemmireddy, et al. 2022). Aptuveni 65 dimēri tiek veidoti uz katrām 10⁷ nukleotīdiem *E. coli* DNS uz katru J/m² UV starojuma (Kowalski 2009). Pētījumi liecina, ka gramnegatīvajiem organismiem ir vismazākā pretestība UV starojuma iedarbībai – UV deva nav jābūt liela (Yemmireddy, et al. 2022).

1.7. Fotokatalizatora (TiO_2) darbības princips uz mikroorganismiem no fizikas viedokļa

Fotokatalītiskās ūdens attīrīšanas procesā kā fotokatalizators visbiežāk tiek izmantots titāna dioksīds (TiO_2). Atšķirībā no tādiem fotokatalizatoriem kā CdS, GaP un ZnO, TiO_2 ir netoksisks pusvadītājs, kas ir samērā lēts, komerciāli pieejams, ar salīdzinoši augstu efektivitāti, ar pietiekoši plašu spektra diapazonu – joslas enerģētisko spraugu (3.0–3.2 eV) (Lee & Park 2013). Fotoreakcija notiek gadījumā, kad TiO_2 tiek pakļauts gaismai ar viļņa garumu mazāku par 400 nm. Lai palielinātu TiO_2 darbības spektra diapazonu un uzlabotu to fotokatalītisko aktivitāti redzamās gaismas apstarošanas apstākļos, pielieto dažādas tehnoloģijas, tostarp dopantu palīdzība (visbiežāk slāpekļi vai oglekļi), iekļaujot tos titāna dioksīda nanostrukturā (Huang et al. 2019). TiO_2 absorbējot gaismas fotonu ar enerģiju, kas ir lielāka vai vienāda ar tās joslas spraugu, rodas brīvie lādiņnesēji – ierosinātie negatīvie elektroni (e⁻) un pozitīvas vakances jeb caurumi (h⁺). Uz fotokatalizatora virsmas šie lādiņu nesēji iesaistās redoksreakcijās ar skābekli, ūdeni, hidroksilgrupām (OH^-), veidojot reaktīvas skābekļa sugas (reactive oxygen species jeb ROS) – brīvos radikāļus kā superoksīda radikāļus ($O_2^{\cdot-}$), hidroksilradikāļus (HO^{\cdot}) un ūdeņraža peroksīdu H_2O_2 . ROS ir spēcīgi oksidētāji, kas sadala dažādus organiskos savienojumus un piesārņotājus, fotokatalītiski oksidējot tos līdz nekaitīgiem H_2O un CO_2 . (Mishra & Sundaram 2023) $O_2^{\cdot-}$ un HO^{\cdot} rada visbūtiskāko iznīcinošo ietekmi uz mikroorganismiem, jo tiem nav enzīmātisko spēju tos neitralizēt (1.attēls)(Rengifo-Herrera & Pulgarin 2023; Lee & Park 2013).



1.attēls. Fotokatalīzes mehānisms (attēls izstrādāts ar BioRender palīdzību)(Mishra & Sundaram 2023).

1.8. TiO_2 sintēze

TiO_2 dabā sastopams dažādās modifikācijās, kas ir atkarīgas no tā kristāliskās struktūras: anatāzs, rutils, brukīts. Atkarībā no modifikācijas TiO_2 ir atšķirīga oksidēšanas jauda: 3,2 eV anatāzei TiO_2 un 3,0 eV rutila TiO_2 , taču jebkurā gadījumā šī oksidējošā jauda ir ļoti spēcīga un atbilst vairāk nekā 30 000 °C siltumenerģijai. Lai iegūtu fotokatalītiskās īpašības, TiO_2 ir jābūt nanoizmēra struktūrai, tāpēc tas tiek sintezēts noteiktos apstākļos. Fotokatalīzes procesā TiO_2 bieži izmanto pulvera vai koloidālas dispersijas veidā šķidrā fāzē. Koloidālais TiO_2 šķīdums tiek uzklāts arī uz pusvadītāja, pārklājot to ar plānu plēvi pārklājumiem ir augsta saķere ar virsmu. TiO_2 ir ļoti stabils gan ķīmiski (tam ir spēcīga izturība pret skābēm un sārmēm), gan fotoķīmiski – tas netiek pakļauts noārdīšanai fotokatalīzes laikā. Sola-gēla metode bieži tiek izmantota kā TiO_2 nanodaļiņu sintēzes tehnoloģija: TiO_2 molekulāro prekursoru (parasti metāla alkoksīdu) izšķīdina ūdenī vai spirtā un sažēlē, karsējot vai maisot hidrolīzes vai alkoholīzes ceļā, pēc tam sasmalcina pulverī un kalcinē. Šī metode ir ekonomiski izdevīga un nodrošina labu ķīmiskā sastāva kontroli (Lee & Park 2013).

1.9. UV-starojums

Dažāda spektra ultravioleto starojumu izmanto bioloģiskās aizērēšanas mazināšanai. Ultravioletās gaismas spektrs aptver gaismu ar viļņu garumiem aptuveni no 100 līdz 400

nm, ar spektra sadalījumiem uz UV-C (200–280 nm), UV-B (280–320 nm) un UV-A (320–380 nm) zonām; jo garāks viļņa garums, jo mazāka starojuma enerģija. Visbiežāk izmantotais starojums ir vislielākās jaudas UV-C starojums (baktericīdas spuldzes ar izstarotās gaismas viļņa garumu 254 nm), tomēr kā enerģiju taupošs, videi draudzīgs līdzeklis arvien vairāk tiek izmantots un pētīts UV-A gaismas starojums (Bodzek & Rajca 2012; Kowalski 2009).

1.10. Gaismas diodes (LED)

Ūdens dezinfekcijai, izmantojot UV starojumu, tradicionāli tiek pielietotas UV lampas ar zema spiediena monohromatisko UV gaismu vai vidēja spiediena polihromatisko UV gaismu, ko rada dzīvsudraba avoti. Lai inaktivētu plūstošā ūdenī suspendētās baktērijas un kontrolētu patogēnu augšanu uz virsmām, tiek pētītas ultravioletās gaismas diodes (UV-LED), jo tās ir bez dzīvsudraba, kompaktas, tām nav nepieciešams iesildīšanās laiks, nav tendences pasliktināties kvalitātē ieslēgšanas/izslēgšanas ciklu dēļ, ir ilgs kalpošanas laiks, tās prasa mazu jaudu un ļauj izvēlēties nepieciešamo starojumu baktēriju inaktivēšanai, lietojot gaismas diodes ar atbilstošu viļņu garumu. Tos izmanto arī, lai uzsāktu fotokatalīzi titāna dioksīda klātbūtnē (Rho et al. 2022; O'Neal Tugaoen et al. 2018).

1.11. Optiskās šķiedras

Lai fotokatalīzei titāna dioksīda klātbūtnē būtu pietiekama baktericīda iedarbība, ir jāsaņem pietiekama gaismas deva, ko var būt grūti panākt, izmantojot kompakts gaismas diodes (vienai LED var būt neliels starojuma laukums, piemēram, < 1 mm²), tāpēc tiek pielietota optiskā šķiedra, kas palielina starojuma laukuma un nogādā gaismas starus vajadzīgajās zonās. Optiskās šķiedras ir cilindriskas formas, var būt dažāda garuma, diametra, ar īpašiem leņķiskiem (gaismas izkliedēšanai) un garenvirziena (gaismas vadīšanai) starojuma raksturlielumiem. Atkarībā no pētījuma mērķa tiek izmantotas parastās optiskās šķiedras vai sānu izstarojošās optiskās šķiedras. Izvēloties šķiedru, tiek ņemts vērā, ka gaismas izkliede caur šķiedras virsmu var samazināties eksponenciāli vai mainīties atkarībā no viļņa garuma un, palielinoties attālumam no gaismas avota. Gaismas caur optisko šķiedru pārvades darbības princips ir pilnīga iekšējā gaismas atstarošana. Pilnīga iekšējā atstarošana rodas, ja gaisma tiek virzīta no optiski blīvākas vides vai no vides lielāku laušanas koeficienta (stikls) uz optiski mazāk blīvu vidi (gaiss vai ūdens), un noteiktā krišanas leņķī (kas ir lielāks par kritisko leņķi) laužtais stars pazūd, bet tiek novērota tikai stara atstarošana. Tādējādi gaismas stari, ko ģenerē LED, nonāk optiskajā šķiedrā un, saskaņā ar

gaismas pilnīgās iekšējās atstarošanas likumu, atstaroti noteiktā leņķī, izplatās visā optiskās šķiedras garumā, nezaudējot savu jaudu vai zaudējot to minimāli. (O'Neal Tugaoen et al. 2018; Abou Saoud et al. 2021; Rho et al. 2022; Lanzarini-Lopes et al. 2020).

1.12. Membrānu bioloģiskās aizsērēšanas izpētes līdzekļi

Lai pētītu membrānu bioloģisko aizsērēšanu, īstenotu bioplēvju attīstības monitoringu, veiktu to morfoloģijas un komponentu raksturojumu un identificētu baktērijas, tiek izmantotas dažādas metodes, piemēram, mikroskopiskās analīzes (optiskā un elektronu mikroskopija, atomspēku mikroskopija), spektroskopiskās analīzes (infrasarkanā spektroskopija, fluorometrijas metodes, fotoakustiskā spektroskopija, kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopija) un mikrobioloģiskās analīzes. Metožu komplekss tiek izmantots visaptverošam bioloģiskās aizsērēšanas raksturojumam FO sistēmās. Šajā pētījumā tiek izmantota mikrobioloģiskā analīze – dzīvu un mirušu šūnu identificēšana eksperimentālos paraugos, izmantojot luminometriju un plūsmas citometriju. Luminometrija ir adenozīna trifosfāta (ATP) bioluminiscences analīze, kas sniedz informāciju par biomasas bioķīmiskajiem parametriem un dzīvo šūnu bioloģisko aktivitāti. Pie zemākām baktēriju biomasas koncentrācijām šis tests nodrošina jutīgus analītiskos rezultātus, sniedzot datus par dzīvajām šūnām, ne mirušajām. Pirms veikt ATP analīzi, tiek veikta apstrāde ar ultraskaņu, kas daļa no paraugu sagatavošanas biotehnoloģiju laboratorijās. Tā ir metode, ko izmanto, lai iznīcinātu šūnas sienas daļas un ekstrahētu to intracelulāro materiālu, izmantojot augstas frekvences skaņas viļņus, t.i., ultraskaņu. Ultraskaņas apstrādes laikā notiek līze, kas ļauj iegūt lizātu, kas satur, piemēram, DNS, RNS, proteīnus, ATP (Wang et al. 2018).

Plūsmas citometrija sniedz datus gan par dzīvām, gan mirušām šūnām. Šī metode ļauj noteikt, saskaitīt šūnas un izmērīt to fizikālās un ķīmiskās īpašības, sniedzot informāciju par aptuveni 99% no visām šūnām, kas atrodas pētāmajā šķidrā vai suspendētajā paraugā. Pirms citometriskās analīzes pētāmajā parauga šūnu komponenti tiek fluorescējoši marķēti un savienoti ar šķidrumu, kas tiek izlaists caur citometra plūsmas šūnu. Šūnu suspensijas plūsma šķidrums rada hidrodinamiskās fokusēšanas efektu, kad analizējamās šūnas sarindojas viena pēc otras un šķērso lāzera staru kūli. Pateicoties fluorescējošas vielas daļiņām, ar kurām tika savienota šūnu suspensija, katra šūna atspoguļo lāzera gaismu. Šī gaisma tiek fokusēta, pateicoties vairākiem spoguļiem un lēcām. Saņemtie gaismas signāli tiek pārveidoti elektriskos impulsos, kas tiek analizēti, izmantojot atbilstošu

programmatūru. Dažu sekunžu laikā simtiem šūnu iziet cauri plūsmas šūnai, sniedzot informāciju par pētāmās šūnu suspensijas sastāvu un īpašībām (Manickum 2020; Yoon et al. 2013). Lai pētītu membrānas aizsērēšanas ierobežošanas efektu, konstatē arī ūdens plūsmas izmaiņu. Pētījuma laikā tiek fiksētas darba šķīdumu tilpuma izmaiņas un šķīdumu elektriskās vadītspējas izmaiņas. Ūdens plūsmas izmaiņas tiek aprēķinātas, izmantojot formulas (Rengifo-Herrera & Pulgarin 2023; Maddah & Chogle 2016).

2. Materiāli un metodes

2.1 Pētījuma vieta

Maģistra darbs tapis, balstoties uz pētījuma starptautiskā starpdisciplinārā zinātniskā projekta ITS-THIN ietvaros (no 2020. gada 1. augusta līdz 2023. gada 31. decembrim), kura mērķis bija izstrādāt jaunu ultraplānu membrānu uz CNM bāzes izmantošanai ūdens filtrācijā. Pētījums tika veikts Rīgas Tehniskajā universitātes Ūdens pētniecības un vides biotehnoloģiju laboratorijā 2023. gadā, no jūnija līdz decembrim ar ES finansējumu FET Open programmas Horizon 2020 ietvaros. TiO_2 nanodaļiņu sintēze un šķiedru pārklāšanas ar TiO_2 koloīdu tika veikta ar RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūta pētnieku palīdzību.

2.2. Reaģenti

2. tabula. Izmantoto reaģentu saraksts

Table 2. List of reagents

Ķīmiskā grupa	Ķīmiskā grupa un reaktīvu nosaukums	Ķīmiskā formula	Tīrības pakāpe, %	Izgatavotāja firma	Ražotāja valsts
FS (sintētiskie notekūdeņi) sastāvdaļas	Nātrija acetāta trihidrāts	NaAc*3H ₂ O	≥99%	Sigma-Aldrich	Vācija
	Kālija dihidrogēnfosfāts	KH ₂ PO ₄	-	Supelco	Vācija
	Amonija sulfāts	(NH ₄)SO ₄	99.99%	Sigma-Aldrich	Vācija
	Magnija sulfāta monohidrāts	MgSO ₄ *H ₂ O	97%	Merck	Vācija
	Kālija hlorīds	KCl	99%	Sigma-Aldrich	Vācija
	Krāna ūdens	H ₂ O		-	-
DS	Nātrija hlorīds	NaCl	≥98%	Supelco	Vācija

Plūsmas citometrijas uzturēšana	Sheath (plūsmas vai apvalka šķīdums)		-	Symex	Vācija
	SYBR Green I nukleīnskābju marķēšanas krāsvielas standartšķīdums	C32H37N4S+	-	Invitrogen	Šveice
	Propīdija jodīds	C27H34I2N4	≥94.0 %	Sigma-Aldrich	Vācija
	Dimetilsulfoksīds	C2H6OS	≥99.7 %	Sigma-Aldrich	Vācija
	Tris bāze	C4H11NO3	-	Sigma-Aldrich	Vācija
	Dekontaminācijas šķīdums	-	-	Symex	Vācija
	Tīrīšanas šķīdums	-	-	Symex	Vācija
	Minerālūdens	H2O	-	Evian	Vācija
ATP analīze	Promega ENLITEN ATP Assay System: ENLITEN rLuciferase/Luciferin reaģentā; L/L Reconstitution buferis; ATP standarts; ūdens bez ATP	-	-	Promega	ASV
TiO2 nanodaļiņu pārklājums	Tetra-n-butil ortotitanāts	(CH3CH2CH2CH2O)4Ti	≥98.0 %	Millipore	Vācija
	Acetilacetons	C5H8O2	≥99%	Merck	Vācija

	4-dodecilbenzolsulfoskābe	C ₂₄ H ₃₄ O ₇ S ₂	≥95%	Sigma-Aldrich	Vācija
	n-butanols	n-BuOH	≥99.5%	Merck	Vācija
	Metanols	CH ₃ OH	-	Supelco	Vācija

2.3. Materiāli

Visos eksperimentos tika izmantotas autoklāvētas stikla pudeles un pipešu uzgaļi.

3. Tabula. Izmantoto materiālu saraksts

Table 3. List of materials

Materiālu grupa	Materiāla tips un apraksts	Izgatavotāja firma	Ražotājvalsts
FO plakānas loksnes membrānas modulis	Tiešās osmoses šūna, CF042A-FO	Sterlitech	ASV
Membrāna	TRAKETCH, PET 1.0 R300 (PET23)	Sabeu GmbH & Co. KG	Vācija
Stikla trauki	Pudeles ar uzskrūvējamiem korķiem, 2L, 1L, 500 mL, 100 mL	Simax	Čehija
	Cilindri	Isolab	Vācija
Silikona caurules	Masterflex L/S 14 25' 96400-14 B	Masterflex, Cole-Parmer	ASV
Vienreizlietojamie materiāli	Pipetes uzgaļi, 1-10µl	Sarstedt	Vācija
	Pipetes uzgaļi, 10-100µl	Thermo Fisher	Somija
	Pipetes uzgaļi, 100µl -1000µl	Thermo Fisher	Somija
	Pipetes uzgaļi, 1-10ml	Sartorius Biohit	Somija

	Šļirce, 20ml	B braun	Vācija
	Šļirces filtrs, 0,1 µm poru izmērs	Millex	Īrija
	Plūsmas citometra mēģenes, 3,5 mL	Sarstedt	Vācija
	Eppendorf mikromēģenes, 1,5 mL	Sarstedt	Vācija
Optisko šķiedru sagatavošanā izmantotie materiāli	Silīcija dioksīda optiskā šķiedra, FT1000UMT	Thorlabs	ASV
	Šķiedras aizsargapvalka noņemšanas rīks, Micro-Strip MS1-44S-63-FS	Micro Electronics	ASV
	Šķiedru pulēšanas loksnes, LF5P, LF1P and LF03P	Thorlabs	ASV

2.4. Iekārtas

4. Tabula. Izmantoto iekārtu saraksts

Table 4. List of devices

Iekārtas tips	Modelis	Izgatavotāja firma	Ražotājvalsts
Peristaltiskais sūknis	Masterflex L/S 77202-50	Masterflex, ColeParmer	ASV
Elektriskās vadītspējas mērīšanas ierīces	Hach HQ40D	HACH	ASV
Programmējams elektrības barošanas avots	LABPS3005DN, (0-30 VDC/0-5 A)	Velleman	Beļģija

Magnētiskie maisītāji	MS-3000	Biosan	Latvija
Plūsmas citometrija	CyFlow Cube 6	Sysmex	Vācija
ATP analīze	GloMax® 20/20 Luminometer	Promega	ASV
Svari	KERN EW 3000-2M, Precizitāte 0.01 g/ Max: 3000 g	Kern&Sohn GmbH	Vācija
Sildīšanas bloks	Thermo Block TDB-120	Biosan	Latvija
Vortekss	Vortex V-1 plus	Biosan	Latvija
Autoklāvs	Systec VX-95	Systec	Vācija
Ūdens dejonizācijas iekārta	EX-1201	Adrona	Latvija
Pipetes	Finnpipette 10-100µl and 1-10µl	Thermo Fisher;	Somija
Pipetes	Biohit, 100-1000µl and 1-10 ml	Sartorius	Somija
Šķiedru iegremdēšanas iekārta (Dip coating)	KSVDCX2	Biolin Scientific	Somija
Muflkrāsns TiO2 pārklājuma kristalizācijai	L3/11/B170	Nabertherm	Vācija
UV gaismas diodes	KTDS-3534UV365B	Kingbright	Taivāna
Laminārās plūsmas skapis	Biowizard	Kojair	Somija
Centrifūga	2-16P	Sigma	Vācija

2.5. Programmatūra

Pētījumā tika izmantotas plūsmas citometrijas programma CyFlow Cube 6 un luminometrijas The GloMax® 20/20 Graphic User Interface (GUI), lai analizētu eksperimentālos paraugus dzīvo un mirušo šūnu skaitam, iegremdēšanas pārklājuma programma Dip-coating, lai uzklātu fotokatalizatoru TiO₂ uz optiskajām šķiedrām, Excel programma, lai aprēķinātu statistiski nozīmīgas rezultātu vērtības, procentuālās izmaiņas.

2.6. Fotokatalizatora (TiO₂) sagatavošana eksperimentam

2.6.1. TiO₂ sintēze

Šajā pētījumā TiO₂ nanodaļiņas tika sintezētas ar sol-gēla metodi pēc iepriekš izstrādātā protokola (Iesalnieks et.al. 2022) pētnieka Ph.D. Raivja Eglītisa pavadībā. 12,8 ml butanola (n-BuOH), 8,3 ml acetilacetona un 9,05 ml tetra-n-butila ortotitanāta ar mehānisku pipeti ievietoja divkaklu apaļkolbā un uzkarēja līdz vārīšanās temperatūrai, novietojot uz elektriskās plīts velkmes skapī, vienlaikus cirkulējot ūdeni. Kad uz kolbas sienas parādījās kondensāts, tas ir, šķīdumam vārot, tam pievienoja 1,76 g 4-dodecilbenzolsulfoskābes un 4,86 g dejonizētu ūdeni, provizoriski nedaudz tos uzsildot (temperatūra ne vairāk kā 40 grādi) un samaisot. Apvienotos šķīdumus atstāja uz nakti karstēt ar atteci, lai īstenotu hidrolīzes procesu. Nākamajā dienā pēc iegūtās suspensijas atdzesēšanas, to kopā ar izgulsnētajām dzeltenīgajām daļiņām, kurus pēc tam atšķaidīja ar acetonu, pārnes centrifūgas mēģenē. Suspensiju centrifūgēja 3 posmos: pirmo un otro reizi – vienu stundu pie 2000 apgriezieni minūtē, trešo – 1 stundu pie 4000 apgr./min. Pēc pirmās un otrās centrifūgēšanas reizes suspensijas šķidro daļu notecināja, atstājot cietu daļu, un, mazgājot ar metanolu, to disperģēja. Lai iegūtu TiO₂ koloīdu, suspensijai pievienoja butanolu pēc trešās centrifūgēšanas un pēc suspensijas šķidrās daļas notecināšanas. Pēc tam aprēķināja iegūtā koloīda koncentrāciju, atšķaidot ar butanolu līdz vajadzīgajai koncentrācijai. Ar aprakstītajām lietoto vielu proporcijām TiO₂ nanodaļiņu koncentrācija bija 283 g/L. Lai iegūtu TiO₂ nanodaļiņu koloīdu ar koncentrāciju 100 g/L, no iegūtā koloīda tika ņemti 5,3 ml un pievienoti 9,7 ml butanola. Rezultātā tika iegūts koloīds ar TiO₂ nanodaļiņām, kuru izmērs ir ≤ 4 nm izmērā (Iesalnieks et.al. 2022).

2.6.2. Optisko šķiedru sagatavošana

Lai novirzītu gaismu no gaismas diodēm uz membrānas virsmu, tika izmantotas komerciāli pieejamās 1 mm diametra silīcija dioksīda optiskās šķiedras, kas iegādātas no Thorlabs

(FT10000UMT, Newton, New Jersey, ASV). Optiskās šķiedras sagatavošanas process eksperimentam ietvēra vairākus posmus: šķiedras griešana līdz vajadzīgajam garumam, abu šķiedras galu pulēšana, šķiedras aizsargslāņa izšķīdināšana, pārklāšana ar fotokatalizatora daļiņām un pārklājuma nostiprināšana karsējot šķiedru krāsnī. Sākotnēji optiskajām šķiedrām (ar Micro-Strip rīka palīdzību) tika noņemts aizsargapvalks no etilēntetrafluoretilēna. Ar keramikas asmeni šķiedras tika sagrieztas līdz ~ 8 cm, ņemot vērā nosacījumu, lai griezumi būtu pēc iespējas gludāki. Abi šķiedru gali tika manuāli pulēti ar trim dažāda graudu smalkuma smilšpapīra loksņēm (LF5P, LF1P un LF03P ar graudu izmēriem 5 μm, 1 μm un 0.3 μm attiecīgi), lai iegūtu spoguļveida šķiedras griezuma virsmu, tādējādi palielinot gaismas caurlaidību no diodēm. Lai nodrošinātu, ka optiskās šķiedras griezuma virsma ir vienmērīgi pulēta (lai izvairītos no gaismas zudumiem no gaismas diodēm pēc refrakcijas uz nelīdzinām griezuma virsmām), šķiedra tika pārvietota pa smilšpapīru 90 grādu leņķī pa astoņnieka skaitļa trajektoriju, pievienojot nelielu ūdens daudzumu uz smilšpapīra virsmas. Pēc tam šķiedras tika mērcētas acetona vismaz 90 minūtes, lai caurspīdīgais cietais polimēra apvalks atdalītos no šķiedras un to varētu noņemt. Polimēra apvalka noņemšana tika veikta, noslaukot šķiedras ar acetona samērcētu papīra dvieli, un atkārtojot mērcēšanas un noslaukšanas darbības līdz uz šķiedrām nepaliks apvalka atliekas. Pēc tam, kad šķiedra ir mazgāta ar dejonizētu ūdeni, to var pārklāt ar fotokatalizatora kolodu vai uzglabāt līdz nepieciešamībai.

2.6.3. Šķiedru pārklāšana ar TiO₂ nanodaļiņu koloīdu

Aptuveni puse no šķiedras garuma (četri centimetri) tika pārklāti ar sintezēto TiO₂ nanodaļiņu koloīdu koncentrācijā 100 g/L pie ātrumā 60 mm/min ar iegremdēšanas pārklāšanas procesa metodi ("Dip-coating"). Lai veiktu šo procesu, tika izmantots ar datoru savienots aprīkojums (Biolin Scientific Iegremdēšanas ierīce KSVDCX2) ar atbilstošu programmatūru (KSV NIMA DipCoater).. Šķiedra trīs reizes tika iegremdēta TiO₂ koloīdā, un pēc pēdējā pārklājuma cikla šķiedra tika kalcinēta 400 ° C temperatūrā pusstundu, lai iegūtu cietu TiO₂ pārklājumu.

2.7. Eksperiments

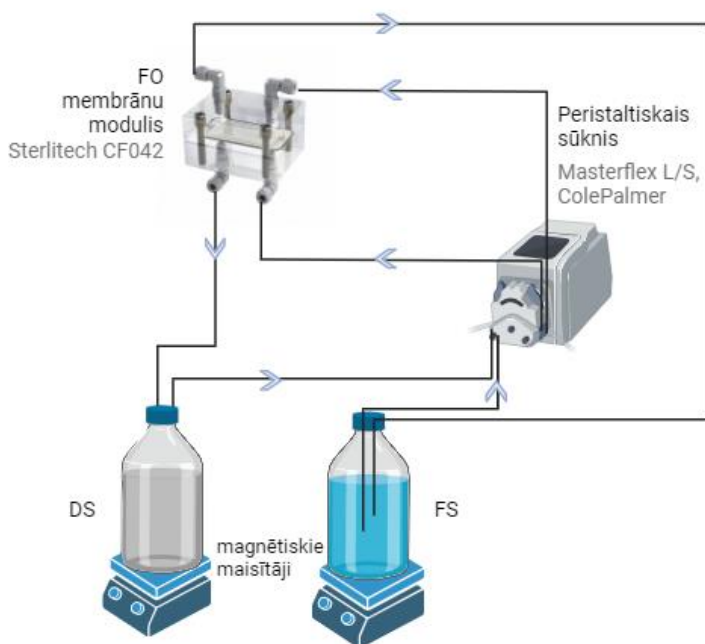
2.7.1. Piemērota FS šķīduma validācija biopiesārņojuma modelēšanai

Lai novērtētu fotokatalītiskās ūdens attīrīšanas no biopiesārņojuma metodes efektivitāti, ir jārada apstākļi, kādos ir iespējams biopiesārņojums. Lai to izdarītu, ir jāpārlicinās, ka eksperimentālie šķīdumi nodrošinātu piemērotu vidi mikroorganismu vairošanai. Šī

iemesla dēļ tika pārbaudīta FS (iespējamā attīrāmā šķīduma) spēja simulēt bioloģisko piesārņojumu. Kā FS, tika pārbaudīta sintētisko notekūdeņu piemērotība biopiesārņojuma modelēšanai, izmantojot protokolu no zinātniskā raksta ar līdzīgu eksperimentu (Almoalimi, Liu 2022). FS sagatavošanai tika izmantoti sekojošie komponenti: $486 \pm 5,73$ mg/L NaAc*3H₂O, $8,91 \pm 0,49$ mg/L KH₂PO₄ attiecībā uz P, $37,57 \pm 1,07$ mg/L (NH₄)₂SO₄ attiecībā uz N, $6,4 \pm 0,32$ mg/L, MgSO₄*H₂O kā Mg²⁺, $11,45 \pm 0,67$ mg/L KCl kā K⁺. Kopējais uzskaitīto komponentu tilpums vienādās proporcijās (katrs 200 ml) bija 1 litrs. FS šķīdumam tika pievienots 1L krāna ūdens, lai nodrošinātu un modelētu dabisku vidi baktēriju augšanas stimulēšanai. Kopējais FS tilpums saniedza 2 L. Biopiesārņojuma simulācijas piemērotība tika noteikta pēc dzīvo un mirušo šūnu skaita palielināšanās šķīdumā, izmantojot plūsmas citometriju. Mērījumi tika veikti uzreiz pēc šķīduma pagatavošanas, pēc vienas dienas uzglabāšanas stikla traukā slēgtā skapī tumsā un pēc nedēļas uzglabāšanas tādos pašos apstākļos.

2.7.2. Ekspeimentālā sistēma

Ekspeimentālā sistēma tika sagatavota virknei eksperimentu. Šī sistēma sastāvēja no peristaltiskā sūkņa, svēršanas svariem, maisītājiem, diviem darba šķīdumiem (FS un DS), membrānas, kas tika integrēta plānslāņa membrānai piemērotā Sterlitech FO ekspeimentālajā laboratorijas mēroga modulī (ar izmēriem 12.7*10*8.3 cm) (Sterlitech Bez dat.) no akrila, elektriskās vadītspējas mērīšanas ierīces, programmējamā elektrības barošanas avota, barošanas sprieguma regulatora. Vienkāršotā FO ekspeimentālās sistēmas shēma ir parādīta 2. attēlā.



2.attēls. Vienkāršotā eksperimentālās sistēmas shēma (izstrādāta ar BioRender palīdzību).
Figure 2. Simplified schematic of the experimental system (created with BioRender).

Šim eksperimentam un citiem līdzīga rakstura eksperimentiem RTU Dizaina fabrika (Gundara Miezītisa pārstāvniecībā) ar 3D printera palīdzību izgatavoja barošanas sprieguma regulatoru, starpliku optiskajām šķiedrām osmotiskajā sistēmā, kā arī speciālas alumīnija plāksnes LED un iespaidshēmas plašu turēšanai un ūdens dzesēšanas blokus. Starp abām FO moduļa daļām tika ievietota starplika ar vai bez šķiedrām. Lai nodrošinātu hermētiskumu, tika izmantotas silikona blīves. Eksperimentos tika izmantota polietilēntereftalāta membrāna (TRAKETCH, Sabeu GmbH & Co. KG, Vācija) ar 22 μm biezumu, ar poru izmēru $1 \pm 0,06 \mu\text{m}$ un poru blīvumu $22 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$. Fotokatalīzei pakļautās membrānas laukums sasniedza aptuveni 12% no kopējā laukuma ($4,95 \text{ cm}^2$ no kopējā 42 cm^2). Visos eksperimentos aktīvais membrānas slānis bija vērsts pret FS, kamēr atbalsta slānis bija saskarē ar DS. Abi šķīdumi tika izlaisti caur FO membrānas moduli caur silikona caurulēm, izmantojot peristaltisko sūkni. Tika nodrošināta šķērsplūsma ar ātrumu 50 mL/min. Starplikā tika ievietotas vienpadsmit 7.9-8.1 mm garas optiskās šķiedras tā, lai aptuveni četri cm šķiedru atrastos virs membrānas virsmas. Katras šķiedras gals tika vērsts pretī funkcionējošai LED (ar viļņa garumu 365 nm, ~ 2W; 12V) aptuveni līdz 5 mm attālumā no šķiedras gala. Šķiedras atrodās mazāk nekā 1 mm attālumā no FO membrānas virsmas. 11 UV-gaismas diodes tika izvietotas uz iespaidshēmu platēm (PCB) uz alumīnija plāksnēm, kurām tika pieskrūvēti metāla dzesēšanas sistēmas bloki, lai novērstu gaismas

diodes pārkāršanu darbības laikā. Ja dzesēšana ir izslēgta, gaismas diodes pārkārsto dažus sekunžu laikā. Ūdens cirkulācijai dzesēšanas sistēmas blokos tika piegādāts pa caurulēm no centrālās ūdensvada. Dzesēšanas sistēmas blokos tika cirkulēts ūdens piegādāts ar caurulēm no centrālās ūdensapgādes. LED un dzesēšanas bloks atrodas ārpus FO moduļa. LED tika savienotas ar elektrības barošanas avotu, ejot cauri sprieguma regulatoram.

Ūdens plūsma un reversā sāls plūsma tika mērīta 1 M NaCl šķīdumam kā DS un sintētiskajiem notekūdeņiem kopā ar krāna ūdeni kā FS. Eksperimenta sākumā DS un FS attiecība bija 2:1, kas mililitros ir 2000:1000. Šķīdumu temperatūra eksperimentu laikā tika uzturēta aptuveni 21-23°C robežās.

2.7.2. Eksperimenta norise

Eksperiments tika veikts paralēli divos membrānas moduļos – divās identiskās (vienādi šķīdumu parametri, membrānas izmēri, plūsmas ātrumi, spiediens) eksperimentālās sistēmās ar vienu atšķirību: viens modulis ar fotokatalīzi, otrs - bez fotokatalīzes (kontrolē). Modulī bez fotokatalīzes šķiedras ieliktnis palika tukšs, un LED, kā arī ārējā LED dzesēšanas sistēma bija atvienotas.

Eksperiments sastāvēja no posmiem: 1) provizoriskas darbības, 2) biopiesārņojuma modelēšana ūdens attīrīšanas laikā, izmantojot FO membrānas filtrāciju, 3) membrānas veiktspējas noteikšana, mērot ūdens plūsmu biopiesārņojuma modelēšanas posma sākumā un 4) pēc biopiesārņojuma modelēšanas posma, 5) eksperimentālās sistēmas demontāža, 6) eksperimentā izmantoto membrānu paraugu un šķīdumu analīze ar luminometriju (ATP analīze) un plūsmas citometriju palīdzību, 7) ūdens plūsmas aprēķins no reģistrētajiem FS un DS mērījumiem svara un elektrovadītspējas izmaiņām eksperimenta laikā.

Provizoriskas darbības iekļāva FS un DS šķīdumu sagatavošanu, membrānas aktivizēšanu, optiskās šķiedras ievietošanu moduļa starplikā un starplikas uzstādīšanu modulī, kā arī LED izvietojuma korekciju pret optiskajām šķiedrām, iespiedshēmu plašu ar LED pieskrūvēšanu pie starplikas, dzesēšanas sistēmas ieslēgšanu, elektroenerģijas padeves pārbaudi, elektrovadītspējas mērītāja kalibrēšanu nepieciešamības gadījumā, FS un DS elektrovadītspējas un svara pirmo mērījumu veikšanu. Iepriekš no plakanas membrānas loksnes tika izgriezta vajadzīgā izmēra membrāna. Tieši pirms eksperimenta membrāna pusstundu tika iemērcēta metanolā, lai to aktivizētu, pēc tam mazgāta ar dejonizētu ūdeni

un ielikta membrānas modulī. FS šķīdums tika pagatavots tieši pirms eksperimenta no iepriekš sagatavotiem sintētiskajiem ūdens komponentiem; DS tika sagatavots iepriekš. Tika reģistrēts to trauku svars, kuros FS un DS bija jāievieto eksperimentam, kā arī magnētu svars turpmākajiem ūdens plūsmas aprēķiniem. Pirms biopiesārņojuma modelēšanas uzsākšanos un pirmo ūdens plūsmas mērījumu veikšanas, tika iedarbināta visa eksperimentālā sistēma, tika ieslēgts sūknis šķīdumu padevei līdz membrānas modulis un padeves caurules tika piepildītas ar šķīdumiem. Pēc tam, kamēr sūkņa darbība bija apturēta, trauki ar FS un DS šķīdumiem tika piepildīti attiecīgi līdz 2000 un 1000 ml. Pēc elektrovadītspējas mērīšanas sākās šo šķīdumu sūknēšana caur eksperimentālo sistēmu, kas tika uzskatīta par biopiesārņojuma modelēšanas un ūdens plūsmu mērīšanas eksperimenta sākumpunktu. Šie eksperimenta sākumpunkta mērījumi tika ņemti vērā ūdens plūsmas aprēķinos. Trauku ar šķīdumiem svara un šķīdumu elektriskās vadītspējas mērījumi ūdens plūsmas aprēķināšanai tika veikti 3 stundu laikā ar stundu intervālu. Lai novērotu membrānfiltrācijas stabilizēšanos pirmajā stundā, datu mērījumi tika veikti biežāk - 0, 15, 30, 60 minūtēs. Kamēr dati tika mērīti, ūdens sūknēšana tika pārtraukta uz dažām minūtēm. Biopiesārņojuma modelēšana tika veikta aptuveni 24 stundas bez sūkņa apturēšanas vai citām iejaukšanās darbībām. Šķīdumu svara un elektrovadītspējas mērījumi tika veikti arī beidzot modelēšanu, vienu reizi pēdējā 24. stundā pirms izlietoto šķīdumu novadīšanas un aizstāšanos ar jauniem (tādiem pašiem kā eksperimenta sākumā). Nākamo 3 stundu laikā tika atkārtoti novērota ūdens plūsma: membrānas modulis un caurules atkal tika piepildītas ar šķīdumiem, pēc tam FS un DS šķīdumi tika papildināti līdz 2000 un 1000 ml un sākās šķīdumu svara un elektriskās vadītspējas mērīšana. Kad tika izmērīta ūdens plūsma, šķīdumi tika novadīti un membrānas modulis tika izjaukts, lai noņemtu izmantoto membrānu mirušo un dzīvo šūnu skaita analīzei, izmantojot plūsmas citometriju un luminometriju. Membrānas tika sagrieztas gabalos, izmantojot dezinficētas šķēres.

Lai nodrošinātu iegūto rezultātu ticamību, aprakstītais eksperiments tika atkārtots iztīrītajos moduļos 3 reizes, izmantojot jaunas membrānas (izgrieztas no vienas membrānas loksnes), jaunas pārklātas ar TiO₂ šķiedras jaunus šķīdumus.

2.8. Eksperimentālo datu analīze

2.8.1. Ūdens plūsmas analīze

Ūdens plūsma (1) cauri membrānai un apgrieztā sāls plūsma (2) tika aprēķinātas, izmantojot atbilstošas formulas, kas iegūtas Ūdens un membrānas procesu biofizikas laboratorijā.

Plūsmas tika mērītas vienībās, kas iegūtas no formulām: ūdens plūsma kā J_w (LMH) $L/m^2 \cdot h$, apgrieztā sāls plūsma kā J_s (GMH) $g/m^2 \cdot h$. (Korenak et al. 2017; Petrinic et al. 2020):

$$J_w = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (1), \text{ kur}$$

ΔV kopējais tilpums (L)

A efektīvs (aktīvs) membrānas laukums (m^2) (Šajā pētījumā tas ir $0,0042 m^2$).

Δt laiks (h)

$$J_s = \frac{y_t V_t - y_0 V_0}{A \Delta t} \quad (2), \text{ kur}$$

y_t izšķīdušās vielas koncentrācija laikā t (g/L)

V_t FS tilpums, kas izmērīts laikā t (L)

y_0 sākotnējā FS koncentrācija (g/L)

V_0 sākotnējais FS apjoms (L)

A efektīvs (aktīvs) membrānas laukums (m^2)

Δt laiks (h)

Aprēķins tika veikts programmā Excel. Izmantoto ievad- un izvaddatu piemērs ir zemāk esošajā 5. tabulā.

5.tabula. Ūdens un sāls plūsmu aprēķināšanai izmantoto datu piemērs (no trešā eksperimenta atkārtojuma ar moduli bez fotokatalīzes)

Table 5. Example of data used to calculate water and salt fluxes (from the third replicate of the experiment with the module without photocatalysis)

Laiks		EVS (FS)	C (NaCl) izšķīdināts (FS)	m (FS)	V (FS)	J_w	J_s	EVS (NaCl)	C (NaCl) izšķīdināts (DS)
<i>min</i>	<i>h</i>	$\mu S/cm$	<i>g/L</i>	<i>g</i>	<i>L</i>	$L/m^2 \cdot h$	$L/m^2 \cdot h$	<i>mS/cm</i>	<i>g/L</i>
0	0	274	0,00	2003,0	2,003	-	-	84,2	58,440
15	0,25	324	0,03	1976,3	1,976	25	66	83,6	58,022
30	0,5	364	0,06	1966,1	1,966	18	59	82,9	57,535
60	1	432	0,11	1943,7	1,944	14	51	82,6	57,326

120	2	558	0,20	1914,8	1,915	11	45	81,5	56,560
180	3	699	0,30	1874,1	1,874	10	44	80,5	55,864
1440	24	3963	2,57	1285,1	1,285	7	33	63,8	44,235

Lai aprēķinātu ūdens un sāls plūsmas pēc norādītajām formulām, tika veikti šķīdumu masas (m) un elektrovadītspējas (EVS) mērījumi. Masas mērījums nepieciešams, lai aprēķinātu šķīdumu tilpumu pēc formulas (3). Ūdens blīvums tika pieņemts kā 1000 kg/m³ un ņemts vērā, ka 1m³ = 1000 L.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3), \text{ kur}$$

m – masa (kg),

ρ – blīvums (kg/m³),

V – tilpums (L)

Tilpuma izmaiņas tika aprēķinātas kā proporcijas nezināmais loceklis, kur šķīduma sākotnējā masa ir vienāda ar aprēķināto sākotnējo tilpumu, un mainītā masa ir vēlamais skaitlis.

Lai aprēķinātu izšķīdušas NaCl koncentrāciju šķīdumos mērījumu laikā, EVS tika reģistrēta. Tika ņemts vērā, ka NaCl mola masa $M_{NaCl} = 58.44277 \text{ g/mol}$.

Lai aprēķinātu vielas koncentrāciju šķīdumā, parasti tiek izmantota formula (4), tomēr eksperimenta norises laikā izšķīdušās vielas masa kļūst nenoteikta, tāpēc tika izmantoti citi aprēķini.

$$c = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} \quad (4), \text{ kur}$$

m – masa (g),

M – molārā masa (g/mol),

V – tilpums (mL)

Tika ņemts vērā, ka NaCl molārā masa ir 58,44 g/mol, kas ir DS šķīdumā izšķīdinātās vielas sākotnējā masa, un tika pieņemts, ka FS nesatur NaCl, tas ir, tā sākotnējā masa tur. ir 0. Tad, ņemot vērā, ka pie 0 g izšķīdušās vielas FS elektrovadītspēja ir viens reģistrēts rādītājs (no tabulas: 0,274 mS/cm), un pie 58,44 g izšķīdušās vielas DS elektrovadītspējas rādītājs

ir cits (84,2 mS/cm), var iegūt atkarības formulu (piemēram, $y = 1,4361x + 0,274$), pēc kuras var aprēķināt izšķīdušā NaCl koncentrācijas izmaiņas šķīdumā.

Ūdens un sāls plūsmas tika aprēķinātas katram eksperimenta laika intervālam, kad tika mērīts paraugu svars un elektrovadītspēja. Pēc tam tika aprēķināta vidējā vērtība visiem šī eksperimenta posma intervāliem (nosakot membrānas veiktspēju). Pēc membrānas veiktspējas soļa atkārtošanos pēc biopiesārņojuma modelēšanas, ņemtot vērā aprēķināto vidējo plūsmu, tika aprēķināta plūsmas starpība procentos (5).

$$\text{Starpība procentos} = ((A-B)/A)*100 \quad (5)$$

2.8.2. Plūsmas citometrija

Lai noteiktu biopiesārņojuma intensitāti modulī bez fotokatalīzes un noteiktu biopiesārņojuma novēršanas efektivitāti modulī ar fotokatalīzi, tika veikti iesaistīto eksperimentos membrānu un šķīdumu paraugos esošo šūnu kopskaita plūsmas citometriskie mērījumi. Pirms veikt citometrisko analīzi, membrānas segments, kas ievietots DI ūdenī, tika apstrādāts ar ultraskaņu 3–4 minūtes pie 20% frekvences. DS un FS šķīdumi netika apstrādāti ar ultraskaņu. Tika analizēti šādi paraugi: šķidrums ar intracelulāriem materiāliem no šūnām, kas tika uzkrāti uz membrānas un tās porās, ekstrahēti ar ultraskaņu, FS un DS šķīdumi pirms eksperimenta, FS un DS pēc pirmajiem ūdens un sāļu plūsmas mērījumiem, FS un DS pēc eksperimenta ar biopiesārņojuma modelēšanu, FS un DS pēc otrā plūsmu mērījuma. 1 ml katra parauga tika marķēti ar SYBR®Green I nukleīnskābes krāsvielu un propīdija jodīdu, un karsēti sildīšanas blokā 15 minūtes. Plūsmas citometrija tika veikta, izmantojot CyFlow Cube 6 instrumentu (Partec, Hamburga, Vācija), kas aprīkots ar 200 mW lāzeriem, kas izstaro fiksētus viļņa garumu 488 nm (zilais lāzeris) un 638 nm (sarkanais lāzeris) un kuri paredzēti mikroorganismu noteikšanai šķidrā fāzē. Zaļā fluorescence tika savākta pie 520 nm, kad SYBR Green daļiņas saistās ar mikroorganismu šūnu DNS un fluoriscē; sarkanā fluorescence tiek izstarota pie > 615 nm, kad propīdija jodīds saistās ar celulāro materiālu bojāto šūnu membrānās. Fluorescence signāli tika reģistrēti, analizēti un attēloti uz ekrāna kā informācija par šūnām: ICC (dzīvās šūnas jeb “intact cell count”) un DCC (mirušās šūnas jeb “dead cell count”). Visi dati tika analizēti ar Flomax programmatūru (Partec). Specifiskie instrumentālie iestatījumi šiem mērījumiem bija šādi: zaļā fluorescence (FL1, x ass) = 350 un sarkanā fluorescence (FL3, y ass) = 420. Skaitīšanas tilpums tika iestatīts

uz 200 µl, tāpēc, lai noskaidrotu šūnu skaitu 1 ml analizētā šķīduma, citometra reģistrētais šūnu skaits (ICC un DCC) tika rēķināts pēc formulas (6).

*Šūnu skaits uz 1 mL (KVV/mL) = šūnu skaits *5*atšķaidījums (6)*

Visi paraugi tika apstrādāti ar ātrumu 300 µl/min. Ja nepieciešams, paraugus pirms mērījumiem atšķaidīja ūdenī bez šūnām (Evian), parasti proporcijā 1:100, lai ar Cyflow mērītā koncentrācija nebūtu lielāka par 1000 šūnām/min.

Pirms citometra lietošanas un pēc tam, saskaņā ar īpašu protokolu, detektori tika iztīrīti ar citometram piemērotiem tīršanas līdzekļiem, lai izvairītos no neprecīziem mērījumiem.

2.8.3. ATP analīze

Baktēriju aktivitāte eksperimentālajos membrānas un šķīdumu paraugos tika mērīta ar ATP luminometru. Membrānas segments, kas ievietots DI ūdenī, tika apstrādāts ar ultraskaņu 3–4 minūtes pie 20% frekvences. Kopējais ATP (gan mikrobiālais – dzīvo šūnu ATP, gan brīvais vai ekstracelulārais ATP jeb izšķīdušais šķīdumā ATP atrodams arī mirušos mikroorganismos, nedzīvajās šūnās, kā arī pārtikas produktu atlikušie daudzumi, ar kuriem mikroorganismi nonākuši saskarē) tika mērīts šādi: 500 µL šķīduma parauga un 500 µL ATP reaģenta tika ievietoti atsevišķās sterilās 2 ml Eppendorf mēģenēs. Gan paraugu, gan reaģentu karsēja vienu minūti sildīšanas blokā 38°C temperatūrā. Pēc tam 500 µL parauga tika pārnesti ar mehānisko pipeti uz mēģeni ar 500 µL reaģentu, un maisījumu karsēja vēl 10 sekundes sildīšanas blokā (38 °C). Luminiscence tika mērīta kā integrāls 10 sekunžu laikā, kas izteikts relatīvās gaismas vienībās (RLU). Ekstracelulārais ATP tika atdalīts no mikrobiālā ATP, filtrējot paraugu ar 0,1 mm filtru, izmantojot sterilu 10 ml šļirci, un mēra ar to pašu protokolu. Mikrobiālais ATP tika aprēķināts, no kopējā ATP atņemot ekstracelulāro ATP. Visi ATP mērījumi tika veikti trīs atkārtojumos. RLU vērtības tika pārvērstas ATP koncentrācijās (nM), formula izmantojot vidējo sešu kalibrēšanas līkņu kopas (no 0,0001 nM līdz 10 nM) vērtību; kalibrēšanas līknes tika mērītas dažādos datumos ar atsevišķiem ATP reaģentiem. Kalibrēšanas līknes tika sagatavotas ar tīru ATP standarta DI ūdeni. ATP standarta alikvotās daļas (1 mL) tika uzglabātas saldētavā, kad tās netika izmantotas.

2.8. Datu apstrāde

Dati par ūdens un sāls plūsmām, ATP analīzēm un plūsmas citometriju tika reģistrēti un apstrādāti programmā Excel. Turpat, izmantojot šos datus, tika izveidotas diagrammas. Tika veikta “t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances” statistiskā analīze Excelī.

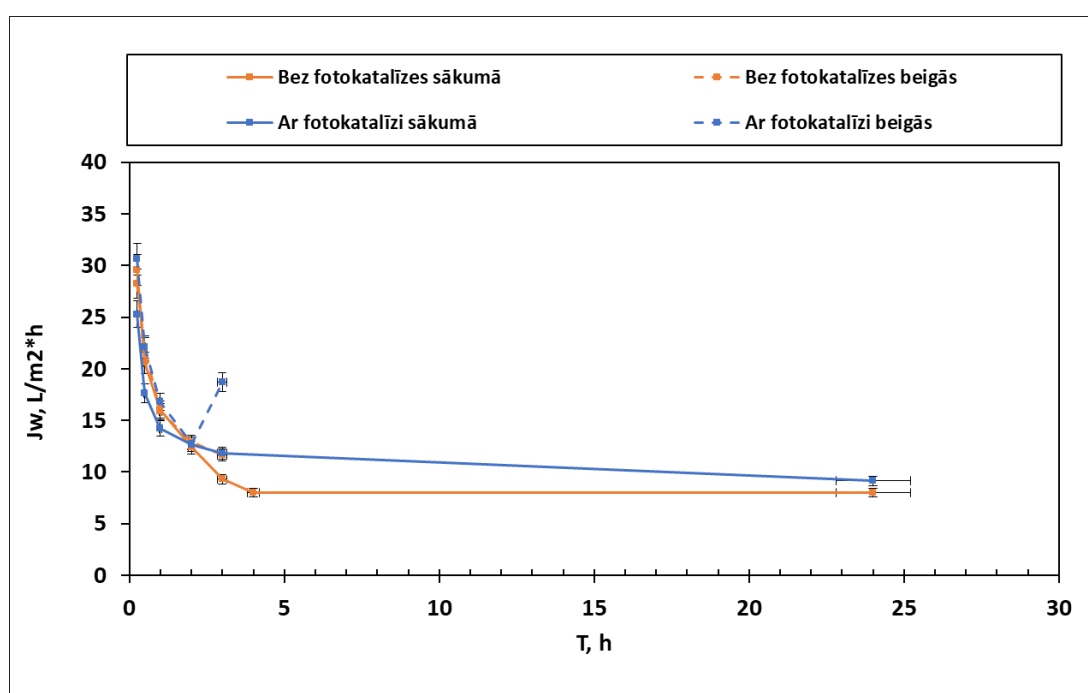
2.9. Darba drošības tehnika

- Eksperimenta laikā jālieto cimdi.
- Strādājot ar stikla šķiedru un smilšpapīru, jābūt uzmanīgiem, lai izvairītos no ievainojumiem,
- Lai nodrošinātu gludu šķiedras griezumam, šķiedru pulēšanas kustības pa astotnieka figūru jāveic lielā skaitā (piemēram, 200 kustības), jātur šķiedru 90 grādu leņķī, tas ir, jātur roku fiksētā stāvoklī. Lai izvairītos no sāpēm plaukstas locītavā, jānoviet otru roku zem rokas, kas ir iesaistīta pulēšanā.
- Ar kodīgām vielām, piemēram, metanolu, acetiacetonu, butanolu, jāstrādā velkmes skapī.
- Strādājot ar elektrību ūdens tuvumā, jāievēro drošības pasākumi. Piemēram, elektroierīces, pagarinātājus ar rozetēm jānovieto virs tās virsmas līmeņa, uz kuras atrodas trauki ar ūdeni. Tādējādi ūdens noplūdes gadījumā var izvairīties no tā saskares ar elektroierīcēm.
- Strādājot ar plūsmas citometru, ir jāievēro citometra detektoru tīrīšanas protokols pirms parauga analīzes un pēc tam, pabeidzot darbu ar citometru. Jāatceras, ka citometrs ir sarežģīts tehnisks instruments, ar kuru jārīkojas tikpat uzmanīgi kā ar datoru.
- Strādājot ar elektrovadītspējas mērinstrumentiem, jāievēro piesardzība. Pirms eksperimenta uzsākšanas jāpārlicinās, vai instrumenti ir kalibrēti, un, ja nepieciešams, jāveic kalibrēšana.
- Pēc eksperimenta pabeigšanas jāpārlicinās, ka visas elektriskās ierīces ir izslēgtas, kā arī jādezinficē darba virsmu, lietotas ierīces ar tīrīšanas līdzekli (piemēram, uz spirta bāzes).
- Visi eksperimentā izmantotie trauki ir jāmazgā trauku mazgājamā mašīnā.

3. Rezultāti

3.1. Ūdens un sāls plūsmu aprēķinu rezultāti

Pamatojoties uz vidējās ūdens plūsmas aprēķiniem trīs stundu laikā trīs eksperimenta atkārtojumos modulī bez fotokatalīzes, ūdens plūsma (pēc biopiesārņojuma modelēšanas ūdens FO membrānfiltrācijas laikā) palielinājās par aptuveni 3% salīdzinājumā ar sākotnējām (pirmajās trīs stundās) vidējās plūsmas vērtībām (no 17,59 L/m²*h līdz 18,12 L/m²*h). Savukārt modulī ar fotokatalīzi ūdens plūsma palielinājās par 19% (no 16,33 L/m²*h līdz 20,21 L/m²*h)(3.attēls).



3.attēls. Aprēķinātas ūdens plūsmas, J_w vidējās vērtības 2-3 stundām 3 eksperimenta atkārtojumos biopiesārņojuma modelēšanas sākumā un pēc tās modulī ar fotokatalīzi, kā arī modulī bez fotokatalīzes.

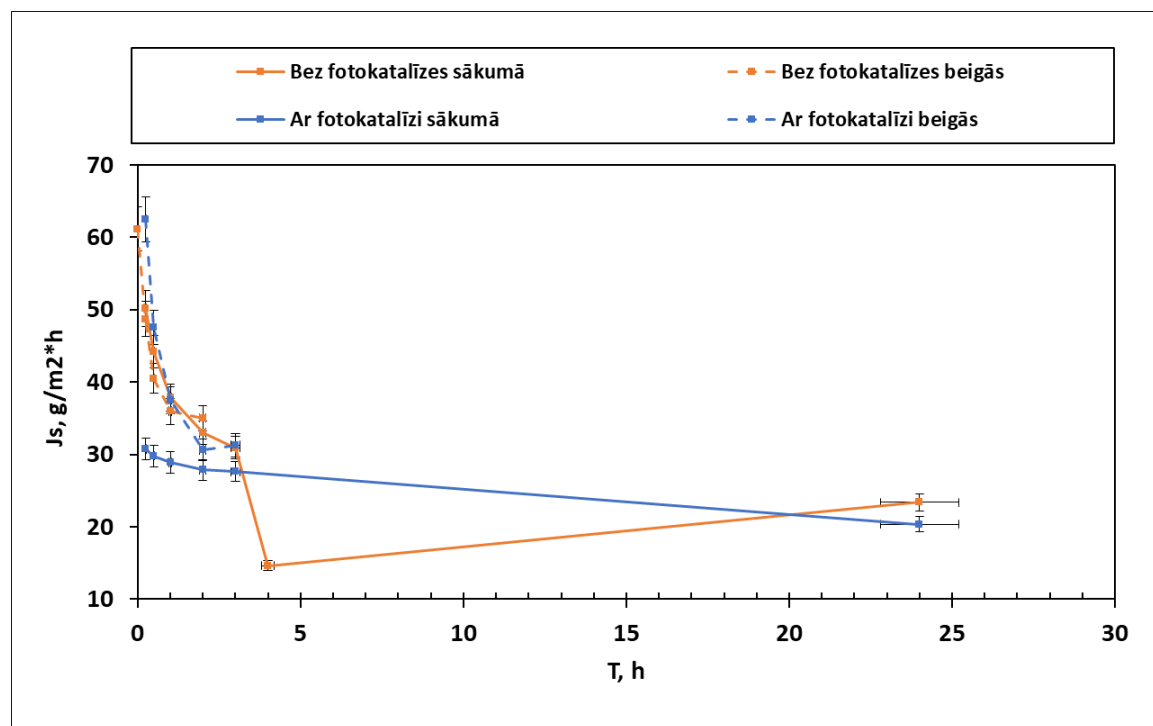
Figure 3. Calculated average values of water flow, J_w for 2-3 hours in 3 repetitions of the experiment at the beginning and after the modeling of biofouling in the module with photocatalysis, as well as in the module without photocatalysis.

Pamatojoties uz vidējās sāls plūsmas aprēķiniem trīs stundu laikā trīs eksperimenta atkārtojumos modulī bez fotokatalīzes, sāls plūsma (pēc biopiesārņojuma modelēšanas ūdens FO membrānfiltrācijas laikā) palielinājās par aptuveni 11% salīdzinājumā ar sākotnējām (pirmajās trīs stundās) vidējās sāls plūsmas vērtībām (no 39,22 g/m²*h līdz

44,26 g/m²*h). Savukārt modulī ar fotokatalīzi sāls plūsma palielinājās par 31% (no 28,97 g/m²*h līdz 41,88 g/m²*h)(4.attēls).

Pamatojoties uz statistiskajā analīzē “t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances” izrēķināto p-vērtību (2 tails), kas ir 0,001608 – mazāka par 0,05, pastāv statistiski nozīmīga atšķirība starp ūdens plūsmām modulī ar fotokatalīzi salīdzinājumā ar modulī bez fotokatalīzes eksperimenta sākumā. Savukārt, ar 95% varbūtību nav statistiski nozīmīgas atšķirības starp ūdens plūsmām abos moduļos eksperimenta beigās (p-vērtība ir lielāka par 0,05, kas ir 0,69314860).

Ir statistiski būtiska atšķirība starp eksperimenta sākumu un beigām gan modulī bez fotokatalīzes (p-vērtība ir 0,020084577), gan ar fotokatalīzi (p-vērtība ir 0,000387943).



4. **attēls.** Aprēķinātas sāls plūsmas, J_s vidējās vērtības 2-3 stundām 3 eksperimenta atkārtojumos biopiesārņojuma modelēšanas sākumā un pēc tās modulī ar fotokatalīzi, kā arī modulī bez fotokatalīzes.

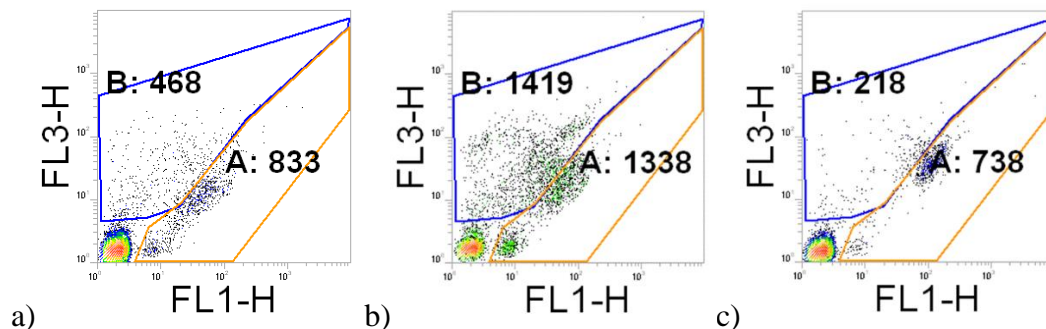
Figure 4. Calculated average values of salt flow, J_s for 2-3 hours in 3 repetitions of the experiment at the beginning and after the modeling of biofouling in the module with photocatalysis, as well as in the module without photocatalysis.

Pamatojoties uz statistiskajā analizē “t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances” izrēķināto p-vērtību, kas ir 0,375802693 – lielāka par 0,05, nepastāv statistiski nozīmīga atšķirība starp sāls plūsmām modulī ar fotokatalīzi salīdzinājumā ar modulī bez fotokatalīzes eksperimenta sākumā. Tāpat ar 95% varbūtību nav statistiski nozīmīgas atšķirības starp sāls plūsmām abos moduļos eksperimenta beigās (p-vērtība ir 0,823434521, kas ir lielāka par 0,05). Nav statistiski būtiskas atšķirības starp eksperimenta sākuma un beigu sāls plūsmām gan modulī bez fotokatalīzes (p-vērtība ir 0,54101316), gan ar fotokatalīzi (p-vērtība ir 0,823434521).

3.2. Plūsmas citometrijas rezultāti

3.2.1. Piemērotā FS šķīduma validācija biopiesārņojuma modelēšanai

Ar plūsmas citometriju tika pārbaudīta izvēlēta (Almoalimi, Liu 2022) FS šķīduma spēja simulēt bioloģisko piesārņojumu. Pēc diennakts glabāšanās tumsā, skapī, aizvērtajā stikla traukā, dzīvo šūnu skaits šķīdumā palielinājās par 38% ($6,69 \cdot 10^5$ KVV/mL), bet pēc nedēļas par 99% ($3,69 \cdot 10^7$ KVV/mL), salīdzinot ar sākotnējo šķīdumu ($4,16 \cdot 10^5$ KVV/mL).



5. attēls. Ar citometru aprēķinātais šūnu skaits izvēlētajā šķīdumā FS biopiesārņojuma modelēšanai a) tūlīt pēc šķīduma sagatavošanas (atšķaidījums 1:100), b) pēc dienas uzglabāšanas skapī (atšķaidījums 1:100), c) pēc nedēļas uzglabāšanai (atšķaidījums 1:10000). A apgabals ar oranžu kontūru norāda dzīvo šūnu skaitu paraugā, B – mirušo šūnu skaitu 200 μ L eksperimentālā parauga.

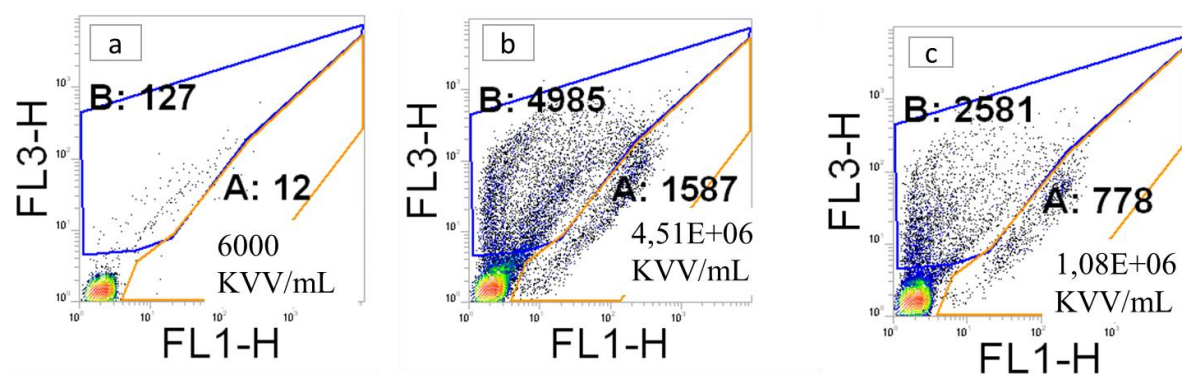
Figure 5. Cytometer-calculated number of cells in the selected solution for FS biofouling modeling a) immediately after preparation of the solution (dilution 1:100), b) after a day of storage in the cupboard (dilution 1:100), c) after a week of storage (dilution 1:10000). Area

A with an orange outline indicates the number of live cells in the sample, B - the number of dead cells in 200 μL of the experimental sample.

Dzīvu šūnu skaita palielināšanās testētā FS šķīdumā lika secināt, ka biopiesārņojuma modelēšana bija veiksmīga un to var izmantot turpmākajos eksperimentos.

3.2.3. Membrānu un ekperimentālo šķīdumu (FS un DS) analīzes rezultāti

Plūsmas citometrijas rezultāti to parāda, ka vidējā dzīvu šūnu uz membrānas virsmas atšķirība starp moduļiem no 3 eksperimenta atkārtojumiem ir 76% (6.attēls).

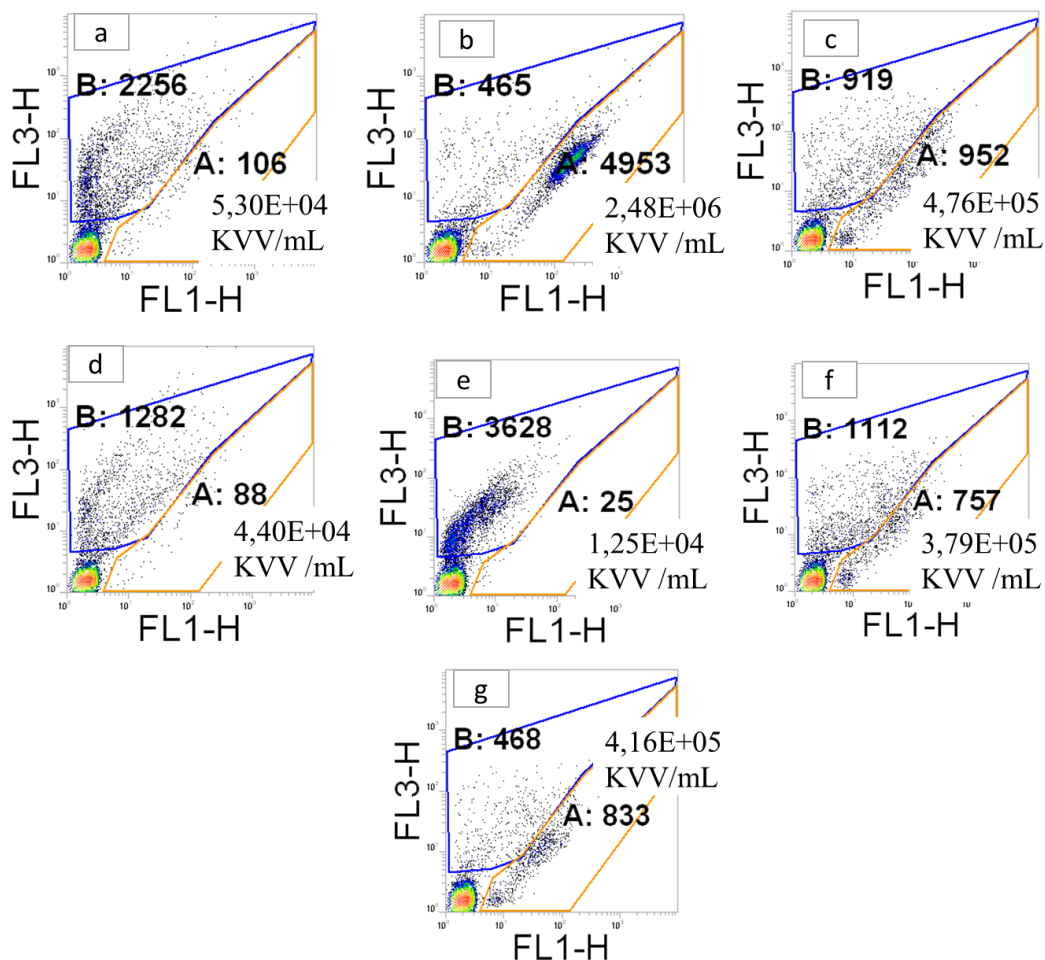


6.attēls. Ar citometru aprēķinātais šūnu skaits uz membrānas virsmas: a) nelietotā membrāna (atšķaidījums 1:100), b) izmantotā membrāna modulī bez fotokatalīzes (atšķaidījums 1:100), c) izmantotā membrāna modulī ar fotokatalīzi (atšķaidījums 1:100). A apgabals ar oranžu kontūru norāda dzīvo šūnu skaitu paraugā, B – mirušo šūnu skaitu. Skaitlis citometriskajā attēlā nozīmē šūnu skaitu 200 μL eksperimentālā parauga, tāpēc blakus tiek norādīts aprēķinātais šūnu skaits uz 1 ml (tika aprēķinātas dzīvās šūnas).

Figure 6. The number of cells on the membrane surface calculated by cytometer: a) unused membrane (1:100 dilution), b) used membrane from the module without photocatalysis (1:100 dilution), c) used membrane from the module with photocatalysis (1:100 dilution). Area A with an orange outline indicates the number of live cells in the sample, B - the number of dead cells. The number in the cytometric image means the number of cells in 200 μL of the experimental sample, so the calculated number of cells per 1 ml is indicated next to it (live cells were counted).

Modulī ar fotokatalīzi tika konstatēts mazāks šūnu skaits FS šķīdumā. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes FS šķīdumā pēc 1. plūsmas mērījumiem,

pirms biopiesārņojuma ir 17%. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes FS pēc biopiesārņojuma, pirms 2. plūsmas mērījumiem ir 99%. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes FS pēc 2. plūsmas mērījumiem, pēc biopiesārņojuma ir 20% (7.attēls).

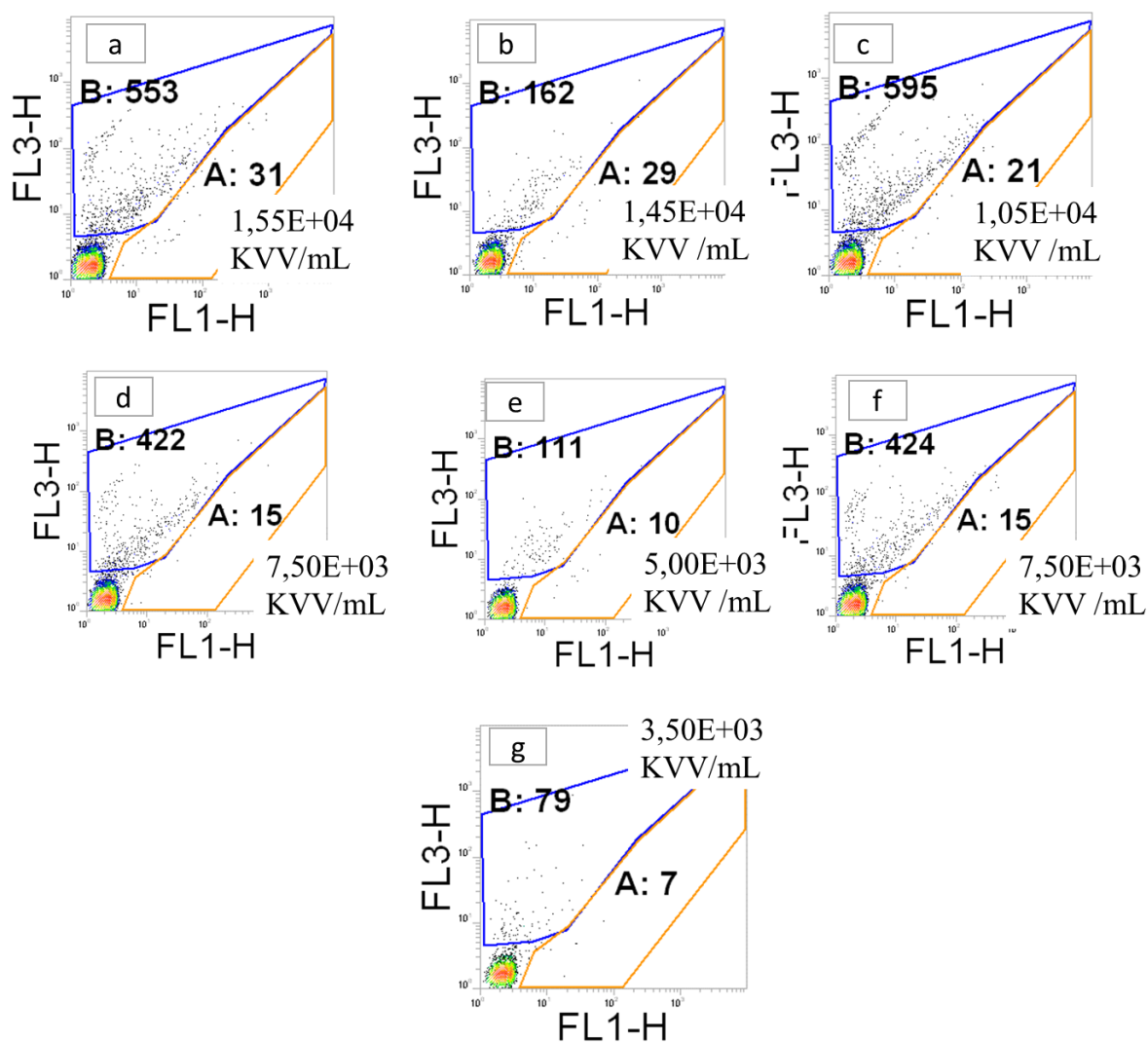


7.attēls. Ar citometru aprēķinātais šūnu skaits FS šķīdumā: a), b) un c) modulī bez fotokatalīzes, d), e), f) modulī ar fotokatalīzi, g) FS pirms eksperimenta; a) un d) FS pēc 1. plūsmas mērījumiem, pirms biopiesārņojuma, b) un e) FS pēc biopiesārņojuma, pirms 2. plūsmas mērījumiem, c) un f) FS pēc 2. plūsmas mērījumiem, pēc biopiesārņojuma. Visi paraugi tika atšķaidīti 1:100. A apgabals ar oranžu kontūru norāda dzīvo šūnu skaitu paraugā, B – mirušo šūnu skaitu. Skaitlis citometriskajā attēlā nozīmē šūnu skaitu 200 μ L eksperimentālā parauga, tāpēc blakus tiek norādīts aprēķinātais šūnu skaits uz 1 ml (tika aprēķinātas dzīvās šūnas).

Figure 7. Cell count in FS solution calculated by cytometer: a), b) and c) module without photocatalysis, d), e), f) module with photocatalysis, g) FS before the experiment; a) and d) FS after measurements of the 1st water flux, before biofouling, b) and e) FS after biofouling, before measurements of the 2nd water flux, c) and f) FS

after measurements of the 2nd water flux, after biofouling. All samples were diluted 1:100. Area A with an orange outline indicates the number of live cells in the sample, B - the number of dead cells. The number in the cytometric image means the number of cells in 200 μL of the experimental sample, so the calculated number of cells per 1 ml is indicated next to it (live cells were counted).

Modulī ar fotokatalīzi tika konstatēts mazāks šūnu skaits DS šķīdumā. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes DS šķīdumā pēc 1. plūsmas mērījumiem, pirms biopiesārņojuma ir 51%. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes FS pēc biopiesārņojuma, pirms 2. plūsmas mērījumiem ir 66%. Atšķirība dzīvās šūnās starp moduļiem ar un bez fotokatalīzes FS pēc 2. plūsmas mērījumiem, pēc biopiesārņojuma ir 29% (8.attēls).



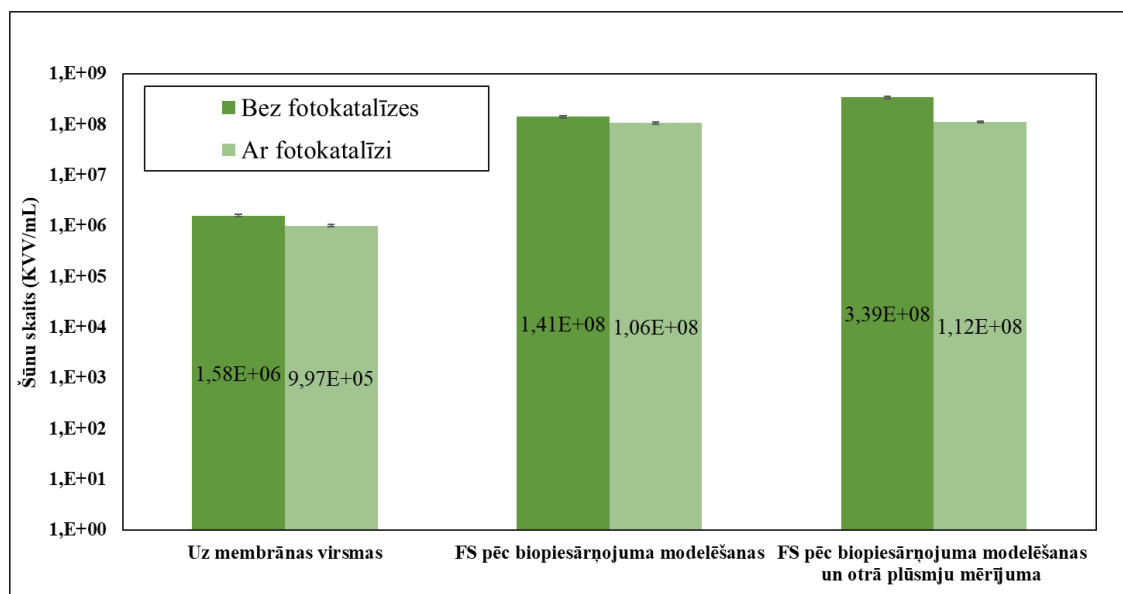
8.attēls. Ar citometru aprēķinātais šūnu skaits DS šķīdumā: a), b) un c) modulī bez fotokatalīzes, d), e), f) modulī ar fotokatalīzi, g) DS pirms eksperimenta; a) un d) DS

pēc 1. plūsmas mērījumiem, pirms biopiesārņojuma, b) un e) DS pēc biopiesārņojuma, pirms 2. plūsmas mērījumiem, c) un f) DS pēc 2. plūsmas mērījumiem, pēc biopiesārņojuma. Visi paraugi tika atšķaidīti 1:100. A apgabals ar oranžu kontūru norāda dzīvo šūnu skaitu paraugā, B – mirušo šūnu skaitu. Skaitlis citometriskajā attēlā nozīmē šūnu skaitu 200 μ L eksperimentālā parauga, tāpēc blakus tiek norādīts aprēķinātais šūnu skaits uz 1 ml (tika aprēķinātas dzīvās šūnas).

Figure 8. Cell count in DS solution calculated by cytometer: a), b) and c) module without photocatalysis, d), e), f) module with photocatalysis, g) DS before the experiment; a) and d) DS after measurements of the 1st water flux, before biofouling, b) and e) DS after biofouling, before measurements of the 2nd water flux, c) and f) DS after measurements of the 2nd water flux, after biofouling. All samples were diluted 1:100. Area A with an orange outline indicates the number of live cells in the sample, B - the number of dead cells. The number in the cytometric image means the number of cells in 200 μ L of the experimental sample, so the calculated number of cells per 1 ml is indicated next to it (live cells were counted).

3.5. ATP analīzes rezultāti

Aprēķinot mikroorganismu vidējo vērtību procentuālo atšķirību uz membrānas virsmas no trim eksperimenta atkārtojumiem, tika iegūts par 37% vairāk šūnu modulī bez fotokatalīzes, salīdzinot ar fotokatalīzei pakļauto membrānu. Tāpat modulī bez fotokatalīzes mikroorganismu bija par 25% vairāk FS šķīdumā uzreiz pēc biopiesārņojuma modelēšanas (pirms šķīdumu aizstāšanas ar jauniem ūdens un sāls plūsmu aprēķināšanai), un par 67% vairāk FS šķīdumā pēc ūdens un sāls plūsmu aprēķināšanas.



9.attēls. Šūnu skaits eksperimentālajos paraugos, pamatojoties uz ATP analīzi.

Figure 9. Cell counts in experimental samples based on ATP analysis.

Turklāt, pamatojoties uz statistiskā testa “t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances” rezultātiem, mikroorganismu skaita atšķirība uz membrānas virsmas moduļos nav statistiski nozīmīga (p-vērtība ir 0,301930216, lielāka par 0,05). Tāpat atšķirība nav būtiska starp moduļiem FS šķīdumā pēc biopiesārņojuma modelēšanas un otrā plūsmju mērījuma.

5. Diskusija

Spriežot pēc informācijas no literatūras apskata pētījumā tika izmantota mikro- vai ultrafiltrācijas membrāna ar poru izmēru $1 \pm 0,06 \mu\text{m}$, kas aptur baktēriju šūnas, bet var laist cauri nātrija hlorīda molekulas, kas varētu izskaidrot sāls plūsmas palielināšanos eksperimenta laikā abos moduļos (Obotey Ezugbe & Rathilal 2020; Fane et al. 2011).

Balstoties uz literatūras avotiem, biopiesārņojuma ietekmē laika gaitā membrānas porām vajadzēja aizsērēt un ūdens plūsmai eksperimenta beigās bija jāsamazinās. Ūdens plūsmas aprēķina dati un to statistiskā analīze parādīja, ka ūdens plūsma un sāls plūsma statistiski būtiski palielinājās pēc biopiesārņojuma modelēšanas abos moduļos. Iespējams, to var izskaidrot ar to, ka tik īsā laikā nav izveidojusies ārpusšūnu matrica baktēriju nodrošināšanai ar barības vielām, jo no literāriem avotiem zināms, ka tas prasa ilgāku laiku. Iespējams, ka membrānas filtrēšana kā ūdens attīrīšana nodrošināja biopiesārņojuma ierobežošanu. Iespējams arī, ka eksperimenta sākumā izmērītās ūdens plūsmas ir mazākas par plūsmām eksperimenta beigās eksperimentālās sistēmas stabilizācijas dēļ (piemēram, membrānas poras var atvērties vēlāk). Tomēr ūdens plūsma modulī ar fotokatalīzi palielinājās vairāk (17%) nekā modulī bez fotokatalīzes (3%), kas liecina par fotokatalīzes pozitīvu ietekmi uz bioloģisko piesārņojumu. Tomēr sāls plūsma ir lielāka arī modulī ar fotokatalīzi, kas var liecināt par membrānas deformāciju, ko izraisa ultravioletais starojums (Rengifo-Herrera & Pulgarin 2023).

Citometrijas rezultāti parādīja, ka baktēriju šūnas ir bojātas ar fotokatalizatora radītajiem radikāļiem. Modulī ar fotokatalīzi pakļautu membrānu tika konstatēts mazāk dzīvo šūnu nekā modulī bez fotokatalīzes attiecībā gan uz membrānas virsmu, gan uz eksperimentālajiem šķīdumiem. FS un DS tika konstatēts liels dzīvu šūnu daudzums, kas pieaug laika gaitā, kas pierada, ka attīstās bioloģiskais biopiesārņojums (Xie et al. 2015; Firouzjaei et al. 2019).

Ir grūti spriest par ATP analīzes rezultātiem, jo procentuālā starpība šūnu skaitā rada, ka fotokatalīze novērš baktēriju šūnu augšanu, tādējādi samazinot bioloģisko piesārņojumu, bet statistiskā analīze (t-test) rada, ka izmaiņas nav būtiskas – fotokatalīze būtiski neietekmē membrānas bioloģiskās aizsērēšanas mazināšanu.

Spriežot pēc iegūtiem datiem, nav nozīmīgu rezultātu, kas apliecinātu, ka fotokatalītisks paņēmieni, kas tika izmantoti šajā pētījumā, ir efektīva metode membrānu bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanā. Iespējams, jāveic izmaiņas eksperimentālās sistēmas dizainā, jāaprēķina precīzu attālumu starp membrānu un šķiedrām, jāmaina šķiedru skaits, jāveic eksperimentus ar citiem UV starojuma garuma viļņiem (redzamās gaismas vietā jāmeģina izmantot UV ar stiprāku iedarbību), jāveic eksperimentus ar citiem FS un DS. Lai iegūtu vairāk informācijas, ir nepieciešams veikt eksperimentus ar citiem kontroles eksperimentālajiem paraugiem (piemēram, ar optiskajām šķiedrām modulī, bet bez fotokatalīzes (bez gaismas un fotokatalizatora), kā arī bez gaismas, bet ar fotokatalizatoru, tad arī ar gaismu, bet bez fotokatalizatora). Ir iespējams arī atrast papildu metodes rezultātu iegūšanai (piemēram, mikroskopija) un atrast efektīvākas metodes iegūto rezultātu analīzei. Metožu komplekss tiek izmantots visaptverošam bioloģiskās aizsērēšanas raksturojumam FO sistēmās (Wang et al. 2018).

Secinājumi

- Mērķis ir daļēji sasniegts: balstoties uz ūdens plūsmas analīzēm un šūnu skaita analīzēm ar plūsmas citometrijas palīdzību, fotokatalīzi var piemērot ūdens attīrīšanas membrānu bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanai, izmantojot optiskās šķiedras ar UV-aktivētu TiO₂ pārklājumu. Uz membrānas virsmas tika konstatēts mazāks biopiesārņojums modulī ar fotokatalīzi, bet starpība nav būtiska.
- Balstoties uz ATP analīzes datiem izstrādātu tehnoloģiju pagaidām nevar pielietot plašākā mērogā – rezultāti neaplicina, ka fotokatalīze, izmantojot optiskās šķiedras ar UV-aktivētu TiO₂ pārklājumu, ir efektīvs paņēmiens ūdens attīrīšanas membrānu bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanai.
- Hipotēze neapstiprinājas: fotokatalīze, izmantojot optiskās šķiedras ar UV-aktivētu TiO₂ pārklājumu, nav acīmredzami efektīvs paņēmiens ūdens attīrīšanas membrānu bioloģiskās aizsērēšanas novēršanai un ierobežošanai. Statiskā metode (“t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances”) liecina, ka fotokatalīzei nav būtiskas ietekmes uz bioloģisko piesārņojumu.
- FS un DS eksperimentālajos šķīdumos tika atrasts liels šūnu skaits, kas laika gaitā palielinās – tas apstiprina bioloģiskās biopiesārņojuma attīstību.
- Lai iegūtu precizāku apliecinājumu, ka fotokatalīze ir efektīvs paņēmiens bioloģiskās aizsērēšanas ierobežošanā izvēlētajā sistēmā, ir jāveic izmaiņas eksperimentālās sistēmas dizainā, ir nepieciešams veikt virkni eksperimentu ar citiem kontroles paraugiem un pārbaudīt citu faktoru nozīmīgumu.

Pateicības

Izsaku savu pateicību visiem, kas sniedza man palīdzību: Basanti Ekka, Kishore Ragu, Tālis Juhna, Jēkabs Bumbieris, ŪPVBL kolēģi, Kristīne Kokina, Marta Zemīte, Linda Mežule, Mārtiņš Strods, Dizaina Fabrika (Gundārs Miezītis), Raivis Eglītis, Mairis Iesalnieks, Anastasija Metlova, Paula Luīze Biteniece, ITS-THIN projekta kolēģi, it īpaši Irena Petrinic, Ana Ambrož.

Izmantotā literatūra

Almoalimi, K. and Liu, Y.Q. 2022. "Fouling and cleaning of thin film composite forward osmosis membrane treating municipal wastewater for resource recovery," *Chemosphere*, 288.

Yoon, H., Baek, Y., Yu, J., & Yoon, J. 2013. Biofouling occurrence process and its control in the forward osmosis. *Desalination*, 325, 30–36.

Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Ferrari, F., Firpo, R., & Venzano, S. 2009. Membrane technologies for water treatment and agroindustrial sectors. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 882–888.

Wu, X. et al. 2022. "Biogenic silver nanoparticles-modified forward osmosis membranes with mitigated internal concentration polarization and enhanced antibacterial properties," *npj Clean Water*, 5(1).

Iesalnieks, Mairis, Raivis Eglītis, Tālis Juhna, Krišjānis Šmits, and Andris Šutka. 2022. "Photocatalytic Activity of TiO₂ Coatings Obtained at Room Temperature on a Polymethyl Methacrylate Substrate." *International Journal of Molecular Sciences* 23(21).

Kowalski, W. 2009. UVGI Disinfection Theory. *Ultraviolet Germicidal Irradiation Handbook*, 17–50.

Manickum, T. 2020. "Total Colony Counts (TCC) By Flow Cytometry (FCM) Should Replace the Heterotrophic Plate Count (HPC) Test for Bacteriological Enumeration of Water-Some Recent Developments in Flow Total Colony Counts (TCC) By Flow Cytometry (FCM) Should Replace the Heterotrophic Plate Count (HPC) Test for Bacteriological Enumeration of Water-Some Recent Developments in Flow Cytometry: A Review." *Hydrology Current Research*. 11:3.

Zajda, M. & Aleksander-Kwaterczak, U. 2019. Wastewater Treatment Methods for Effluents from the Confectionery Industry – an Overview. *Journal of Ecological Engineering*. 20.

Rho, H., Yu, P., Zhao, Z., Lee, C. S., Chon, K., Perreault, F., Alvarez, P. J. J., Amy, G., & Westerhoff, P. 2022. Inhibition of biofouling on reverse osmosis membrane surfaces by germicidal ultraviolet light side-emitting optical fibers. *Water research*, 224, 119094.

Wang, X., Zhao, Y., Yuan, B., Wang, Z., Li, X., & Ren, Y. 2016. Comparison of biofouling mechanisms between cellulose triacetate (CTA) and thin-film composite (TFC) polyamide forward osmosis membranes in osmotic membrane bioreactors. *Bioresource Technology*, 202, 50–58.

Li, S. et al. 2020. “UV-C irradiation for harmful algal blooms control: A literature review on effectiveness, mechanisms, influencing factors and facilities,” *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V.

Ahimou, F., Semmens, M. J., Haugstad, G., & Novak, P. J. 2007. Effect of Protein, Polysaccharide, and Oxygen Concentration Profiles on Biofilm Cohesiveness. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9), 2905–2910.

Huang, S.M. et al. 2020. “Photocatalytic inactivation of *Klebsiella pneumoniae* by visible-light-responsive N/C-doped and N-tourmaline/palladium-C-codoped TiO₂,” *Chemical Engineering Journal*, 379.

Valladares Linares, R., Bucs, S. S., Li, Z., AbuGhdeeb, M., Amy, G., & Vrouwenvelder, J. S. 2014. Impact of spacer thickness on biofouling in forward osmosis. *Water Research*, 57, 223–233.

Li, L., Shi, W., & Yu, S. (2019). Research on Forward Osmosis Membrane Technology Still Needs Improvement in Water Recovery and Wastewater Treatment. *Water*, 12(1), 107.

Firouzjaei, M. D., Seyedpour, S. F., Aktij, S. A., Giagnorio, M., Bazrafshan, N., Mollahosseini, A., ... Rahimpour, A. 2019. Recent advances in functionalized polymer membranes for biofouling control and mitigation in forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 117604.

Wang, Q. et al. 2018. "Uniqueness of biofouling in forward osmosis systems: Mechanisms and control," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(19–21), pp. 1031–1066.

Kim, Y., Kim, L. H., Vrouwenvelder, J. S., & Ghaffour, N. 2020. Effect of organic micropollutants on biofouling in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation. *Journal of Hazardous Materials*, 123386.

O'Neal Tugaoen, H. et al. 2018. "Compact light-emitting diode optical fiber immobilized TiO₂ reactor for photocatalytic water treatment," *Science of the Total Environment*, 613–614, pp. 1331–1338.

Huang, S.-M., Weng, C.-H., Tzeng, J.-H., Huang, Y.-Z., Anotai, J., Yen, L.-T., Lin, Y.-T. et al. 2019. Photocatalytic inactivation of *Klebsiella pneumoniae* by visible-light-responsive N/C-doped and N-Tourmaline/Palladium-C-codoped TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 122345.

Lee, S.Y. & Park, S.J. 2013. "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 1761–1769.

Biswas, A.K. and Tortajada, C. 2019. "Water quality management: a globally neglected issue," *International Journal of Water Resources Development*. Routledge, pp. 913–916.

Wang, J., & Liu, X. 2020. Forward osmosis technology for water treatment: Recent advances and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 124354.

Yemmireddy, V., Adhikari, A., Moreira, J. 2022. Effect of ultraviolet light treatment on microbiological safety and quality of fresh produce: An overview. *Frontiers in nutrition*, 9, 871243.

Ekka B, Dejus S, Juhna T. 2021. Case study on the dairy processing industries and their wastewater generation in Latvia. *J Dairy Res.* 88(4), 425-428.

Juhna T, Birzniece D, Larsson S, Zulenkovs D, Sharipo A, Azevedo NF, Ménard-Szczebara F, Castagnet S, Féliers C, Keevil CW. 2007. Detection of *Escherichia coli* in biofilms from pipe samples and coupons in drinking water distribution networks. *Appl Environ Microbiol.* 73(22), 7456-64.

Juhna T, Kļaviņš M. 2001. Water-quality changes in Latvia and Riga 1980-2000: possibilities and problems. *Ambio.* 30(4-5), 306-14.

Al-Abri, M., Al-Ghafri, B., Bora, T., Dobretsov, S., Dutta, J., Castelletto, S. Boretti, A. et al. 2019. Chlorination disadvantages and alternative routes for biofouling control in reverse osmosis desalination. *Npj Clean Water*, 2(1).

Bodzek, M., & Rajca, M. 2012. Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds / Fotokataliza w oczyszczaniu i dezynfekcji wody część I. podstawy teoretyczne. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 19(4), 489–512.

Kwan, S.E., Bar-Zeev, E. and Elimelech, M. (2015) “Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: Measurements and mechanisms,” *Journal of Membrane Science*, 493, pp. 703–708.

Xie, M., Bar-Zeev, E., Hashmi, S. M., Nghiem, L. D., & Elimelech, M. 2015. Role of Reverse Divalent Cation Diffusion in Forward Osmosis Biofouling. *Environmental Science & Technology*, 49(22), 13222–13229.

Bar-Zeev, E., Zodrow, K. R., Kwan, S. E., & Elimelech, M. (2014). The importance of microscopic characterization of membrane biofilms in an unconfined environment. *Desalination*, 348, 8–15.

Manualslib. Bez dat. Introduction - Sterlitech CF042A-FO Cell Assembly & Operation Manual. [Skatīts 29.05.24.]. Pieejams: <https://www.manualslib.com/manual/1588882/Sterlitech-Cf042a-Fo-Cell.html?page=3#manual>

Petricic, I., Bukšek, H., Galambos, I., Gerencsér-Berta, R., Sheldon, M.S., & Hélix-Nielsen, C. 2020. Removal of naproxen and diclofenac using an aquaporin hollow fibre forward osmosis module. *Desalination and Water Treatment*, 192, 415-423.

Wang, X. et al. 2016. “Comparison of biofouling mechanisms between cellulose triacetate (CTA) and thin-film composite (TFC) polyamide forward osmosis membranes in osmotic membrane bioreactors,” *Bioresource Technology*, 202, pp. 50–58.

Marconnet, C. et al. 2011. “Membrane biofouling control by UV irradiation,” *Desalination*, 276(1–3), pp. 75–81.

Perreault, F., Jaramillo, H., Xie, M., Ude, M., Nghiem, L. D., & Elimelech, M. (2016). Biofouling Mitigation in Forward Osmosis Using Graphene Oxide Functionalized Thin-Film Composite Membranes. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5840–5848.

Fane, A.G., Tang, C.Y. and Wang, R. (2011) 4.11 Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. Nanyang Technological University, Singapore. 301-335.

Lehtola, M.J. et al. (2004) “Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and Latvia,” *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 31(11), pp. 489–494.

Chun, Y., Mulcahy, D., Zou, L., & Kim, I. 2017. A Short Review of Membrane Fouling in Forward Osmosis Processes. *Membranes*, 7(2), 30.

Maddah, H., & Chogle, A. 2016. Biofouling in reverse osmosis: phenomena, monitoring, controlling and remediation. *Applied Water Science*, 7(6), 2637–2651.

Yousef, A., Barakat, N. A. M., Amna, T., Al-Deyab, S. S., Hassan, M. S., Abdel-hay, A., & Kim, H. Y. 2012. Inactivation of pathogenic *Klebsiella pneumoniae* by CuO/TiO₂ nanofibers: A multifunctional nanomaterial via one-step electrospinning. *Ceramics International*, 38(6), 4525–4532.

Mathew, Blessy. 2014. Water: its constituents and treatment methods. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 1(2):21-28.

Abou Saoud, W. et al. 2021. "Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO₂-based optical fibers at a pilot scale," *Chemical Engineering Journal*, 411.

Mishra, S. and Sundaram, B. (2023) "A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment," *Materials Today: Proceedings* [Preprint].

Zhang, Ying & Li, Xu & Wang, Zhi & Wang, Jixiao. 2022. A novel method of fabricating anti-biofouling nanofiltration membrane with almost no potential to induce antimicrobial resistance in bacteria. *Separation and Purification Technology*. 288. 120710.

Lanzarini-Lopes, M. et al. 2020. "Germicidal glowsticks: Side-emitting optical fibers inhibit *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* on surfaces," *Water Research*, 184.

AlSawaftah, N.; Abuwatfa, W.; Darwish, N.; Hussein, G. A. 2021. "Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation". *Water*, 13, 1327.

Rengifo-Herrera, J.A. & Pulgarin, C. 2023. "Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO₂, has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges," *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. 477:146875.

Korenak, J., Basu, S., Balakrishnan, M., Hélix-Nielsen, C., & Petrinic, I. 2017. Forward Osmosis in Wastewater Treatment Processes. *Acta Chimica Slovenica*, 64(1), 83-94.

Obotey Ezugbe, E., and Rathilal, S. 2020. "Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review" *Membranes* 10, no. 5: 89.

Sterlitech. Bez dat. CF042 Cell Assembly, Forward Osmosis, Acrylic (CF042A-FO).
[Skatīts 29.05.24.]. Pieejams: <https://www.sterlitech.com/forward-osmosis-fo-style-cell-acrylic.html>

Dokumentārā lapa

Maģistra darbs „Ūdens attīrīšanas membrānu fotokatalītiska bioloģiskās aizsērēšanās ierobežošana, izmantojot optiskās šķiedras ar uv-aktivētu TiO₂ pārklājumu” izstrādāts LU Bioloģijas fakultātē un RTU Ūdens Pētniecības un Vides Biotehnoloģiju Laboratorijā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un LUISā iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai un/vai e-studijās iesniegtai darba elektroniskai versijai.

Autore: Kristīne Bārtule /29.05.24./

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: PhD ķīm. Basanti Ekka

Recenzents: docents Oskars Purmalis

Darbs iesniegts LU Bioloģijas fakultātē 29.05.24.

Studiju metodiķe:

Darbs aizstāvēts Bioloģijas bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē
prot. Nr. , vērtējums

Komisijas sekretārs/e: