



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Techniczny
w Szczecinie



Szkoła
Doktorska



Wydział
Technologii i Inżynierii
Chemicznej

Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Rozprawa doktorska

Intensyfikacja fotokatalitycznego procesu dezynfekcji wody z zastosowaniem wirującego pola magnetycznego

mgr inż. Oliwia Paszkiewicz

Promotor: prof. dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Marian Kordas, prof. ZUT

Szczecin 2025

Podziękowania

Serdeczne podziękowania kieruję do prof. dr hab. inż. Agaty Markowskiej-Szczupak, za nieocenioną pomoc i wsparcie w trakcie opracowania niniejszej rozprawy doktorskiej. Dziękuję za cenne wskazówki, inspirujące dyskusje oraz życzliwość i cierpliwość, które towarzyszyły na każdym etapie pracy. Pani wiedza, doświadczenie oraz zaangażowanie stanowiły dla mnie nie tylko naukowe, ale także osobiste wsparcie w dążeniu do osiągnięcia zamierzonych celów.

Chciałabym także podziękować promotorowi pomocniczemu dr. hab. inż. Marianowi Kordasowi, prof. ZUT. Jestem wdzięczna za możliwość korzystania z cennych rad oraz za stworzenie warunków do przeprowadzenia badań laboratoryjnych, które były kluczowym elementem mojej pracy.

Pragnę serdecznie podziękować Pani dr inż. Ewie Kowalskiej, prof. UJ, za życzliwość i wsparcie okazane w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej. Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję za udostępnienie fotokatalizatorów plazmonowych, które odegrały istotną rolę w przeprowadzeniu badań stanowiących podstawę niniejszej pracy. Bez Pani pomocy i zaangażowania realizacja projektu w obecnym kształcie nie byłaby możliwa.

Z całego serca pragnę podziękować także mojej Rodzinie za nieustanne wsparcie, cierpliwość i zrozumienie podczas pracy nad rozprawą doktorską. Dziękuję za wiarę we mnie, motywację oraz ciepło, które zawsze pomagały mi pokonywać wszelkie trudności. Wasza miłość i bezwarunkowe wsparcie dawały mi siłę do dalszej pracy i pozwalały wierzyć, że warto dążyć do wyznaczonych celów.

Szczególne podziękowania kieruję także do serdecznych koleżanek: Joanny Honselmann gennant Humme, Kamili Dubrowskiej i Martyny Jurkiewicz za cierpliwość, wyrozumiałość oraz niezliczone chwile, w których dodawałyście mi otuchy.

Dziękuję również Marcinowi Kujbidzie za obecność, za wszystkie chwile, kiedy motywowałeś do działania. Twoje poczucie humoru sprawiało, że nawet najbardziej wymagające dni stawały się łatwiejsze.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy intensyfikacji fotokatalitycznego procesu dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu dostępnych komercyjnie lub modyfikowanych metalami (miedzią, platyną, srebrem i złotem) aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF). Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie w jaki sposób zastosowanie wirującego pola magnetycznego (RMF) może wpłynąć na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody. W badaniach wykorzystano modelowe szczepy bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* K12 (ATCC 25922) oraz Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461).

W części literaturowej skupiono się na przedstawieniu obecnego stanu wiedzy na temat wykorzystania procesu fotokatalizy i pól magnetycznych do dezynfekcji wody, mechanizmów fotokatalitycznej dezynfekcji wody, wpływem pól magnetycznych na mikroorganizmy oraz rozwiązaniami konstrukcyjnymi reaktorów stosowanych do procesów dezynfekcji.

W części doświadczalnej zawarto charakterystykę stosowanych fotokatalizatorów komercyjnych i modyfikowanych metalami, a także szczegółowy opis konstrukcji zaprojektowanego fotokatalitycznego reaktora hybrydowego, wyposażonego w generator RMF. Skuteczność prowadzonego procesu dezynfekcji wody określono metodą posiewów powierzchniowych. Wykorzystując analizę statystyczną ANOVA oraz metodę powierzchni odpowiedzi RSM określono wpływ parametrów procesu i optymalne warunki prowadzenia fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym w zależności od zastosowanego fotokatalizatora.

Ponadto w rozprawie zaproponowano mechanizm fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym (RMF). W tym celu dla wybranego fotokatalizatora przeprowadzono dodatkowe badania w tym: ilości generowanych rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$, aktywności katalazy oraz ustalenie stopnia uszkodzenia struktur komórkowych bakterii metodą cytometrii przepływowej i spektroskopii z użyciem błękitu metylenowego.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym wyposażonym w generator wirującego pola magnetycznego zależy od rodzaju fotokatalizatora oraz parametrów procesu (stężenie fotokatalizatora, częstotliwość pola i czas prowadzenia procesu). Dostępne fotokatalizatory komercyjne, aktywowane światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym charakteryzują się małą skutecznością dezynfekcyjną wobec Gram-ujemnych

bakterii *Escherichia coli* i Gram-dodatnich bakterii *Staphylococcus epidermidis*. Najwyższą skuteczność dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* uzyskano stosując fotokatalizator otrzymany w wyniku modyfikacji 5% miedzią (5.0CuHomoP25), który aktywowano światłem LED/Vis oraz RMF o częstotliwości 50 Hz.

Zaproponowany mechanizm śmierci bakterii polega na utracie integralności ścian komórkowych przez reaktywne formy tlenu (głównie $\bullet\text{OH}$) generowane w procesie fotokatalitycznym i wpływ cytozolu. Wirujące pole magnetyczne zwiększa szybkość ruchu jonów i przyspiesza zakłócenie homeostazy wewnątrz komórek.

Zbudowany hybrydowy reaktor fotokatalityczny, wyposażony w generator wirującego pola magnetycznego i źródła światła LED/Vis, stanowi innowacyjne rozwiązanie w dziedzinie oczyszczania wody z mikroorganizmów.

Abstract

This dissertation focuses on the intensification of the photocatalytic water disinfection process with commercially available titanium dioxide and titania modified with metals (copper, platinum, silver, and gold) activated under LED/Vis light and rotating magnetic field (RMF). The primary objective of the research was to investigate the impact of the rotating magnetic field (RMF) on the process of photocatalytic water disinfection. The model strains of Gram-negative bacteria *Escherichia coli* K12 (ATCC 25922) and Gram-positive *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461) were used.

The literature review section presents the current state of knowledge on the use of photocatalysis and magnetic fields for water disinfection, the mechanisms of photocatalytic water disinfection, the effects of magnetic fields on microorganisms, and the reactor design solutions for water treatment.

The characterization of commercial and metal-modified photocatalysts, was presented in experimental section. The detailed description of the designed hybrid photoreactor with the generator of RMF was depicted. Statistical analysis, including ANOVA and response surface methodology (RSM), was employed to determine the influence of process parameters and to identify the optimal conditions for photocatalytic water disinfection enhanced by the rotating magnetic field, depending on the applied photocatalyst.

Additionally, the mechanism for RMF-assisted photocatalytic water disinfection, was proposed. For this purpose additional study for selected photocatalyst were conducted. The amount of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) generated on the surface of the activated photocatalyst, the activity of catalase, and the assessment of bacterial cell structure damage was examined.

It was found that efficiency of photocatalytic disinfection process in hybrid reactor depends on type of photocatalyst and process parameters e.g. photocatalyst concentration, frequency of RMF and duration of the process. Commercially available photocatalyst activated under LED/Vis light and RMF had demonstrated low-level disinfection against *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermidis* bacteria in water. The highest disinfection efficiency was achieved using 5.0CuHomoP25 activated under LED/Vis and RMF of frequency 50 Hz.

The proposed mechanism of bacterial cell death during the RMF-assisted photocatalytic process begins with loss of cell wall integrity triggered by reactive oxygen species (mainly $\bullet\text{OH}$). The flowing of cytosol occurs and that causes a disruption of homeostasis. The rotating magnetic field increases the speed of this process and the movement of ions.

The new patented hybrid photocatalytic reactor, equipped with an rotating magnetic field generator and LED/Vis light sources, represents an innovative solution for water disinfection.

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	5
Spis treści	7
Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń	10
Część literaturowa.....	15
1. Wstęp	15
2. Dezynfekcja wody: wyzwania i nowe technologie	17
2.1. Podstawy teoretyczne procesu fotokatalizy	18
2.2. Mechanizm fotokatalitycznej dezaktywacji bakterii.....	24
2.3. Zastosowywanie światła słonecznego w procesach dezynfekcji wody	26
3. Czym jest pole elektromagnetyczne?	30
4. Wykorzystanie pól elektromagnetycznych w procesach uzdatniania wody i bioinżynierii 34	
4.1. Sposób oddziaływania pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy	35
5. Rozwiązania stosowane w reaktorach fotokatalitycznych i magnetycznych do oczyszczania wody.....	41
Część doświadczalna.....	48
6. Cel pracy i główne hipotezy badawcze.....	48
7. Materiały i metody.....	49
7.1. Charakterystyka stosowanych materiałów	49
7.1.1. Fotokatalizatory komercyjne	49
7.1.2. Fotokatalizatory modyfikowane metalami	51
7.2. Charakterystyka zastosowanych szczepów bakterii.....	54
7.2.1. Bakterie <i>Escherichia coli</i>	54
7.2.2. Bakterie <i>Staphylococcus epidermidis</i>	55
7.3. Badania mikrobiologiczne	56

7.3.1. Przygotowanie hodowli bakteryjnych.....	56
7.3.2. Testy mikrobiologiczne.....	57
7.4. Badania wpływu światła i wirującego pola magnetycznego na fotokatalityczną dezynfekcję wody	60
7.4.1. Konstrukcja hybrydowego reaktora, wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego (RMF) i źródło światła.....	60
7.5. Badanie mechanizmu fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym	66
7.5.1. Pomiar ilości rodników hydroksylowych metodą spektrofotometrii fluorescencyjnej	66
7.5.2. Badanie aktywności katalazy	66
7.5.3. Określenie żywotności komórek bakteryjnych metodą spektroskopową z błękitem metylenowym	67
7.5.4. Określenie przeżywalności bakterii metodą cytometrii przepływowej.....	69
8. Wyniki.....	71
8.1. Badania wstępne	71
8.1.1. Dobór parametrów prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody	71
8.2. Badania procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów komercyjnych.....	75
8.3. Badania procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów, uzyskanych przez domieszkowanie HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag, Au)	83
8.4. Optymalizacja procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów, uzyskanych przez domieszkowanie HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag, Au)	104
8.5. Badanie mechanizmu fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym	122
8.5.1. Potencjał tworzenia rodników •OH na powierzchni fotokatalizatora HomoP25 i fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au)	122

8.5.2.	Wpływ fotokatalizatora modyfikowanego miedzią 5.0Cu@HomoP25 na aktywność katalazy wytwarzanej przez bakterie <i>E. coli</i> i <i>S. epidermidis</i>	125
8.5.3.	Wpływu fotokatalizatora modyfikowanego miedzią 5.0Cu@HomoP25 na żywotność bakterii.....	126
8.5.4.	Określenie przeżywalności bakterii metodą cytometrii przepływowej.....	128
9.	Dyskusja.....	132
10.	Wnioski	150
11.	Bibliografia	151
	Spis rysunków.....	178
	Spis tabel	184
12.	Dorobek naukowy.....	186

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Symbol

3D	–	przestrzeń trójwymiarowa (ang. <i>three-dimensional space</i>)
A_{katalaza}	–	aktywność katalazy
B	–	gęstość strumienia magnetycznego
°C	–	stopnie Celsjusza
d	–	średnica
e^-	–	wybity elektron
E	–	wartość pola elektrycznego
E _g	–	przerwa energetyczna (ang. <i>energy gap</i>), pasmo wzbronione, przerwa zabroniona
€	–	euro
F	–	siła
F _v	–	statystyka F (ang. <i>F-value</i>), miara stosunku wariancji między grupami do wariancji wewnątrz grup w analizie wariancji (ANOVA).
f	–	częstotliwość pola elektromagnetycznego
g	–	współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, współczynnik Landego lub współczynniki żyromagnetyczny
Gs	–	gauss, jednostka indukcji magnetycznej
h^+	–	dziura elektronowa
$h\nu$	–	foton, kwant pola elektromagnetycznego
HO ₂ •	–	rodnik wodoronadtlenkowy
Hz	–	herc, jednostka częstotliwości
j.u.	–	jednostka umowna
K	–	stopnie Kelvina, jednostka temperatury
lm	–	lumen, jednostka miary strumienia świetlnego *
MXene	–	związki o formule $M_{n+1} X_n Ty$, gdzie M jest metalem przejściowym (najczęściej Ti, Zr, Hf, V lub Nb), X oznacza węgiel lub azot, T chalcogenków (O, S, Se, Te) i halogenków (F, Cl, Br, I)
N	–	liczba bakterii
P	–	żywotne komórki bakterii
R ²	–	współczynnik determinacji
RO•	–	rodnik alkoksylowy
LOO•	–	rodnik peroksyłowy
lm	–	lumen, jednostka miary strumienia świetlnego
O ₂ ^{-•}	–	anionorodnik ponadtlenkowy
•OH	–	rodnik hydroksylowy
p	–	ciśnienie
pH	–	wykładnik stężenia jonów wodorowych
p _v	–	prawdopodobieństwo testowe (ang. <i>p-value, probability value</i>)
T	–	tesla, jednostka indukcji magnetycznej w układzie
T	–	temperatura
t	–	czas
t ₀	–	czas zerowy, czas przed rozpoczęciem procesu

v	–	objętość
V	–	wolt, jednostka potencjału elektrycznego, napięcia elektrycznego i siły elektromotorycznej
W	–	wat, jednostka mocy lub strumienia energii
q	–	ładunek cząstki

Litery greckie

α	–	poziom istotności
γ	–	promieniowanie gamma
π	–	liczba Pi
λ	–	długość fali
σ_m	–	powierzchnia właściwa (ang. <i>specific surface area</i>)
Φ	–	średnica

Akronimy/zwroty obcojęzyczne

AC	–	prąd przemienny (ang. <i>alternating current</i>)
<i>adeF</i>	–	gen białko fuzyjne wielolekowego kompleksu AdeFGH (ang. <i>membrane fusion protein of the multidrug efflux complex AdeFGH</i>)
AM	–	fale radiowe krótkie
ANOVA	–	analiza wariancji (ang. <i>analysis of variance</i>) –
AOPs	–	zaawansowane procesy utleniania (ang. <i>advanced oxidation processes</i>)
AOTs	–	zaawansowane technologie utleniania (ang. <i>advanced oxidation technologies</i>)
ARGs	–	geny oporności na antybiotyki (ang. <i>antibiotic resistance genes</i>)
ATCC	–	amerykańska kolekcja kultur (ang. <i>American Type Culture Collection</i>)
ATP	–	adenozyno-5'-trifosforan
BET	–	metoda określania powierzchni właściwej ciał stałych za pomocą analizy izoterm adsorpcji Brunauer, Emmet i Teller
BHI	–	wyciąg mózgowo-sercowy (ang. <i>brain heart infusion</i>)
CAT	–	katalaza (ang. <i>catalase</i>)
CB	–	pasmo przewodnictwa (ang. <i>conduction band</i>)
CCD	–	centralny kompozycyjny układ eksperymentalny (ang. <i>Central Composite Design</i>)
CFU	–	jednostka tworząca kolonię (ang. <i>colony forming unit</i>)
CNS	–	gronkowce koagulazo-ujemny (ang. <i>coagulase-negative Staphylococci</i>)
CPS	–	gronkowiec koagulazo-dodatni (ang. <i>coagulase positive Staphylococci</i>)
CoA	–	koenzym A
DBPs	–	uboczne produkty dezynfekcji (ang. <i>disinfection by-products</i>)
DC	–	prąd stały (ang. <i>direct current</i>)
DNA	–	kwas deoksyrybonukleinowy (ang. <i>deoxyribonucleic acid</i>)
EB	–	bulion wzbogacony (ang. <i>Enrichment Broth</i>)
E.C.	–	numer przypisany każdemu enzymowi (<i>Enzyme Catalogue</i>) według zasad klasyfikacji opracowanej w 1984 r. przez Komitet Nazewnictwa Międzynarodowej Unii Biochemii i Biologii Molekularnej
ELF-EMF	–	pole o bardzo niskich częstotliwościach (ang. <i>extremely low-frequency electromagnetic field</i>)
EPA	–	Agencja Ochrony Środowiska (ang. <i>The Environmental Protection Agency</i>)
FC	–	cytometria przepływowa (ang. <i>flow cytometry</i>)

FITC	–	izotiocyanan fluoresceiny(ang. <i>fluorescein isothiocyanate</i>) pochodna fluoresceiny szeroko stosowana jak fluorochrom w cytometrii przepływowej
FL	–	kanały cytometrii przepływowej (ang. <i>flow cytometry channels</i>)
FM	–	fale radiowe, które nadają dźwięk w paśmie częstotliwości 87,5 – 108 MHz
<i>Fur</i>	–	regulator wychwyty żelaza (ang. <i>the Ferric Uptake Regulator</i>)
GLA	–	– kwas gamma-linolenowy
HAA	–	kwasy haloctowe (ang. <i>haloacetic acids</i>)
HEMF	–	pol elektromagnetyczne o wysokiej częstotliwości (ang. <i>high-frequency electromagnetic field</i>)
2-HTA		kwas hydroksytereftalowy (ang. <i>2-hydroxyterephthalic acid</i>)
IOR	–	współczynnik załamania światła (ang. <i>Index of Refraction</i>)
IP	–	parametr charakteryzujący obudowę urządzenia elektrycznego, informujący o poziomie zabezpieczenia użytkownika przed dostępem do niebezpiecznych części oraz samego urządzenia przed penetracją czynników zewnętrznych (ang. <i>ingress protection</i>)
IR	–	promieniowanie podczerwone (ang. <i>infrared</i>)
JTK	–	jednostki tworzące kolonie
LED	–	dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>light emitting diod</i>)
LFMF	–	pole magnetyczne o niskiej częstości (ang. <i>low-frequency magnetic field</i>)
LPS	–	lipopolisacharyd (ang. <i>lipopolysaccharide</i>)
LSPR	–	zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych (ang. <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
MB	–	błękit metylenowy (ang. <i>methylene blue</i>)
MCNTs	–	magnetyczne nanorurki węglowe (ang. <i>magnetic carbon nanotubes</i>)
MDA	–	dialdehyd malonowy(ang. <i>malondialdehyde</i>)
MDR	–	wielolekooporne (ang. <i>multi drug resistant</i>) np. bakterie
MF	–	mikrofiltracja, jedna z metod membranowego uzdatniania wody (ang. <i>microfiltration</i>)
MIR	–	średnia podczerwień (ang. <i>mid infrared</i>)
MTW	–	magnetyczne uzdatnianie wody (ang. <i>magnetic water treatment</i>)
NF	–	nanofiltracja, jedna z metod membranowego uzdatniania wody (ang. <i>nanofiltration</i>)
NIR	–	bliska podczerwień (ang. <i>near infrared</i>)
NPs	–	nanocząstki (ang. <i>nanoparticles</i>)
NS	–	nieistotne statystycznie
O157:H7	–	Szczep <i>Escherichia coli</i> wytwarzający egzotoksynę
OCT	–	dichlorowodorek oktenidyny
OD	–	pomiar gęstości optycznej (ang. <i>optical density</i>)
OMF	–	oscylacyjne pole magnetyczne (ang. <i>oscillating magnetic field</i>)
OPM	–	oscylacyjne pole magnetyczne
P25	–	ditlenek tytanu produkowany przez niemiecką firmę Evonik i japońską Nippon Aerosil
PBS	–	sól fizjologiczna buforowana fosforanami (ang. <i>phosphate buffered saline</i>)
PCA	–	standardowy agar do liczenia bakterii (ang. <i>platecount agar</i>)
PE	–	polietylen (ang. <i>polyethylene</i>)
PEF	–	impulsowe pole elektryczne (ang. <i>pulsed electric field</i>)
PEM	–	pole elektromagnetyczne

PerCP	–	emitujące czerwone światło białko fluorescencyjne wyizolowane z alg, stosowane jak fluorochrom w cytometrii przepływowej (ang. <i>peridinin-chlorophyll-protein</i>)
PET	–	politereftalan etylenu (ang. <i>polyethylene terephthalate</i>)
PI	–	jodek propidyny (ang. <i>propidium iodide</i>)
PMA	–	monoazydek propidyny (ang. <i>propidium monoazide</i>)
PMMA	–	polimetakrylan metylu (ang. <i>polymethyl methacrylate</i>)
PMF	–	pulsacyjne pole magnetyczne (ang. <i>pulsating magnetic field</i>)
PMRs	–	fotokatalityczne reaktory membranowe (ang. <i>Photocatalytic Membrane Reactors</i>)
PP	–	polipropylen (ang. <i>polypropylene</i>)
PRET	–	transfer energii rezonansu plazmonowego (ang. <i>Plasmon Resonance Energy Transfer</i>)
PVC	–	polichlorek winylu (ang. <i>polyvinylchloride</i>)
PTR	–	paraboliczny reaktor rynnowy (ang. <i>parabolic trough reactor</i>)
qPCR	–	ilościowa reakcja polimerazy (ang. <i>quantitative Polymerase Chain Reaction</i>)
RFT	–	reaktywne formy tlenu
RhB	–	rodamina B (ang. <i>rhodamine B</i>)
RPM	–	obroty na minutę obr. /min, (ang. <i>revolutions per minute</i>)
RMF	–	wirujące pole magnetyczne (ang. <i>rotating magnetic field</i>)
RNA	–	kwas rybonukleinowy (ang. <i>ribonucleic acid</i>)
RO	–	odwrócona osmoza, proces wymuszonej dyfuzji (ang. <i>reverse osmosis</i>)
ROS	–	reaktywne formy tlenu (ang. <i>reactive oxygen species</i>)
RPM	–	jednostka miary częstotliwości obrotu, obroty na minutę (ang. <i>revolutions per minute</i>)
RSM	–	metodologia powierzchni odpowiedzi (ang. <i>The Response Surface Methodology</i>)
SEM	–	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Elektron Microscopy</i>)
SMF	–	statyczne pole magnetyczne (ang. <i>static magnetic fields</i>)
SODIS	–	metoda solarnej dezynfekcji wody (ang. <i>solar water disinfection process</i>)
<i>sul2</i>	–	gen kodujący oporną na sulfonamidy syntazę dihydropteroesanu bakterii Gram-ujemnych (ang. <i>sulfonamide resistant dihydropteroate synthase</i>)
SPR	–	rezonans plazmonu powierzchniowego (ang. <i>Surface Plasmon Resonance</i>).
SRB	–	bakterie redukujące siarczany (ang. <i>sulphate-reducing bacteria</i>)
SS304	–	austenityczną stal, zawierająca co najmniej 18% chromu i 8% niklu
STEC	–	enterotokrwotoczne szczepy <i>E. coli</i> (ang. <i>enterohaemorrhagic E. coli</i> , <i>Shiga toxin-producing E. coli</i>)
SYTO9	–	barwnik zielonej fluorescencji (ang. <i>Green Fluorescent Nucleic Acid Stains</i>)
TA	–	kwas tereftalowy (ang. <i>terephthalic acid</i>)
TEM	–	transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
THM	–	trihalometany (ang. <i>trihalomethanes</i>)
TiO ₂	–	ditlenek tytanu, tlenek tytanu(IV)
TTIP	–	tetra-izopropoksyd tytanu (ang. <i>tetra-iso-propoxide</i>)
UF	–	ultrafiltracja, jedna z metod membranowych uzdatniania wody (ang. <i>ultrafiltration</i>)
UJ	–	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

UNICEF	–	Fundusz Narodów Zjednoczonych na Rzecz Dzieci (ang. <i>United Nations International Children's Emergency Fund</i>)
USA	–	Stany Zjednoczone Ameryki (ang. <i>United States of America</i>)
USD	–	dolar amerykański (ang. <i>United States Dollar</i>)
UV	–	promieniowanie ultrafioletowe (ang. <i>ultraviolet</i>)
UVA	–	promieniowanie o długość fali od 315 do 400 nm
UVB	–	promieniowanie o długość fali od 280 do 315 nm
UVC	–	promieniowanie o długość fali od 100 do 280 nm
VB	–	pasmo walencyjne (ang. <i>valance band</i>)
VBNC	–	żywe lecz niehodowalne mikroorganizmy (ang. <i>viable but nonculturable</i>)
Vis	–	promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym (ang. <i>visible light</i>)
WHO	–	Światowa Organizacja Zdrowia (ang. <i>World Health Organization</i>)
WPM	–	wirujące pole magnetyczne
XPS	–	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	–	dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i>)
ZUT	–	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Część literaturowa

*„Wodo, nie masz ani smaku, ani koloru, ani zapachu, nie można ciebie opisać, pije się ciebie,
nie znając ciebie. Nie jesteś niezbędną do życia: jesteś samym życiem”*

Antoine Saint-Exupery

1. Wstęp

Woda jest jednym z najważniejszych i najpowszechniejszych związków chemicznych istniejących na Ziemi i pokrywa około 71% jej powierzchni. Dominuje w składzie chemicznym wszystkich organizmów i jest niezbędna do przeprowadzenia każdego procesu życiowego. Woda jest zasobem zapewniającym prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów i czynnikiem ograniczającym rozwój gospodarczy. Tylko 1 % wody na Ziemi nadaje się do wykorzystania przez ludzi. Z tego powodu niedobór wody staje się problemem globalnym, którego ważność rośnie z roku na rok wraz z nasileniem się zmian klimatycznych i wzrostem liczby ludności. Zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) ponad 2 miliardy ludzi żyje w krajach dotkniętych ograniczonym dostępem do wody pitnej [1]. Z tego powodu opracowanie metod recyklingu wody słodkiej stało się największym wyzwaniem dla naukowców na całym świecie. Wykorzystanie wody recyklingowej jest możliwe, o ile spełnia ona normy wody pitnej, w szczególności pod względem mikrobiologicznym. Obecnie stosowane metody oczyszczania i uzdatniania wody umożliwiają usunięcie mikroorganizmów, ale wykorzystywane do tego związki chemiczne prowadzą do powstania szkodliwych produktów ubocznych dezynfekcji DBPs (ang. *disinfection by-products*).

Fotokataliza z zastosowaniem tlenku tytanu(IV) jest obiecującym rozwiązaniem o wciąż niewykorzystanym potencjale w zastosowaniach związanych z dezynfekcją wody. Do zainicjowania procesu fotokatalitycznego niezbędne jest promieniowanie elektromagnetyczne oraz fotokatalizator, który pod jego wpływem zostaje wzbudzony [2]. Powstające w wyniku reakcji fotokatalitycznej reaktywne formy tlenu prowadzą do rozkładu związków organicznych do ditlenku węgla i wody. Wyniki licznych badań naukowych wykazały, że proces fotokatalizy, prowadzony w świetle UV, widzialnym lub podczerwieni może być skuteczną metodą unieszkodliwiania mikroorganizmów obecnych w wodzie [3 – 15]. Podobne wykorzystanie znalazły metody magnetycznego uzdatniania wody [16]. Należą one do prostych metod fizycznych stosowanych zarówno w systemach wody słodkiej, jak i morskiej. Pod wpływem działania pola magnetycznego w cząsteczce wody następuje zmiana ładunków powierzchniowych, co skutkuje przyspieszeniem koagulacji i strącania

obecnych w wodzie zanieczyszczeń. Ponadto pole magnetyczne może zapobiegać osadzaniu kamienia na powierzchni aparatury.

Przeprowadzona analiza dostępnej literatury wskazuje, że połączenie metod fotokatalitycznej i magnetycznej dezynfekcji wody nie było dotychczas przedmiotem badań. Dało to asumpt do podjęcia tej tematyki badawczej.

2. Dezynfekcja wody: wyzwania i nowe technologie

Dezynfekcję wody definiuje się jako proces eliminacji form wegetatywnych drobnoustrojów (formy przetrwalne nadal mogą się w niej znajdować), oraz zapobieganie ich wtórnemu rozwojowi i namnażaniu. Metody dezynfekcji należą do końcowych procesów uzdatniania wody, polegających na doprowadzeniu zanieczyszczonej wody do stanu czystości wymaganego dla danego zastosowania np. jako wody pitnej. Obecnie dostępne metody oczyszczania wody pozwalają zmniejszyć liczbę mikroorganizmów o co najmniej $10^3 \log \text{CFU}^1$ [17].

Niektóre procesy stosowane w uzdatnianiu wód powierzchniowych np. koagulacja pozwalają jedynie na zagęszczenie lub tylko częściowe usunięcie (łącznie z koloidami) mikroorganizmów i mikrozanieczyszczeń o średnicy od 10^{-7} do 10^{-5} cm [18]. Z kolei fizyczne metody oczyszczania wody takie jak ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF), mikrofiltracja (MF) i odwrócona osmoza (RO), pomimo iż gwarantują 99,9% skuteczność separacji bakterii, wirusów, pierwotniaków wiążą się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi [19]. Z podobnego powodu niemożliwe staje się powszechne zastosowanie dezynfekcji światłem ultrafioletowym o długości fali λ od 230 do 275 nm [20]. Metody chemiczne powszechnie stosowane do dezynfekcji wody należą do najtańszych i najłatwiejszych metod usunięcia mikroorganizmów. Nie są jednak one pozbawione wad. W czasie dezynfekcji związkami chloru powstaje blisko 600 różnych związków, określanych wspólnym mianem DBPs (ang. *disinfection by-products*) takich jak chlorofenole, aldehydy, trihalometany (THM) i kwasy halooctowe (HAA) [21]. DBPs powstające w wyniku chlorowania są związkami toksycznymi (przede wszystkim genotoksycznymi) i mutagennymi, powodującymi wzrost zapadalności i umieralności na choroby nowotworowe. Z kolei stosowanie ozonu obarczone jest mankamentami związanymi z jego trwałością i niestabilnością oraz dużymi kosztami wytwarzania [22 – 23].

Konwencjonalne techniki uzdatniania wody nie odpowiadają rosnącemu światowemu zapotrzebowaniu na czystą wodę, stąd powstała koncepcja Zaawansowanych Procesów Utleniania AOPs (ang. *Advanced Oxidation Process*) lub technologii zaawansowanego utleniania AOTs (ang. *Advanced Oxidation Technologies*). Opierają się one na wytwarzaniu *in situ* wysoce reaktywnych form tlenu ROS^2 (ang. *Reactive Oxygen Species*),

w języku polskim JKT –jednostki tworzące kolonie skrót polski, ze względu na powszechne użycie w literaturze przedmiotu skrótu angielskiego, w rozprawie będzie używany akronim angielski

² skrót polski RFT, ze względu na powszechne użycie w literaturze przedmiotu skrótu angielskiego ROS, w rozprawie będzie używany akronim angielski

do których należą anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\bullet -}$, rodnik hydroksylowy $\bullet OH$, nadtlenuk wodoru H_2O_2 , tlen singletowy 1O_2 , ozon O_3 , rodnik alkoksylowy $RO\bullet$.

Wysoka reaktywność ROS względem zanieczyszczeń organicznych i mikroorganizmów w wodzie, prowadzi do ich pełnej mineralizacji do ditlenku węgla i wody. Uważa się, że technologie AOTs nie zastąpią konwencjonalnych systemów uzdatniania wody, ale stanowią obiecujące, ekologiczne i wysoce innowacyjne uzupełnienie istniejących metod redukcji zanieczyszczeń w miejscu ich powstania [24 – 26]. Dla przykładu zastosowanie ozonu (O_3) rzadko prowadzi do całkowitej mineralizacji substancji organicznych i obarczone jest mankamentami związanymi z małą trwałością i niestabilnością ozonu oraz dużymi kosztami jego wytwarzania [27].

Do procesów AOPs zalicza się również fotokatalizę [3, 28 – 31], która polega na przyspieszeniu szybkości reakcji chemicznej przez fotokatalizator, aktywowany kwantami promieniowania (tzw. fotonami) o odpowiedniej długości fali. Po reakcji fotokatalitycznej następuje odzysk fotokatalizatora [31]. Fotokataliza może przebiegać w dwóch układach: homogenicznym, gdy fotokatalizator znajduje się w tej samej fazie, co reagenty, oraz heterogenicznym (fotokatalizator i reagenty znajdują się w różnych fazach) [2, 32].

Do głównych zalet fotokatalizy należy zaliczyć: wysoką wydajność, możliwość prowadzenia procesu pod ciśnieniem normalnym i w temperaturze otoczenia oraz brak konieczności stosowania szkodliwych czynników chemicznych [29, 30, 32].

2.1. Podstawy teoretyczne procesu fotokatalizy

Fotokataliza opiera się na szeregu procesów oksydacyjno-redukcyjnych zachodzących na powierzchni fotokatalizatora aktywowanego światłem o określonej długości fali, właściwej dla danego fotokatalizatora [33 – 35]. Jako fotokatalizatory wykorzystywane są półprzewodniki, które charakteryzują się wąską przerwą energetyczną ($E_g \leq 2,1$ eV) między pasmem walencyjnym (VB) i pasmem przewodnictwa (CB). Warunek ten spełniają takie fotokatalizatory jak: TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , CuS/ZnS , Bi_2S_3 [36].

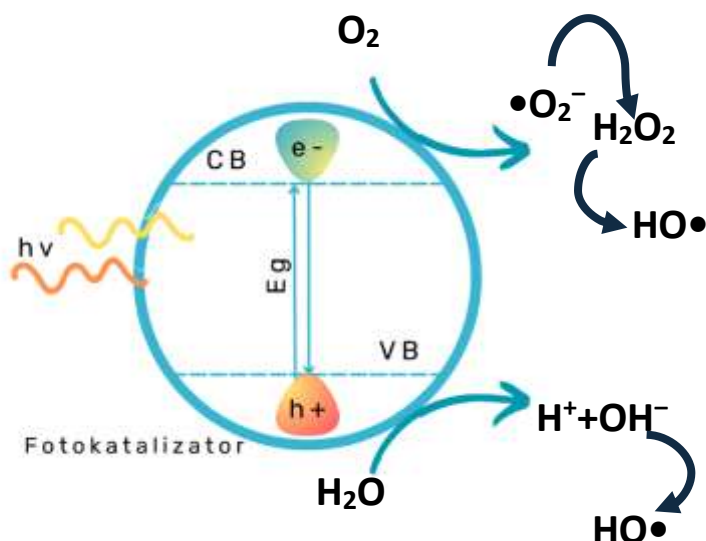
Od ponad pięciu dziesięcioleci najczęściej stosowanym w procesach fotokatalizy heterogenicznej półprzewodnikiem jest tlenek tytanu(IV). Charakteryzuje się on dużą aktywnością fotokatalityczną, stabilnością chemiczną, odpornością na korozję, łatwością modyfikacji, stosunkowo niską ceną i dostępnością (liczni producenci na całym świecie) [32, 35, 37–41]. Ditlenek tytanu (TiO_2) występuje w postaci dwóch odmian polimorficznych o tetragonalnej strukturze kryształów (anataz i rutil) oraz rombowej (brukit).

W przeciwieństwie do anatazu i rutylu, wiedza na temat właściwości i fotoaktywności brukitu jest niewielka, co wynika z trudności związanych z jego syntezą [42 – 44].

Ditlenek tytanu jest półprzewodnikiem typu n, inaczej nazywanym negatywnym lub nadmiarowym. Oznacza to, że liczba elektronów znajdujących się w jego paśmie przewodnictwa (CB) jest większa niż liczba dziur w paśmie walencyjnym (VB). W przypadku tlenku tytanu(IV) pasmo VB zbudowane jest z zhybrydizowanych orbitali tlenu (2p) i tytanu (3d), natomiast pasmo CB to głównie orbitale 3d tytanu, z niewielkim udziałem orbitali tlenu (2p) [32, 39].

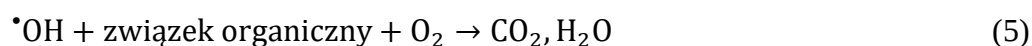
Odmiany polimorficzne ditlenku tytanu różnią się między sobą szerokością przerwy wzbronionej (E_g). Determinuje to ich właściwości jako fotokatalizatorów, a także wpływa na inne właściwości np. przewodnictwo cieplne i elektryczne. Szerokość pasma wzbronionego dla anatazu, rutylu i brukitu wynosi odpowiednio: 3,23 eV, 3,02 eV i 2,96 eV [32, 33].

Aktywacja fotokatalizatora kwantami promieniowania elektromagnetycznego ($h\nu$) o odpowiedniej energii powoduje przemieszczenie się elektronów z powłoki walencyjnej do pasma przewodnictwa. Jeśli foton posiada energię równą lub większą od energii pasma wzbronionego (E_g) wywołuje to powstanie dodatnio naładowanej dziury (h^+) w paśmie walencyjnym i elektronu (e^-) w paśmie przewodnictwa. Na powierzchni półprzewodnika wzbudzone elektrony migrują w obrębie kryształu półprzewodnika i powodują redukcję grupy akceptorowej natomiast pozytywnie naładowane dziury elektronowe są odpowiedzialne za proces utleniania grupy donorowej. Wygenerowane nośniki ładunków ($e^- - h^+$) mogą również ulegać rekombinacji powierzchniowej lub cieplnej. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż powoduje obniżenie transferu ładunków zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika do utlenianych zanieczyszczeń. Z tego względu, poszukuje się nowych sposobów modyfikacji fotokatalizatorów oraz kontroli ich morfologii [28, 32]. Minimalna energia aktywacji jaką należy dostarczyć w postaci fotonu odpowiada promieniowaniu o długości fali $\lambda = 385$ nm dla anatazu, $\lambda = 415$ nm dla rutylu oraz $\lambda = 418$ dla brukitu [44]. Łączenie się elektronów i dziur elektronowych to proces inicjujący powstawanie reaktywnych form tlenu (ROS). Jeżeli na powierzchni fotokatalizatora zaadsorbowane są cząsteczki wody lub grupy hydroksylowe to generowane są rodniki hydroksylowe $\bullet OH$ o wysokim potencjale utleniającym. Elektrony pochodzące z pasma przewodnictwa mogą spowodować redukcję cząsteczki O_2 , co spowoduje powstanie anionorodników ponadtlenkowych ($O_2^{\bullet -}$). Rodniki te mogą następnie reagować w roztworze, tworząc kolejne rodniki: rodniki wodoronadtlenkowe ($HO_2^{\bullet}$), a następnie nadttlenkowe (H_2O_2) [32]. Mechanizm reakcji fotokatalitycznej został przedstawiony na Rys. 1.



Rys. 1. Mechanizm procesu fotokatalitycznego [2].

Reakcje utleniania–redukcji przebiegające w trakcie procesu fotokatalizy można przedstawić następująco [3]:



Morfologia i struktura krystaliczna TiO_2 zasadniczo determinują jego aktywność fotokatalityczną. Anataz jest powszechnie uznawany za najbardziej aktywny fotokatalitycznie. Wynika to z korzystnej szerokości pasma wzbronionego, większej stabilności kinetycznej i lepszej separacji nośników ładunku i na jego powierzchni [28, 40, 45]. Istotnymi czynnikami aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu są wielkość krystalitów i ich powierzchnia właściwa σ_m . Większość prac dotyczy zmniejszenia rozmiarów krystalitów (5 – 10 nm), co znacząco zwiększa powierzchnię i liczbę miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora [47 – 49]. Kształt krystalitów TiO_2 jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na aktywność fotokatalityczną.

Otrzymanie nanocząstek TiO_2 o morfologii kuli, prętów, igieł, drutów, sześciątów, ośmiościanów, nanorurek i innych jest możliwe dzięki zastosowaniu różnych metod syntezy (np. hydrotermalnych, redukcji, zol-żel) oraz różnych prekursorów np. tetra-izopropoksydu tytanu (TTIP), tert-butanolanu tytanu(IV) tetrachloreku tytanu TiCl_4 i innych [50]. Jednym z głównych celów zwiększenia aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu jest otrzymanie fotokatalizatorów tzw. drugiej generacji, które można aktywować przy użyciu światła widzialnego (Vis) lub słonecznego. W tym celu prowadzi się: a) domieszkowania jonami metali przejściowych i szlachetnych (np. Co, Cr, Fe, Mo, V, W, Y, Ni, Pt, Au, Ag, Rh, Pd); b) domieszkowania niemetalami (C, N, S, P); c) funkcjonalizację powierzchni anionami fluoru, siarki oraz politlenkami metali (np. ZnO , WO_3 , SiO_2 , CrO_3); d) sensybilizację barwnikami; e) sensybilizację kompleksami metali; f) sprzęganie z innymi półprzewodnikami o niższej przerwie wzbronionej; g) modyfikację nanocząstkami metali szlachetnych prowadzącą do wzbudzenia plazmonu powierzchniowego SPR [28, 36, 40, 41, 51 – 58]. Wymienione powyżej modyfikacje prowadzą do powstania nowych stanów energetycznych pomiędzy pasmem przewodnictwa oraz pasmem walencyjnym (np. domieszkowanie jonami metali przejściowych), zwiększa się ilość wakancji tlenowych, zarówno na powierzchni, jak i w strukturze półprzewodnika (np. domieszkowanie niemetalami), dostarczane są dodatkowe elektrony do pasma przewodnictwa co przyspiesza proces tworzenia par elektrono-dziurowych (np. sensybilizacja barwnikami), zwiększa się separacja ładunków (sensybilizacja kompleksami metali oraz wzbudzenie plazmonu powierzchniowego), następuje międzycząsteczkowy transfer elektronów do pasma przewodnictwa (np. sprzęgania z innymi półprzewodnikami o niższej przerwie wzbronionej), następuje zmiana transferu ładunku na powierzchni kontaktu ditlenek tytanu-woda (np. funkcjonalizacji powierzchni anionami fluoru, siarki oraz politlenków metali) [50, 51].

Zarówno modyfikacje ditlenku tytanu, jak i różne rodzaje światła użyte do jego aktywacji, wpływają na efektywność usuwania zanieczyszczeń i mikroorganizmów z wody. W tabeli 1 zestawiono przykładowe prace, opublikowane w ostatnich 5 latach, prezentujące wpływ zastosowania różnych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 na skuteczność usuwania mikroorganizmów z wody.

Tabela 1. Przykładowe zastosowanie modyfikowanych fotokatalizatorów na bazie TiO₂, aktywowanych różnymi rodzajami światła do usuwania mikroorganizmów z wody.

L. p.	Gatunek mikroorganizmu	Fotokatalizator	Rodzaj promieniowania	Efektywność usuwania mikroorganizmów		Literatura
				Redukcja liczby bakterii [%]	Czas [min]	
1.	<i>Escherichia coli</i>	Nanokompozyt chitozanu i TiO ₂ modyfikowanego węglem i azotem	światło widzialne ($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$)	93%	120	[59]
2.	<i>Escherichia coli</i>	TiO ₂ modyfikowany g-C ₃ N ₄ na nośniku celulozowym	światło widzialne ($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$)	98%	120	[60]
3.	<i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i>	MXene-TiO ₂ -Bi ₂ S ₃	światło widzialne ($\lambda = 420 \text{ nm}$)	100%	120	[61]
4.	<i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus epidermidis</i>	TiO ₂ modyfikowany fruktozą (C-TiO ₂)	sztuczne światło słoneczne ($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$) UVA ($\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$)	100%	60	[62]
5.	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Escherichia coli</i>	Zr-TiO ₂	UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	98% 96%	20	[63]
6.	<i>Escherichia coli</i>	Fe-TiO ₂	światło słoneczne	100%	45	[64]

L. p.	Gatunek mikroorganizmu	Fotokatalizator	Rodzaj promieniowania	Efektywność usuwania mikroorganizmów		Literatura
				Redukcja liczby bakterii [%]	Czas [min]	
7.	<i>Staphylococcus epidermidis</i> <i>Escherichia coli</i>	TiO ₂ redukowany amoniakiem	sztuczne światło słoneczne	40% 100%	30	[65]
8.	<i>Staphylococcus epidermidis</i> <i>Escherichia coli</i>	Cu-TiO ₂	sztuczne światło słoneczne	100%	90 30	[14]
9.	<i>Pseudomonas marginalis</i>	Cu ₂ O-TiO ₂	światło widzialne ($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$)	98%	80	[66]
10.	<i>Enterococcus faecalis</i>	In ₂ O ₃ -TiO ₂	światło widzialne ($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$)	100%	120	[67]
11.	<i>Escherichia coli</i>	Cu-TiO ₂	światło widzialne ($\lambda > 450 \text{ nm}$) UVA ($\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$)	100%	60	[68]

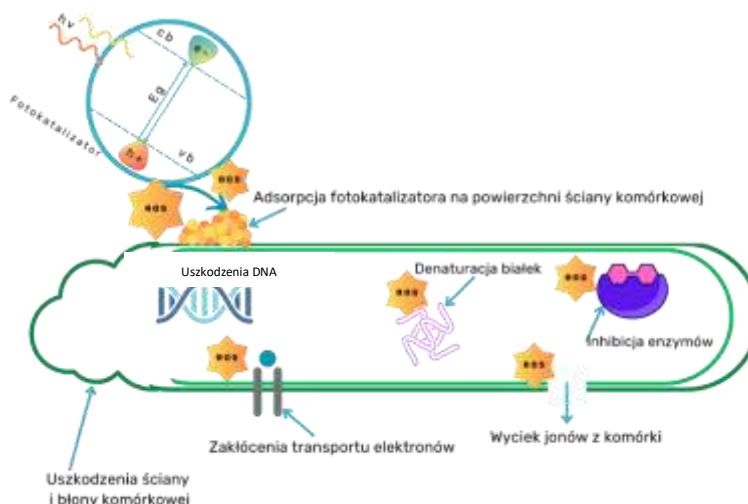
2.2. Mechanizm fotokatalitycznej dezaktywacji bakterii

Zanieczyszczenie wody mikroorganizmami jest najczęściej wynikiem przedostania się do wody ścieków komunalnych lub z hodowli zwierząt [69 – 71]. Jak wynika z analizy tabeli 1, zamieszczonej w poprzednim rozdziale, większość badań nad efektywnością usuwania mikroorganizmów z wody koncentruje się na Gram-ujemnej pałeczce okrężnicy (*Escherichia coli*) [72]. Wykazano, że fotokatalityczna dezynfekcja wody jest również skuteczna wobec bakterii Gram-dodatnich, niektórych grzybów pleśniowych, glonów, pierwotniaków, wirusów oraz prionów. Zastosowanie fotokatalizy umożliwia dezaktywację endospor i toksyn bakteryjnych [3, 72 – 75]. Wrażliwość poszczególnych grup bakterii na proces fotokatalityczny jest zależna od odmiennej budowy osłon komórkowych. Różna przepuszczalność ścian komórkowych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych dla barwników, umożliwia ich identyfikację na podstawie barwienia metodą Grama, opracowaną w 1884 roku przez duńskiego mikrobiologa Hansa C.J. Grama. Bakterie Gram- ujemne posiadają cienką (ok. 2 – 10 nm) ścianę komórkową, która składa się z 2 lub 3 warstw peptydoglikanu i zewnętrznej błony zbudowanej z fosfolipidów, białek i lipopolisacharydu LPS (ang. *lipopolysaccharide*). Bakterie Gram-dodatnie nie posiadają zewnętrznej błony, a peptydoglikan tworzy grubsza (ok. 20 – 80 nm) strukturę. Odmienne budowa osłon komórkowych bakterii odpowiada również za wrażliwość na antybiotyki, detergenty, lizozym oraz barwniki anilinowe. W badaniach nad mechanizmem procesu fotokatalitycznego wykorzystuje się najczęściej mikroskopię elektronową SEM i TEM (uszkodzenia ściany komórkowej), spektroskopię (zmiany liczby bakterii), metody chemiczne (np. analizę produktów peroksydacji) oraz molekularne (np. uszkodzenia kwasów nukleinowych). Z analizy literatury wynika, że proces fotokatalitycznej dezaktywacji bakterii rozpoczyna się od zniszczenia ściany komórkowej [3, 52, 76 – 79]. Możliwe są trzy scenariusze wzajemnego oddziaływania fotokatalizator – bakterie, które będą determinowały dalszy przebieg reakcji fotokatalitycznych. W pierwszym zakłada się, że cząstki fotokatalizatora lub jego agregaty posiadają większy rozmiar niż komórki bakteryjne i nie mogą przedostać się do ich wnętrza. W drugim scenariuszu zakłada się, że cząstki fotokatalizatora oraz komórki mikroorganizmów mają podobny rozmiar i pozostając w układzie niejednorodnym wzajemnie na siebie oddziałują [76]. W obu przypadkach o przyleganiu do ujemnie naładowanych ścian komórkowych bakterii, może zdecydować dodatni potencjał zeta fotokatalizatorów. Bliski kontakt pomiędzy bakteriami, a cząstkami fotokatalizatorów umożliwia zwiększenie stopnia uszkodzeń oksydacyjnych ściany komórkowej [65, 79]. Badania prowadzone przez Liou i in. wykazały, że największa ich ilość będzie powstawać

na biegunach komórek bakteryjnych [80]. W ostatnim scenariuszu fotokatalizatory (najczęściej zawieszone w roztworze) charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami krystalitów (ok. 10 nm – 20 nm), mniejszymi niż pory w ścianie komórkowej, co ułatwia ich przenikanie do wnętrza komórek bakteryjnych i powoduje wewnątrzkomórkową aktywację reakcji redoks, która może prowadzić do szybszego uszkodzenia materiału genetycznego [81].

Aktywacja fotokatalizatorów światłem powoduje powstanie reaktywnych form tlenu ROS o różnym potencjale biobójczym (mechanizm tworzenia ROS opisano w rozdziale 2.1.). Rodniki hydroksylowe cechują się wysokim potencjałem utleniającym, który jest od 10^6 do 10^9 razy wyższy od potencjału innych znanych utleniaczy takich jak ozon (O_3) czy nadtlenek wodoru (H_2O_2). Ze względu na brak selektywności rodniki $\bullet OH$ mogą reagować z większością związków organicznych i wybranymi nieorganicznymi substratami zaadsorbowanymi na powierzchni fotokatalizatora [32, 36]. Pomimo krótkiego czasu trwania rodniki hydroksylowe $\bullet OH$ charakteryzują się największą zdolnością do zainicjowania oksydacyjnego utleniania składników ściany komórkowej. Przeciwnieństwem są anionorodniki ponadtlenkowe ($O_2^{\bullet -}$), które ze względu na swój ujemny ładunek są silnie odpychane od komórek bakteryjnych i nie mogą wnikać do ich wnętrza [82]. Możliwa jest również peroksydacja kwasów tłuszczowych prowadząca do powstania mutagennego dialdehydu malonowego (MDA) lub rodników lipidowych (peroksydowych $LOO\bullet$ i alkoksydowych $RO\bullet$) [83]. Uszkodzenie znajdującej się pod ścianą komórkową, błony komórkowej może prowadzić do wycieku jonów potasu (K^+) i zaniku czynnościowego potencjału błonowego oraz uszkodzeń receptorów białkowych, co przyczynia się do zakłócenia zdolności bakterii do komunikowania się z otoczeniem [3]. Penetracja i przenikanie do wnętrza komórek, generowanych w procesie fotokatalitycznym, rodników wywołuje dalsze uszkodzenia struktur komórkowych. Do najbardziej szkodliwych efektów działania ROS należy zaliczyć: wywołanie stresu oksydacyjnego, utlenianie białek oraz bezpośrednie uszkodzenia kwasów nukleinowych (DNA i RNA) [77, 78, 84]. Szczególnie podatny na utlenianie są enzymy min. koenzym A (CoA), enzymy łańcucha oddechowego i syntaza ATP. Upośledzenie aktywności oddechowej bakterii może bezpośrednio prowadzić do ich śmierci [3]. Ponadto obserwuje się uwalnianie jonów metali z fotokatalizatorów domieszkowanych metalami, zwłaszcza metalami szlachetnymi np. Ag^+ , Au^+ . Jony metali łatwo dyfundują do wnętrza komórek bakteryjnych i mogą reagować z grupami aminowymi, karboksylowymi i tiolowymi białek strukturalnych i enzymatycznych [68, 77].

Końcowym etapem procesu fotokatalitycznego jest mineralizacja komórek bakteryjnych prowadząca do powstania ditlenku węgla i wody. Według Kiwiego i Nadtochenko czas aktywacji fotokatalizatora TiO_2 niezbędny do osiągnięcia mineralizacji to 75 godzin [85]. Na Rys. 2 przedstawiono różne typy uszkodzeń komórki bakteryjnej, które towarzyszą procesowi fotokatalizy.



Rys. 2. Typy uszkodzeń komórki bakteryjnej w czasie procesu fotokatalitycznego [82].

2.3. Zastosowywanie światła słonecznego w procesach dezynfekcji wody

Energię słoneczną wykorzystuje się do dezynfekcji wody od ponad 2000 lat. Bakteriobójcze działanie światła słonecznego zostało jednak zbadane dopiero w 1877 roku, a nazwa SODIS (ang. *Solar Water Disinfection*) pojawiła się pierwszy raz w broszurze wydanej przez UNICEF w 1984 roku [86]. Stosowanie SODIS jest szeroko rozpowszechnione w krajach rozwijających się [53, 86, 87]. Metoda ta polega na umieszczeniu zanieczyszczonej wody w przezroczystych plastikowych butelkach (najczęściej PET), które wystawia na działanie promieni słonecznych na minimum 6 godzin. W przypadku słabszego promieniowania słońca (np. w pochmurne dni) zaleca się przedłużenie ekspozycji do 48 godzin [86]. W celu zwiększenia skuteczności procesu zaleca się stosowanie butelek nieuszkodzonych i przejrzystych oraz napełnienie butelek do $\frac{3}{4}$ objętości. Potrząsanie butelkami przed zamknięciem przez około 30 sekund zwiększa poziom tlenu rozpuszczonego w wodzie i umożliwia powstanie większej ilości ROS. Ponadto napełnione butelki można umieścić na odblaskowych powierzchniach (co zwiększa ilość pochłanianego światła słonecznego) lub pomalować spodnią stronę butelek na czarno (poprawa absorpcji promieniowania słonecznego). Z kolei filtrowanie wody i usunięcie z niej substancji organicznych oraz dodatki chemiczne np. kwas cytrynowy lub ryboflawina,

zwiększają potencjał utleniający powstających rodników [88]. Kluczowymi parametrami mającymi wpływ na efektywność procesu dezynfekcji wody metodą SODIS są: natężenie i długość fali światła, czas ekspozycji, dostępność tlenu i zmętnienie wody, spowodowane obecnością materii organicznej. Metoda SODIS jest nieskuteczna do dezynfekcji większych objętości wody (ponad 2 L) gdyż głębokość penetracji światła słonecznego w butelce nie przekracza 10 cm [87].

Pomimo wykorzystywania SODIS od wielu lat, mechanizm inaktywacji bakterii w czasie tego procesu nie jest w pełni wyjaśniony. Wiadomo, że czynnikami odpowiedzialnymi za unieszkodliwienie mikroorganizmów jest promieniowanie z zakresu UVA i UVB (promieniowanie UVC jest pochłaniane przez atmosferę). Pomimo iż promieniowanie UVB stanowi zaledwie 5% całego promieniowania docierającego do Ziemi jego działanie bakteriobójcze jest znacznie silniejsze (od 100 do 1000 razy) niż UVA [89]. Inaktywacja bakterii przy zastosowaniu światła słonecznego jest spowodowana: a) bezpośrednimi uszkodzeniami endogennymi; b) pośrednimi uszkodzeniami endogennymi i c) pośrednimi uszkodzeniami egzogennymi [90 – 95]. Bezpośrednie uszkodzenia endogenne powstają w wyniku absorpcji promieniowania przez np. kwasy nukleinowe i białka, szczególnie enzymatyczne [91, 92]. Krótkie fale UVB (280 – 320 nm) są w dużym stopniu absorbowane przez DNA, co prowadzi do powstania dimerów pirymidynowych, indukcji mutacji i przyspieszenia apoptozy [92]. Endogenne uszkodzenia pośrednie są spowodowane przez reaktywne formy tlenu ROS, które powstają w wyniku ekspozycji na światło. Wewnątrzkomórkowe powstanie ROS powoduje zwiększenie przepuszczalności błon komórkowych, obniżenie aktywności pompy sodowo-potasowej i utratę potencjału błonowego, zahamowanie syntezy ATP, zakłócenie homeostazy żelaza poprzez uszkodzenie białka *Fur*, uszkodzenie enzymów i DNA [86, 91]. Dla przykładu długotrwała ekspozycja na promieniowanie UVB ma bezpośredni wpływ na większą wewnątrzkomórkową akumulację H_2O_2 co prowadzi do uszkodzenia katalazy (CAT) – kluczowego enzymu z grupy oksydoreduktaz biorącego udział w ochronie komórek bakteryjnych przed uszkodzeniami oksydacyjnymi [93]. Promieniowanie UVA jest odpowiedzialne za nadmierną produkcję tlenu singletowego (1O_2), który powoduje uszkodzenie porfiryn i substancji chromoforowych (np. chlorofilu) [86]. Anionorodnik ponadtlenkowy powstający w wyniku ekspozycji na światło może redukować jony Fe^{3+} do Fe^{2+} w białkach zawierających żelazo (bakterioferrytynie i ferrytynie), co wyzwała wewnętrzne reakcje Fentona [91, 94 – 97]. Jeśli woda zawiera związki absorbujące promieniowanie słoneczne o określonej długości fali

(np. pochodne benzofenonu, endogenne fotosensybilizatory) wolne rodniki mogą być również wytwarzane na zewnątrz komórek bakterii, co może wywołać pośrednie uszkodzenia egzogenne w obrębie ściany komórkowej bakterii [95, 96]. Na podstawie wieloletnich badań prowadzonych z różnymi grupami mikroorganizmów (również wirusami) stwierdzono, że dominującym mechanizmem powodującym śmierć mikroorganizmów są bezpośrednie uszkodzenia DNA spowodowane promieniowaniem UVB. Natomiast w przypadku zastosowania jedynie promieniowania UVA przeważają endogenne uszkodzenia rodnikowe [91, 94, 95]. W czasie dezynfekcji metodą SODIS temperatura wody wewnątrz butelek może wzrosnąć powyżej 50 °C. W tych warunkach możliwa jest więc denaturacja termiczna białek strukturalnych i enzymatycznych [95]. Ze względu na istnienie wewnętrznych mechanizmów naprawy fotouszkodzeń DNA i systemów enzymów oksydoredukcyjnych, wspomagających utrzymanie homeostazy wewnątrz komórek, uważa się, że jedynie termiczne zniszczenie struktury kluczowych białek enzymatycznych zapobiega wtórnemu wzrostowi bakterii (ang. *regrowth*) [96 – 102]. Możliwy jest również synergistyczny wpływ promieniowania UV i temperatury na inaktywację mikroorganizmów [94, 96].

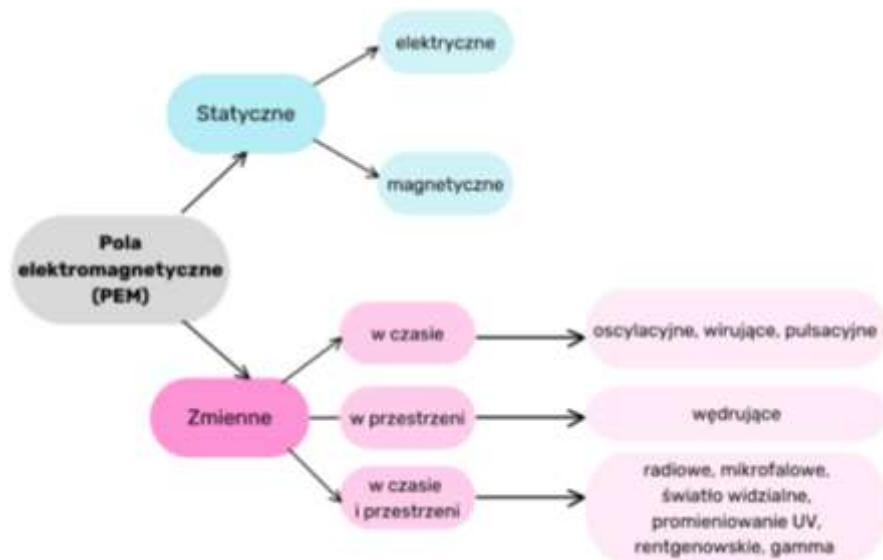
W ciągu ostatnich kilku lat przeprowadzono znaczną liczbę badań mających na celu zwiększenie wydajności procesu SODIS i przezwycięzenie jego ograniczeń poprzez zastosowanie zawansowanych procesów utleniania w układach UV-Vis/TiO₂, UV-Vis/TiO₂/H₂O₂, UV-Vis/Fe³⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H oraz fotokatalizy [86, 94, 99, 102 – 111]. Stwierdzono, że dodatek H₂O₂ w stężeniu ok. 1 – 2 mM zwiększa ilość wytwarzanych ROS, przyspiesza inaktywację bakterii i przeciwdziała ponownemu wzrostowi mikroorganizmów [94]. Ponadto dodatek H₂O₂ w niższych stężeniach lub zwiększenie ilości rozpuszczonego tlenu nie wpływa znacząco na koszt dezynfekcji. Szacuje się, że cena dezynfekcji wody metodą SODIS to ok. 0,002 €/L, a przy zastosowaniu 1 – 5 mg/L H₂O₂ to ok. 0,0025 €/L [107]. Zastosowanie folii na bazie tlenku żelaza wewnątrz plastikowych butelek PET spowodowało zwiększenie udziału reakcji foto-Fentona, gdy do układu dodawano nadtlenek wodoru jako akceptor elektronów. Skrócenie czasu procesu dezynfekcji, spowodowane heterogenicznym procesem foto-Fentona wyniosło około 80% w porównaniu z procesem SODIS/H₂O₂ i przekroczyło 85% w porównaniu z SODIS [106]. Zastosowanie modyfikowanych fotokatalizatorów TiO₂, których aktywacja jest możliwa przez promieniowanie słoneczne (rozdział 2.1) zwiększa produkcję rodników hydroksylowych i ponadtlenkowych, co umożliwia utlenienie większości cząsteczek organicznych i ich mineralizację do CO₂ i H₂O [72, 88]. Ze względu na trudności z separacją ditlenku tytanu

z wody po procesie SODIS, większość dostępnych rozwiązań opiera się na zastosowaniu fotokatalizatorów TiO_2 unieruchomionych na nośnikach. W tym celu ścianki butelek porywa się fotokatalizatorem, stosuje się kulki szklane lub rurki wykonanych na przykład z fluoropolimerów [104]. Mendez-Hermida wraz z współpracownikami wyposażyli butelki w plastikowe wkładki pokrytymi ditlenkiem tytanu. Dzięki takiemu rozwiązaniu w ciągu 16 h możliwe było skuteczne usunięcie z wody form przetrwanych (oocyst) pierwotniaka *Cryptosporidium parvum* nawet w warunkach zachmurzonego nieba (mniejsza ekspozycja na światło) [105]. Gutiérrez-Alfaro i in. wykazali, że umieszczenie w butelce PET szklanych cylindrów pokrytych czystym TiO_2 i domieszkowanym cynkiem (komercyjna powłoka OxiTitan™) przyspiesza szybkość dezynfekcji odpowiednio o 1,5 i 4,6 razy [108]. Zastosowanie modyfikowanego srebrem fotokatalizatora ($\text{Ag} - \text{TiO}_2$) immobilizowanego na nośniku hydroksyapatytowym spowodowało 100% redukcję bakterii *E. coli* w ciągu zaledwie 2 minut [109]. Interesujące połączenie metody fotokatalitycznej opartej na katalizatorach na bazie telluru (Te), umożliwiającym wzbudzenie powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR) z technologią mikro- i nanopęcherzyków polegającej na tworzeniu w cieczy niezwykle małych pęcherzyków tlenu ($\Phi = 10^{-6} - 10^{-7} \text{m}$) przedstawiono w pracy Ma i in. [110]. Autorzy uzyskali znaczącą redukcję liczby bakterii *E. coli* K12 ($6,5 \log 10 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$) oraz liczby zarodników grzyba *Aspergillus niger* ($4,0 \log 10 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$). Oprócz wymienionych nanomateriałów rozważa się użycie nowych fotokatalizatorów MoS_2 , ZnO , Bi i grafenu oraz magnetycznych tlenków żelaza [111].

Pomimo iż zastosowanie nanofotokatalizatorów znacząco zwiększa efektywność dezynfekcji metodą SODIS, istnieją pewne obawy dotyczące ich zastosowania w wodzie do picia. Jest to przeszkodą ograniczającą wykorzystanie tej metody na większą skalę [86]. Do ważnych problemów badawczych należy sposób określenia skuteczności nowych materiałów fotokatalitycznych przeznaczonych do dezynfekcji metodą SODIS pod kątem inaktywacji różnych mikroorganizmów obecnych w wodzie w warunkach rzeczywistych oraz potencjalna ich toksyczność dla środowiska naturalnego [26, 29, 86].

3. Czym jest pole elektromagnetyczne?

Pole elektromagnetyczne (PEM) to rodzaj pola fizycznego, w którym następują powiązane ze sobą, cykliczne zmiany pól: elektrycznego i magnetycznego. Pole elektromagnetyczne może przemieszczać się w przestrzeni i w czasie jako fala elektromagnetyczna (promieniowanie elektromagnetyczne). Właściwości pól elektromagnetycznych zostały opisane po raz pierwszy przez Jamesa Clerka Maxwella [112]. Pola elektromagnetyczne mogą mieć źródła naturalne (np. pole magnetyczne Ziemi) lub sztuczne (np. generowane przez telewizory, komputery, telefony komórkowe, urządzenia elektryczne lub sieci energetyczne). Większość pól elektromagnetycznych wytworzonych przez człowieka zmienia swój kierunek w regularnych odstępach czasu, począwszy od wysokich częstotliwości radiowych (np. telefony komórkowe), poprzez częstotliwości pośrednie (np. ekrany komputerów), aż po skrajnie niskie częstotliwości (np. linie energetyczne). Na rysunku 3 przedstawiono podział pól elektromagnetycznych z uwzględnieniem położenia źródła pola oraz jego zmian w czasie i przestrzeni.



Rys. 3. Rodzaje pól elektromagnetycznych [113].

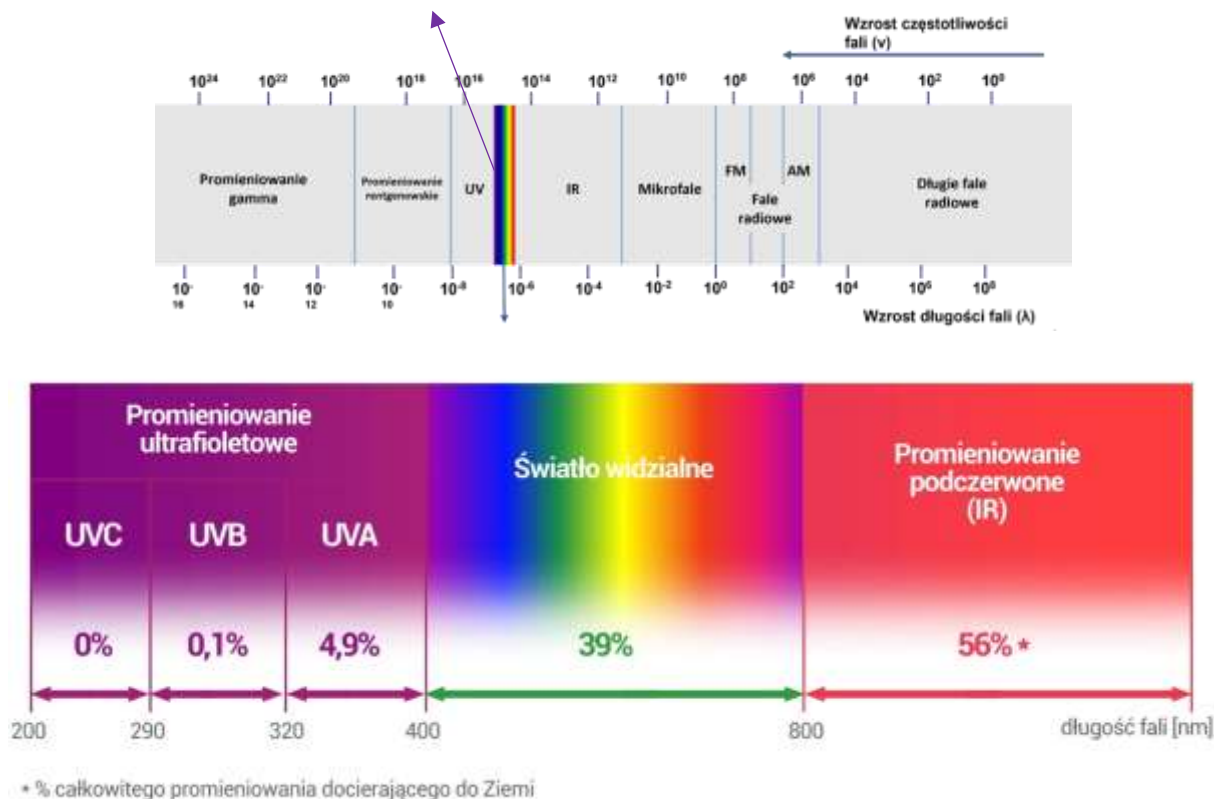
Jak wynika z rysunku 3 do pól elektromagnetycznych zalicza się również światło. Człowiek widzi tylko niewielką część promieniowania elektromagnetycznego, w zakresie długości fal od 400 nm do 700 nm, stąd nazwa światło widzialne [114]. Promieniowanie elektromagnetyczne zmienne w czasie i przestrzeni może zostać uporządkowane zgodnie z charakteryzującymi je parametrami tj. długością i częstotliwością fali.

Na rysunku 4 przedstawiono spektrum elektromagnetyczne oraz ilość poszczególnych typów promieniowania docierających do powierzchni Ziemi.

UV-C – długość fali: 100 – 280 nm

UV-B – długość fali: 280 – 315 nm

UV-A – długość fali: 315 – 380 nm



Rys. 4. Spektrum promieniowania elektromagnetycznego [115, 116].

Większość fotokatalizatorów można aktywować jedynie światłem z zakresu 385 do 415 nm. Jak wynika z Rys. 4 jest to tylko część promieniowania UVA (318 – 380 nm) i widzialnego Vis (400 – 700 nm). Stanowi to poważne ograniczenie do powszechnego użycia metody fotokatalitycznej dezynfekcji wody, co zostało opisane w rozdziale 2.1. Obecnie rośnie zainteresowanie wykorzystaniem światła bliskiej podczerwieni NIR (ang. *near infrared*) do aktywacji fotokatalizatorów. Energia promieniowania NIR stanowi 56% zakresu widma słonecznego (Rys. 4). Charakteryzuje się ono wysoką przenikalnością, stąd znalazło zastosowania głównie w biomedycynie np. terapię fotodynamiczną, aktywacja proleków i obrazowanie *in vivo* [117].

Pola elektromagnetyczne zmienne w czasie mogą być generowane przez prąd elektryczny stały (ang. *direct current*, DC) lub przemienny (ang. *alternating current*, AC) [118]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem zmiennych pól elektromagnetycznych przede wszystkim w medycynie, przemyśle oraz w biotechnologii [113, 118 – 124]. Najwięcej prac dotyczy oscylacyjnych pól magnetycznych OPM (ang. OMF,

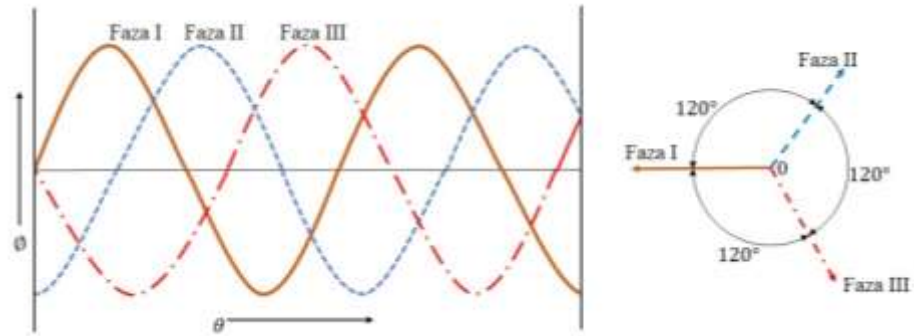
Oscillating Magnetic Field), wirujących pól magnetycznych WPM (ang. RMF, *Rotating Magnetic Field*) i pulsacyjnych pól magnetycznych PPM (ang. PMF, *Pulsating Magnetic Field*)³. Różnice między nimi wynikają ze sposobu rozmieszczenia cewek lub magnesów, gęstości strumienia magnetycznego, częstotliwości z jaką następują zmiany pola, kształtu fali i ich polaryzacji.

Głównym parametrem opisującym zmienne pola elektromagnetyczne jest jego częstotliwość (f), która oznacza liczbę zmian obserwowanych w jednostce czasu, wyrażoną w hercach (Hz). Przyjmuje się, że niskie pola elektromagnetyczne mają częstotliwość od 0 do 300 Hz [125]. Natomiast za pola wysokoczęstotliwościowe uważa się pola o częstotliwości od 100 kHz do 300 GHz. Pochodzą one głównie od urządzeń nadawczych oraz od urządzeń indukcyjnych silnoprządowych [126]. Częstotliwość PEM pozwala na ocenę zagrożenia jakie stwarza dla ludzi i środowiska naturalnego [127]. Zgodnie z obowiązującym od 1 stycznia 2020 r. rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 17 grudnia 2019 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku, dopuszczalne są natężenia pola elektromagnetycznego z zakresu 2 – 300 GHz [128]. Do oceny wpływu pól w praktyce stosuje się również gęstość strumienia magnetycznego (indukcję magnetyczną), oznaczaną literą B . Wartość indukcji magnetycznej dawniej wyrażano w gausach (Gs), a obecnie stosuje się tesle (T) [129]. Biorąc pod uwagę gęstość strumienia magnetycznego (strumienia indukcji magnetycznej), pola elektromagnetyczne klasyfikuje się jako bardzo słabe (100 nT do 0,5 mT), słabe (< 1 mT), umiarkowane (1 mT do 1 T), silne (1 do 5 T) i ultrasilne (> 5 T). Z danych literaturowych wynika, że pole magnetyczne wytwarzane przez prądy w ludzkim mózgu ma indukcję magnetyczną 1 pT, ziemskie pole magnetyczne to ok. 30 – 65 μ T, a indukcja pól wytwarzanych przez aparaty do rezonansu magnetycznego MRI nie przekracza 1 – 7 T. Najsilniejsze pole wytworzone przez człowieka może mieć $B = 2500 - 3000$ T [130].

Wykorzystywane w niniejszej pracy doktorskiej wirujące pole magnetyczne (RMF) powstaje w wyniku zasilania symetrycznie rozmieszczonych cewek za pomocą trzech faz prądu przemiennego.

Zastosowanie wirującego pola magnetycznego w silniku prądu przemiennego zostało opisane po raz pierwszy przez fizyka i inżyniera Galileo Ferrarisa w 1885 r. oraz Nikołę Teslę w 1888 r. Wirujące pola magnetyczne są stosowane w silnikach indukcyjnych [121, 122]. Na Rys. 5. przedstawiono w jaki sposób powstaje RMF przy zasilaniu trójfazowym.

³ Ze względu na powszechne użycie w literaturze przedmiotu skrótów angielskich w rozprawie będą używane akronimy angielskie



Rys. 5. Schemat rozkładu linii wirującego pola magnetycznego przy zasilaniu trójfazowym, na podstawie [131].

Wirujące pole magnetyczne można wytworzyć poprzez umieszczenie w żłobkach stojana trójfazowego uzwojenia zasilanego trzema fazami przesuniętymi w dziedzinie czasu o kąt 120° . W wyniku superpozycji pól elektromagnetycznych powstaje pojedynczy wektor siły Lorentza, którego kierunek obraca się wokół osi generatora pola elektromagnetycznego. Położenie pola magnetycznego w rdzeniu generatora jest stałe, jednak kierunek siły magnetycznej zmienia się w zależności od fazy prądu zasilającego uzwojenia [132]. W tym przypadku linie pola magnetycznego obracają się poziomo z częstotliwością rotacji wytwarzanego pola magnetycznego. Jednocześnie pole elektryczne jest wytwarzane prostopadle do pola magnetycznego. Można założyć, że zewnętrzne pole magnetyczne działające na ośrodek przewodzący prąd elektryczny może indukować powstawanie wirtualnej pętli. Pole magnetyczne przechodzące przez jej zamknięty obszar zmienia się w czasie podczas jednego okresu obrotu. Zgodnie z prawem indukcji Faradaya, w zamkniętym obwodzie znajdującym się w zmiennym polu magnetycznym pojawia się siła elektromotoryczna indukcji równa szybkości zmian strumienia indukcji pola magnetycznego, przechodzącego przez powierzchnię rozpiętą na tym obwodzie [132].

4. Wykorzystanie pól elektromagnetycznych w procesach uzdatniania wody i bioinżynierii

Zastosowanie pól magnetycznych w bioinżynierii procesowej i systemach uzdatniania wody budzi duże zainteresowanie naukowców od ponad pół wieku [133, 134]. Pierwszy wydany patent dotyczący urządzenia do magnetycznego uzdatniania wody powstał w 1945 roku w Belgii [135]. Magnetyczne uzdatnianie wody MWT (ang. *Magnetic Water Treatment*) polega na ekspozycji wody na pola magnetyczne. To proste i skuteczne podejście, umożliwiające poprawę stanu wody. W systemach uzdatniania wody pole elektromagnetyczne było używane do: a) redukcji osadzania kamienia na powierzchni rur doprowadzających wodę oraz w systemach odwróconej osmozy RO [16, 137]; b) do ograniczenia skażenia bakteryjnego (dezynfekcja wody) oraz redukcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [138 – 139]; c) zwiększenia separacji oleju [140]; d) elektrolizy wody [141]; e) do zmiękczenia wody twardej [142]; f) do wspomagania technologii uzdatniania i oczyszczania wody np. elektrokoagulacji [143 – 148]. Częsteczka wody ma charakter dipola elektrycznego. Ponieważ atom tlenu ma silniejsze zdolności do przyciągania elektronów niż atom wodoru następuje przesunięcie wspólnych par elektronów w jego kierunku. Z budowy cząsteczkowej wynika duża podatność wody na oddziaływanie pola magnetycznego. Skutkiem działania pól magnetycznych są zmiany właściwości fizykochemicznych wody i roztworów wodnych [147]. Pomimo iż na rynku można znaleźć urządzenia do uzdatniania wody, w których stosuje się pola magnetyczne (np. zmiękczacze wody) oraz instalacje przemysłowe (np. w Kawasaki Steel Corporation, Chiba, Japonia) pojawia się wiele wątpliwości związanych ze skutecznością tych metod. Wynika to przede wszystkim z braku systematycznych badań porównawczych oraz niepełnej wiedzy co do wpływu pól magnetycznych na proces oczyszczania wody [121, 147, 148].

Praktyczne zastosowania pól magnetycznych można również znaleźć w biotechnologii, przemyśle spożywczym i medycynie [113, 121, 122, 149 – 166]. Zastosowanie pola magnetycznego: statycznego (SMF), oscylacyjnego (OMF) lub pulsacyjnego (PMF) można wykorzystać do konserwacji żywości i do kontroli liczby drobnoustrojów chorobotwórczych. Przy produkcji żywności fermentowanej PEM można zastosować do stymulacji wzrostu pożytecznych szczepów mikroorganizmów, zwiększenia aktywności enzymów oraz do przyspieszenia produkcji etanolu i octu [118, 122, 152]. Ciekawym zastosowaniem jest możliwość wykorzystania pól magnetycznych do regulacji zawartości mikotoksyn występujących w żywności [149]. Rekultywacja gleby to kolejny potencjalny, ale niedostatecznie zbadany obszar, w którym można zastosować pola magnetyczne.

W bioremediacji gleb stosuje się różne rodzaje pól elektromagnetycznych do rekultywacji gleb drobnoziarnistych, zanieczyszczonych substancjami nieorganicznymi, organicznymi i mieszanymi [150, 151]. Ponadto wykazano, że pole magnetyczne może prowadzić do poprawy przemian azotu w glebie poprzez wzmocnienie nitryfikacji [152]. PEM mogą być przydatne w bioługowaniu – alternatywnej metodzie ekstrakcji metali z odpadów elektronicznych lub rud niskiej jakości, zawierających metale takie jak cynk, nikiel, ołów, kadm, miedź i kobalt [153]. Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego zwiększało wychwyt Cd i As przez rośliny, określane jako hiperakumulatory, wykazujących zdolność wzrostu na glebach metalonośnych [154].

Wspomaganie procesów produkcji bakteriofagów [155], celuloz bakteryjnych [156 – 157], etanolu [124] oraz barwników bakteryjnych np. piocyjaniny [158] poprzez zastosowanie RMF jest przedmiotem badań kilku zespołów badawczych, które pracują na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Różne rodzaje pól elektromagnetycznych w zastosowaniach biomedycznych stosuje się do zwiększenia masy komórek w hodowlach linii komórkowych oraz ilości produkowanych biofarmaceutyków [159]. RMF stosowane jest również w magnetycznej separacji DNA, RNA i białek [160]. Potwierdzono również wysoką skuteczność pól magnetycznych w usuwaniu biofilmów baterijnych, utrudniających leczenie ran przewlekłych i zapalenia stawów [161 – 163], a także w inicjowaniu różnicowania się i migracji komórek macierzystych stosowanych w medycynie regeneracyjnej [164].

Wysoką skuteczność oddziaływania pól elektromagnetycznych wykorzystuje się również w eksperymentalnych terapiach leczenia nowotworów oraz w systemach dostarczania leków [123, 164, 165]. W badaniach własnych potwierdzono możliwości zastosowania wirującego pola magnetycznego w aromaterapii [166]. Podsumowując, wykorzystanie pól elektromagnetycznych jest obiecującym rozwiązaniem, które można wykorzystać w wielu obszarach życia codziennego medycyny i bioinżynierii. Niestety istniejąca luka informacyjna na temat oddziaływania pól magnetycznych sprawia, że większość dotychczas prowadzonych eksperymentów prowadzono jedynie w skali laboratoryjnej [150, 163].

4.1. Sposób oddziaływania pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy

Wykorzystanie pól elektromagnetycznych do eliminacji drobnoustrojów patogennych, w tym antybiotykoodpornych, wydaje się obiecującym „nielekowym” rozwiązaniem [166, 167]. Pomimo badań prowadzonych przez wiele zespołów badawczych na całym świecie mechanizmy oddziaływania pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy nie zostały jeszcze w pełni poznane [144, 152, 164, 168].

Pola elektromagnetyczne o różnych poziomach natężenia, częstotliwości, energii i kierunku generują zakłócenia homeostazy organizmów żywych, w tym mikroorganizmów [113]. Według Beretty i in. [150] efekty oddziaływania pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy można podzielić na cztery kategorie: negatywne, pozytywne, obojętne lub nieznane. Do głównych skutków negatywnych należy zaliczyć zahamowanie wzrostu i rozwoju bakterii oraz tworzonych przez nie biofilmów, zmniejszenie aktywności metabolicznej i enzymatycznej, wzrost podatności na działanie bakteriostatyków [150]. Ekspozycja na pole elektromagnetyczne o częstotliwości 50 Hz przez 20 – 120 minut spowodowała znaczącą zmianę morfologii komórek bakterii *Escherichia coli*. Zaobserwowano nietypowe wydłużone formy bakterii, które były spowodowane nieprawidłowymi podziałami komórek [169]. Już jednokrotna ekspozycja niskonapięciowego pola elektrycznego (10 V DC) spowodowała pęknięcie ściany komórkowej i wypłynięcie organelli z wnętrza komórki bakterii *E. coli*. Na podstawie analizy zdjęć TEM potwierdzono zmiany konformacyjne i strukturalne w DNA, polegające na zmianie struktury α -helikalnej w β -helikalną. Ponadto odnotowano uszkodzenia RNA oraz białek cytochromowych *c* i *bo* [170]. Bayir i in. udowodnili, że pole elektromagnetyczne ELF-EMF (ang. *Extremely Low-Frequency Electromagnetic Fields*) o bardzo niskich częstotliwościach prowadzi do zmniejszenia liczby bakterii komórek patogennych szczepów *E. coli* O157:H7 i *S. aureus*. Najlepsze efekty osiągnięto po 6 h ekspozycji bakterii na pole ELF-EMF o gęstości strumienia magnetycznego 4 mT i częstotliwości 20 Hz. Autorzy stwierdzili, że bakterie Gram-dodatnie *S. aureus* były bardziej wrażliwe na działanie pola ELF-EMF (redukcja ponad 95%) niż bakterie Gram-ujemne *E. coli* (redukcja 85%) [171]. Efekt zahamowania wzrostu bakterii *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis* i *Pseudomonas aeruginosa* przez statyczne oraz zmienne słabe pola magnetyczne (0,5 i 5 Gs) utrzymywał się również po usunięciu źródła pola magnetycznego [172]. Ograniczenie wzrostu biofilmów *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* po ekspozycji na wirujące pole magnetyczne (RMF) o częstotliwość 50 Hz i $B = 23$ mT uzyskano po 1 godzinie [162]. Znacznie dłuższego czasu (14 dni) wymagało ograniczenie wzrostu biofilmu i korozji stali nierdzewnej (SS304), wywołanej przez bakterie redukujące siarczany (SRB). W badaniach zastosowano pole magnetyczne o $B = 4$ mT [173]. Najprawdopodobniej pola elektromagnetyczne powodują zakłócenie kluczowego momentu powstawania biofilmu jakim jest przejście ze stanu określanego jako „planktoniczny” do struktury wielokomórkowego biofilmu [174].

W literaturze można znaleźć potwierdzenie, że pola elektromagnetyczne mogą powodować zwiększenie wrażliwości bakterii na działanie środków biobójczych, w tym antybiotyków. Z badań Ciecholewskiej-Juśko i in. [163] wiadomo, że stosowany przeciwko biofilmom *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa*, dichlorowodorek oktenidyny (OCT) charakteryzuje się zwiększoną o 20% aktywnością w obecności wirującego pola magnetycznego (RMF) o częstotliwości 50 Hz. Junka i in. [161] udowodnili, że wirujące pole elektromagnetyczne o częstotliwości od 10 do 50 Hz wzmacnia aktywność przeciwbakteryjną gentamycyny, cyprofloksacyny, oktenidyny, chlorheksydy, poliheksanidyny i mleczanu etakrydyny, co prowadzi do zmniejszenia tworzenia biofilmu przez *P. aeruginosa* i *S. aureus*. Pole elektromagnetyczne o wysokich częstotliwościach HEMF (ang. *High-Frequency Electromagnetic Field*) w połączeniu z chlorem w niskich stężeniach ($2 \text{ i } 4 \text{ mg} \times \text{dm}^{-3}$) zostało użyte w celu usunięcia z wielolekoopornego *Acinetobacter junii* genów antybiotykoodporności ARGs – plazmidowego *sul2* i błonowego *adeF* [175]. Aldahoun i in. [176] wykazali, że stałe pole elektromagnetyczne o natężeniu 8 mT i częstotliwości 50 Hz zwiększa aktywność przeciwbakteryjną nanokurkuminy wobec bakterii *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Micrococcus luteus* i *S. aureus*. Wyniki badań własnych wskazują, że RMF ($f = 27 \text{ Hz}$) powoduje zwiększenie efektu bakteriostatycznego, względem bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis*, olejków eterycznych sosny [166]. Prawdopodobny mechanizm tego zjawiska polega na zwiększeniu przepuszczalności osłon bakterii dla substancji aktywnych bakteriostatyku.

Z prac opublikowanych w ostatnim ćwierćwieczu wiadomo, że pola elektromagnetyczne mogą również powodować obniżenie żywotności grzybów mikroskopowych [177 – 180]. Statyczne pole elektromagnetyczne o $B = 0,1 \text{ T}$ powodowało znaczne (o 83%) zmniejszenie tworzenia konidiów⁴ przez grzyby mikroskopowe *Fusarium oxysporum* [177]. Podobny efekt otrzymano, gdy grzyby *Penicillium citrinum*, *Aspergillus niger* i *Cladosporium cladosporioides* poddano działaniu oscylacyjnego pola magnetycznego (OMF) [178]. Pulsacyjne pole magnetyczne (PMF) o częstotliwości 3 kHz i indukcji ok. 20 T powodowało zahamowanie wzrostu grzybni (mycelium) u grzybów *Fusarium culmorum* [179]. Stałe (SMF) i oscylacyjne pole magnetyczne (OMF) o niskiej częstotliwości (50 – 60 Hz) hamowało wzrost chorobotwórczych gatunków grzybów *Plasmopara viticola*, *Rhizopus stolonifer*, *Aspergillus niger* i *Rhizopus nigricans*, wyizolowanych z sera, jabłek i chleba. Przy zastosowaniu SMF obniżenie tempa wzrostu grzybów wynosiło średnio 55%, a przy OSM o 72% [180].

⁴ konidia – zarodniki grzybów powstające w wyniku rozmnażania bezpłciowego

Znaczną (o 90%) eliminację tzw. pleśni wodnych z gatunków *Achlya americana* i *Saprolegnia diclina* uzyskano w wyniku zastosowania pulsacyjnego pola magnetycznego PMF o indukcji magnetycznej $B = 7 \text{ T}$ [181].

Z pracy przeglądowej Xiao i in. [182] wynika, że pola elektromagnetyczne są bardzo skuteczną metodą eliminacji wirusów chorobotwórczych, zarówno w aerozolach i zawiesinach, jak i na powierzchni przedmiotów. Stwierdzono, że skuteczność inaktywacji wirusów przez pola elektromagnetyczne jest większa niż promieniowania UVC. Skuteczność inaktywacji wirusów jest ściśle powiązana z rodzajem pola, jego częstotliwością, gęstością strumienia magnetycznego i czasem ekspozycji. Podstawowe mechanizmy obejmują efekty termiczne (np. podniesienie temperatury wewnątrz wirionu wirusa) i nietermiczne (np. zmiany polaryzacji białek i kwasów nukleinowych) [182].

W literaturze opisano również pozytywne skutki oddziaływania pól elektromagnetycznych na niektóre mikroorganizmy [155, 159, 183 – 186]. Można do nich zaliczyć: zwiększenie tempa wzrostu i przyrostu biomasy, zwiększoną produkcję metabolitów i aktywność enzymatyczną, nasiloną denitryfikację lub nityfikację, przyspieszoną degradację zanieczyszczeń lub odporność na ich stężenie w środowisku oraz lepsze wykorzystanie składników pokarmowych. Statyczne pole magnetyczne (SMF) o $B = 300 \text{ mT}$ powodowało zwiększenie tempa wzrostu i ekspresji genów u Gram-ujemnej bakterii *E. coli* [183]. Słabe pola magnetyczne ($B = 0,8 - 16 \text{ mT}$) stymulowały wzrost bakterii. Wynikało to przede wszystkim ze zwiększenia transportu jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} i Zn^{2+} – ważnych kofaktorów enzymów zaangażowanych w syntezę ATP [184]. Stymulację wzrostu bakterii *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* oraz drożdży *Candida krusei* uzyskano pod wpływem oscylacyjnego pola elektromagnetycznego (OMF) o stałej częstotliwości 50 Hz [185]. Znaczny wzrost biomasy bakterii można uzyskać wzmacniając działanie pola RMF poprzez hodowlę bakterii w próbkach, wokół których umieszczono warstwę ferromagnetyczną [186]. Różne rodzaje pól elektromagnetycznych można wykorzystać w celu intensyfikacji produkcji przemysłowej wirusów bakteryjnych (bakteriofagów) [155]. Działając polem elektromagnetycznym na bakterie można uzyskać zwiększenie produkcji wielu bardzo wartościowych metabolitów wtórnych oraz biopolimerów. Wzrost produkcji barwnika piocyjaniny przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* uzyskano pod działaniem wirującego pola elektromagnetycznego (RMF) o częstotliwości 5 i 50 Hz [158]. Fijałkowski i in. [157] udowodnili, że RMF można wykorzystać do zwiększenia intensywności produkcji celulozy bakteryjnej. Ponadto stwierdzono, że wytworzony produkt odznaczał się lepszymi parametrami

technicznymi i użytkowymi m.in. cieńszymi włóknami, wysoką higroskopijnością, elastycznością i wytrzymałością mechaniczną [157].

Na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że również grzyby mikroskopowe ulegają stymulacyjnemu wpływowi słabych pól elektrycznych i magnetycznych [187 – 190]. Statyczne pole magnetyczne o strumieniu indukcji magnetycznej o 220 mT spowodowało 2,5- krotny wzrost biomasy *Saccharomyces cerevisiae* (szczep DAUFPE) i 3,4- krotny wzrost stężenia etanolu w czasie procesu fermentacji [188]. Mechanizm działania, dzięki któremu pola magnetyczne o bardzo niskiej częstotliwości ELF-EMF usprawniają fermentację prowadzoną przez drożdże, został zaproponowany przez de Andrade i in. [188]. Autorzy zasugerowali, że pole ELF-EMF o $B = 10 \text{ mT}$ może zwiększać aktywności pompowania H^+ przez błonę cytoplazmatyczną, co wpływa na ilość tworzonych ATP i usprawnienie wtórnych systemów transportu aktywnego. Dzięki temu, przemysłowe szczepy drożdży mogą efektywnie metabolizować glukozę z pożywki, co pozwala na znaczące skrócenie czasu fermentacji [188]. Silne pulsacyjne pola magnetyczne ($B = 6 \text{ do } 10 \text{ T}$) zostały wykorzystane do indukowania mutacji u *Cunninghamella echinulata* w celu zwiększenia produkcji biomasy i wydajności produkcji kwasu γ -linolowego omega-6 (GLA) na różnych pożywkach [189]. Pole magnetyczne o niskiej częstotliwości LFMF (50 Hz) zwiększało produkcję żółtego i czerwonego pigmentu przez *Monascus purpureus* [190].

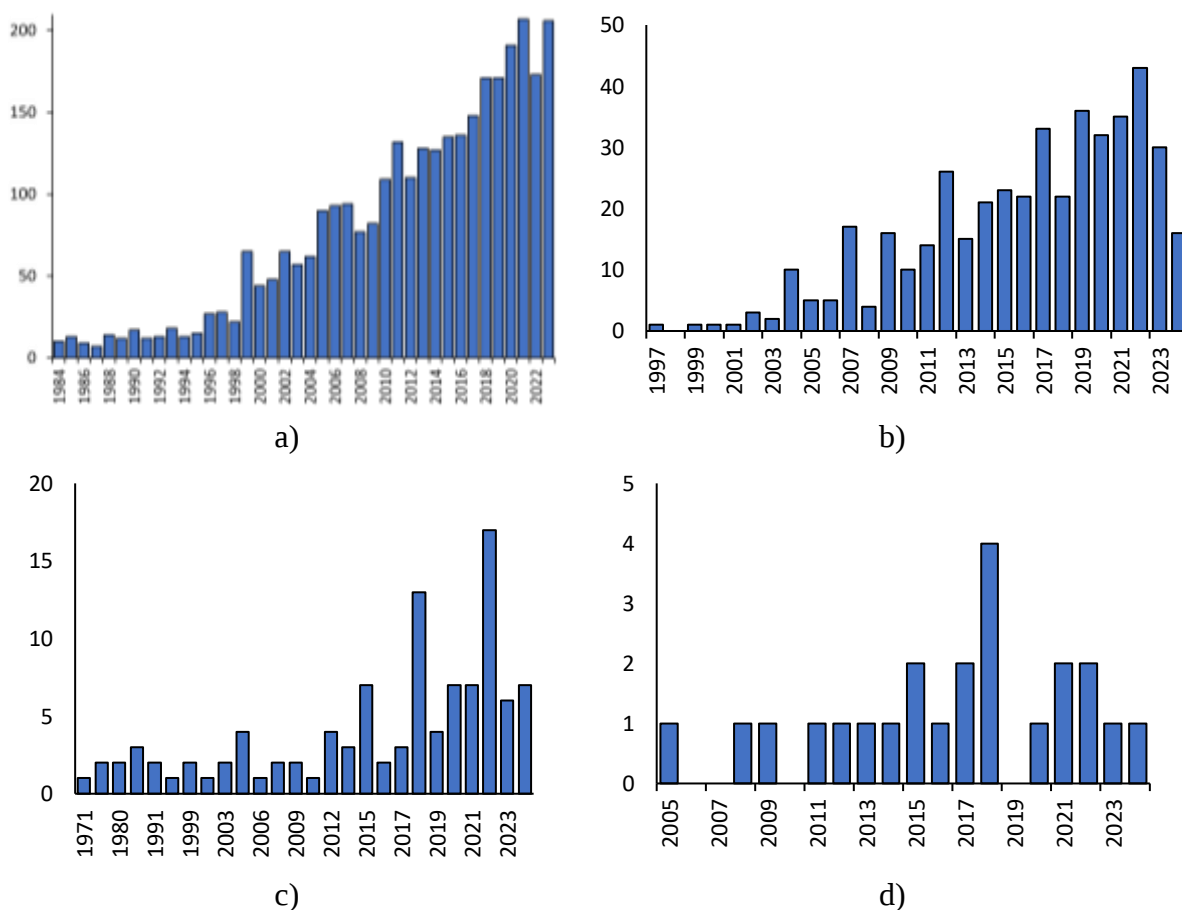
Kilka zespołów badawczych wykazuje na nieokreślony (brak efektów pozytywnych i negatywnych) efekt wpływu pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy [191 – 194]. Konopacki i in. [191] badając wpływ wirującego pola elektromagnetycznego (RMF) o częstotliwości 50 Hz na tempo wzrostu Gram-ujemnych bakterii *E. coli*, *Serratia marcescens* i *Klebsiella oxytoca* oraz Gram-dodatnich *S. aureus*, *Streptococcus mutans* i *Enterococcus faecalis* stwierdził, że nie można określić, czy pole to oddziałuje pozytywnie czy negatywnie. Obserwowano zwiększenie liczby komórek bakterii Gram-dodatnich oraz zmniejszenie liczby bakterii Gram-ujemnych [191]. Brkovic i in. [192] wykazali, że efekty badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych, różnią się od tych prowadzonych w warunkach rzeczywistych. Krótkotrwałą redukcję biofilmów, tworzonych przez wyizolowane z płytki nazębnej Gram-dodatnie bakterie *Streptococcus parasanguinis* i *Staphylococcus epidermidis* oraz drożdżaki *Candida albicans*, uzyskano w ciągu 24 h ekspozycji na statyczne pole magnetyczne (SMF) o $B = 1 - 60 \text{ mT}$ (na powierzchni magnezu) tylko w warunkach *in vitro*. Natomiast w długoterminowych testach (3 – 12 miesięcy), prowadzonych w warunkach *in vivo*, istotną redukcję biofilmów na protezach zębowych

osiągano tylko wtedy, gdy początkowa liczba drobnoustrojów była bardzo mała ($< 100 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$) [192]. Trudny do zdefiniowania wpływ pól elektromagnetycznych na *C. albicans*, został opisany przez Petrini i in. [193]. Pomimo iż pole elektromagnetyczne przyczyniało się do zmniejszenia zdolności przylegania drożdżaków do powierzchni, nie obserwowano znaczącego wpływu na zmniejszenie zdolności do tworzenia biofilmów [193]. Brak znaczącego wpływu statycznych i sinusoidalnych pól elektromagnetycznych o częstotliwości 50 Hz ($B = 0,35, 1,4$ lub $2,45 \text{ mT}$) na przeżywalność, cykl komórkowy, zdolność do tworzenia kolonii i częstotliwość mutacji *Saccharomyces* sp. wykazali Ruiz- Gomez i in. [194, 195].

Z przeglądu literatury wynika, że interpretacja wyników dotyczących wpływu pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy jest dość trudna. Spowodowane jest to przede wszystkim stosowaniem różnych źródeł pól o zmiennych parametrach (np. częstotliwości lub intensywności) oraz protokołów badawczych (np. czas ekspozycji, odległość od źródła pola itd.). Należy zauważyć, że wpływ pól elektromagnetycznych na mikroorganizmy nie zawsze jest związany z ich bezpośrednim oddziaływaniem na komórki drobnoustrojów, a raczej z modyfikacjami warunków środowiskowych (np. zmiana pH, elektrochemiczna produkcja toksycznych związków lub ROS, oddziaływanie cząstek magnetycznych, bakteriostatyków i innych).

5. Rozwiązania stosowane w reaktorach fotokatalitycznych i magnetycznych **do oczyszczania wody**

Dowodem rosnącego zainteresowania zastosowaniem różnych rodzajów promieniowania elektromagnetycznego do oczyszczania wody jest rosnąca liczba prac dotyczących konstrukcji fotoreaktorów (Rys. 6a). Ponad 235 prac poświęcono rozwiązaniom służącym do fotokatalitycznej dezynfekcji wody przy wykorzystaniu światła słonecznego, tylko w ostatnich 5 latach (Rys. 6b). Znacznie mniejszym zainteresowaniem cieszą się zastosowania pól magnetycznych. Na temat zastosowania reaktorów magnetycznych znaleziono tylko 106 prac (Rys. 6c), przy czym tematowi zastosowania reaktorów magnetycznych do procesów dezynfekcji wody poświęcono zaledwie 23 prace (Rys. 6d).

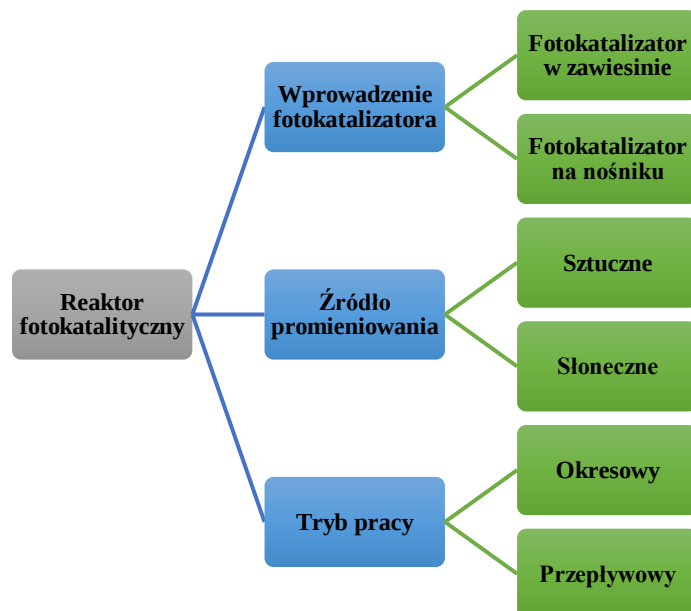


Rys. 6. Liczba publikacji (na podstawie bazy Scopus) na temat projektowania:
a) fotoreaktorów; b) reaktorów do fotokatalitycznej dezynfekcji wody w świetle słonecznym;
c) reaktorów magnetycznych; d) reaktorów do magnetycznej dezynfekcji wody.

Fotoreaktor to aparat, w którym dochodzi do kontaktu fotonów, fotokatalizatora i reagentów, a także powstają produkty reakcji fizykochemicznych.

Wykorzystuje się je do produkcji wodoru poprzez fotochemiczny rozkład wody, syntezy metanolu z ditlenku węgla i wody, syntezy amoniaku z azotu i wody oraz do rozkładu zanieczyszczeń w wodzie i powietrzu. Konstruowane fotoreaktory mają różną geometrię oraz mogą pracować w różnych warunkach. Typowe objętości robocze fotoreaktorów w skali laboratoryjnej mieszczą się w zakresie od 1 do 10 dm³ [196]. Konstrukcja fotoreaktora jest kluczowa dla zwiększenia skuteczności procesu fotokatalitycznego. Podstawowe elementy konstrukcji każdego fotoreaktora obejmują: zbiornik reakcyjny, źródło promieniowania z układem zasilającym oraz układ chłodzący. Zbiornik reakcyjny powinien być wykonany z materiału obojętnego dla promieniowania absorbowanego przez fotokatalizator. W skali laboratoryjnej najczęściej stosowanymi materiałami wykorzystywanymi do budowy fotoreaktorów z oświetleniem zewnętrznym są materiały przezroczyste takie jak szkło kwarcowe (przenika 90% promieniowania z zakresu od UVC do MIR) lub szkło borokrzemowe (posiada wysoką odporność chemiczną i dużą odporność na zmiany temperatury pracy) oraz polimery m.in. polietylen PE, polichlorek winylu PVC, polimetakrylan metylu PMMA. Jeżeli w fotoreaktorze stosowane jest oświetlenie wewnętrzne może on być wykonany z materiału nieprzezroczystego np. stali nierdzewnej lub ze stopów tytanu [197].

Fotoreaktory najczęściej klasyfikujemy ze względu na sposób wprowadzenia katalizatora, źródło promieniowania oraz tryb pracy, co przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Klasyfikacja reaktorów fotokatalitycznych [198].

Ze względu na sposób wprowadzenia fotokatalizatora do układu, reaktory fotokatalityczne można podzielić na fotoreaktory z fotokatalizatorem w zawiesinie i fotoreaktory

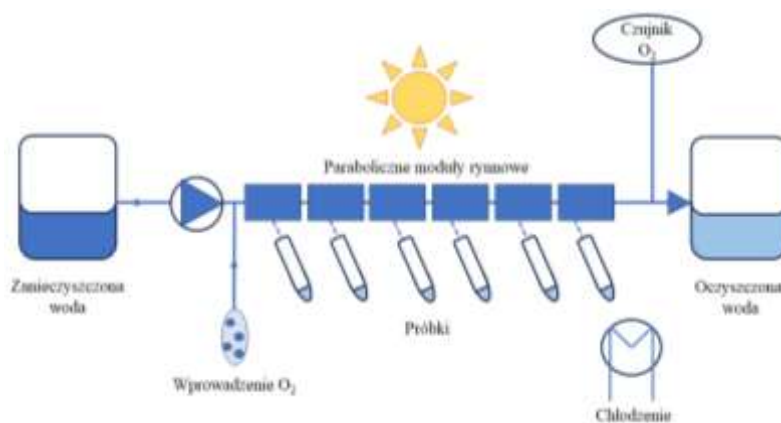
z fotokatalizatorem immobilizowanym na nośniku (Rys. 7). Do najczęściej stosowanych nośników, należą: szkło borokrzemowe, pumeks, stal nierdzewna, zeolity czy włókna szklane [199]. Formuje się je w postaci cylindrów, arkuszy, płyt, kulek itp. Sposób immobilizacji fotokatalizatora może wpływać na wydajność procesu fotokatalitycznego, gdyż od zastosowanego rozwiązania zależy wielkość powierzchni czynnej fotokatalitycznie [200]. Porównując wpływ sposobu wprowadzenia fotokatalizatora na efektywność procesu można stwierdzić, że reaktory z fotokatalizatorem umieszczonym na nośniku charakteryzują się mniejszą efektywnością degradacji zanieczyszczeń obecnych w wodzie niż fotoreaktory, w których stosuje się fotokatalizator w zawiesinie. Wynika to z dużych strat energii spowodowanych odbiciem, absorpcją światła i jego rozpraszaniem przez wodę oraz obecne w niej zanieczyszczenia (np. materię organiczną), niskim stosunkiem powierzchni fotokatalitycznej do objętości oczyszczanej wody oraz brakiem możliwości dostosowania ilości fotokatalizatora do składu oczyszczanego roztworu [33, 199]. Istotną wadą stosowania fotokatalizatorów w zawiesinie są trudności z ich odseparowaniem od oczyszczanej wody [199].

Znaczny koszt budowy fotoreaktora związany jest montażem i eksploatacją źródła promieniowania elektromagnetycznego, które może być umieszczone zarówno wewnątrz (np. lampy rtęciowe nisko-, średnio- i wysoko- ciśnieniowe, lampy fluorescencyjne, diody LED), jak i poza fotoreaktorem (np. lampy zewnętrzne, promieniowanie słoneczne). Tradycyjne stosowane zanurzeniowe lampy rtęciowe emitujące światło z zakresu UV posiadają szereg wad, do których zaliczyć należy: krótki okres użytkowania (od 500 do 2000 godzin), podatność na uszkodzenia i wysoką wybuchowość, obecność toksycznej rtęci (światło powstaje dzięki wyładowaniu elektrycznemu w jej parach) oraz problemy związane z utylizacją pozostałości lamp. Ponadto lampy rtęciowe o średnim i wysokim ciśnieniu charakteryzują się bardzo wysokim zużyciem energii elektrycznej, co wynika z konieczności zastosowania dodatkowego chłodzenia podczas ich pracy, w temperaturach od 600 do 900 °C [201]. Z tego powodu lampy rtęciowe są wycofywane z użycia.

Ostatnie osiągnięcia w technologii LED otwierają nowe możliwości ich zastosowania w konstrukcji fotoreaktorów. Diody LED mogą emitować światło ultrafioletowe lub widzialne o różnym zabarwieniu (np. niebieskie, czerwone, zielone itd.). W przeciwieństwie do lamp rtęciowych, diody LED nie zawierają rtęci i mogą być eksploatowane przy niższych napięciach. Wymiary rzędu kilku milimetrów i montaż na elastycznych taśmach umożliwiają oświetlenie

punktowe wybranych obiektów. Diody LED nie wymagają czasu na rozgrzanie i charakteryzują się długą żywotnością (do 100 000 h) [202].

Jednym z największych problemów w konstrukcji reaktorów fotokatalitycznych do oczyszczania wody jest sposób umieszczenia źródła światła. W przypadku użycia lamp zanurzeniowych przeszkodą w uzyskaniu wysokiej efektywności jest osadzanie się cząstek fotokatalizatora na ich powierzchni. Powoduje ono ograniczenie ilości docierającego promieniowania i wymusza konieczność regularnego oczyszczania powierzchni lamp [203]. Znacznie prostszym rozwiązaniem jest umieszczenie źródła promieniowania nad powierzchnią reaktora i zastosowania zwierciadeł odbijających promieniowanie (ograniczenie strat związanych z rozproszeniem światła i jego małą transmisją w wodzie). Źródła światła można również umieścić wokół zbiornika z oczyszczaną wodą. Wykorzystanie naturalnego promieniowania słonecznego, docierającego do powierzchni Ziemi jest najbardziej ekologicznym rozwiązaniem w konstrukcji fotobioreaktorów do oczyszczania wody. Docierające do powierzchni Ziemi promieniowanie, o długości fali $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$, ma natężenie wynoszące $20 - 30 \text{ W} \times \text{m}^{-2}$ i dostarcza $0,2 - 0,3 \text{ mol fotonów} \times \text{m}^{-2} \times \text{h}^{-1}$, co uważa się za wystarczające do przeprowadzenia fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń w wodzie [35]. W przypadku fotoreaktorów wykorzystujących promieniowanie słoneczne stosuje się moduły wyposażone w kolektory słoneczne zaprojektowane w taki sposób, aby skutecznie wykorzystać zarówno promieniowanie bezpośrednie, jak i rozproszone. Przykładem może być paraboliczny reaktor rynnowy (ang. *parabolic trough reactor*, PTR), którego konstrukcja umożliwia 30 – 50-krotne zwiększenie efektywności wykorzystania promieniowania słonecznego z zakresu UVA. Światło słoneczne było skupiane przez 6 połączonych szeregowo parabolicznych modułów wyposażonych w lustrzane kolektory. Schemat reaktora PTR przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat parabolicznego reaktora rynnowego PTR [35].

Reaktory fotokatalityczne mogą być również klasyfikowane ze względu na tryb prowadzenia procesu oczyszczania wody [198, 200]. Większość z nich pracuje w sposób okresowy. Oczyszczany roztwór jest wprowadzany do zbiornika reaktora tylko na początku procesu i nie uzupełnia się go aż do jego zakończenia. Z reguły w tego typu reaktorach fotokatalitycznych stosuje się fotokatalizator zawieszony w wodzie. W celu skutecznego oczyszczania większych objętości wody wymagana jest jednak praca w trybie ciągłym.

W tym rozwiązaniu zanieczyszczoną wodę doprowadza się do zbiornika reakcyjnego i odprowadza z niego po oczyszczeniu w sposób ciągły. Ze względu na trudności związane z prowadzeniem procesu ciągłej separacji fotokatalizatora z zawiesiny w tego typu reaktorach stosuje się fotokatalizatory immobilizowane na nośniku [198]. W fotoreaktorach przepływowych stopień oczyszczenia wody można regulować poprzez kontrolę natężenia jej przepływu, który wpływa na zmianę czasu kontaktu zanieczyszczeń z fotokatalizatorem. Obiecującym rozwiązaniem są reaktory hybrydowe, w szczególności fotokatalityczne reaktory membranowe PMRs (ang. *photocatalytic membrane reactors*). Umożliwiają one połączenie fotokatalizy z separacją membranową i zatrzymanie fotokatalizatora w środowisku reakcji za pomocą membrany. W reaktorach typu PMRs fotokatalizator może być unieruchomiony na membranie (najczęściej ceramicznej, celulozowej lub wykonanej z polimeru) lub zawieszony w roztworze. Istotne jest to, że membrana pozwala w sposób ciągły oddzielać powstające w procesie fotokatalitycznym produkty, co znacząco zwiększa efektywność procesu [52, 204]. Transport przez membrany zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej, którą najczęściej jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Biorąc pod uwagę stosowane technologie przy budowie reaktorów hybrydowych typu PMR stosuje się niskie ciśnienia i technologie mikrofiltracji (MF) lub ultrafiltracji (UF) [146, 204-207].

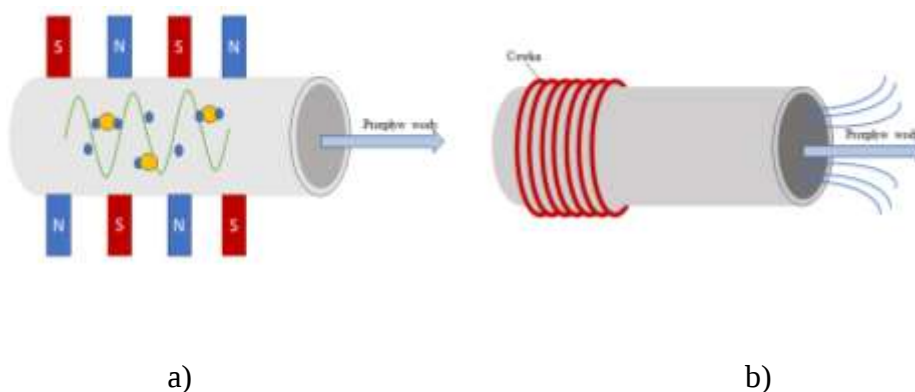
Istnieją również różnice w sposobie umiejscowienia membrany w reaktorze fotokatalitycznym. W przypadku zanurzenia membrany w reaktorze przeszkodą wpływającą na jej trwałość może być jej degradacja pod wpływem promieniowania. Umieszczenie membrany poza reaktorem może z kolei powodować trudności z utrzymaniem zadanego natężenia przepływu [207]. Z najnowszej literatury przedmiotu wiadomo, że istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów fotokatalitycznych stosowanych do dezynfekcji wody.

Biorąc pod uwagę pojawiające się nowe rozwiązania konstrukcyjne, zwłaszcza dotyczące zastosowania energooszczędnych źródeł światła lub światła słonecznego należy oczekiwać, że nastąpi przełom w zastosowaniu technik AOTs w dezynfekcji wody. Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że większość prac prowadzonych jest wciąż w skali laboratoryjnej

a większość prac badawczych koncentruje się wciąż wokół otrzymywania nowych, bardziej efektywnych fotokatalizatorów oraz wytłumaczeniem mechanizmu ich działania [52, 198].

Magnetyczne uzdatnianie wody jest procesem fizycznym, który zyskał uwagę badaczy jako obiecująca metoda rozwiązania problemów z jakością wody. Badania nad wykorzystaniem pola magnetycznego do uzdatniania wody trwają od lat sześćdziesiątych XIX w. Pierwotnie proponowano zastosowanie urządzeń z generatorem pola magnetycznego do ograniczenia wytrącania i osadzania się kamienia wewnątrz instalacji wodnych [121].

Magnetyczne oczyszczanie wody polega na przepuszczaniu wody przez pole magnetyczne o określonych właściwościach. Do uzdatniania wody w instalacjach wodnych stosuje się dwie konfiguracje reaktorów przepływowych: z magnesami stałymi (trwałe pole magnetyczne) oraz z elektromagnesami generującymi zmienne pole magnetyczne [121]. Najczęściej magnesy stałe wykonane są ze związków żelaza, niklu, kobaltu oraz pierwiastków ziem rzadkich [208]. Pole elektromagnetyczne generowane przez magnesy trwałe zależy od przestrzennego rozmieszczenia i ich liczby. Pole elektromagnetyczne może zostać wytworzone w wyniku przepływu prądu przez solenoid (cewkę składającą się z nawiniętego, długiego przewodu), a jego natężenie zmienia się w zależności od liczby cewek lub grubości drutu tworzącego solenoid [209]. Na Rys. 9 przedstawiono budowę reaktora magnetycznego z a) magnesami stałymi; b) cewką elektromagnetyczną.



Rys. 9. Budowa reaktora magnetycznego wytwarzającego pole magnetyczne: a) stałe; b) zmienne [121].

Woda przepływająca przez reaktor magnetyczny poddawana jest działaniu sił Lorentza (sił oddziałujących na poruszający się ładunek w polu magnetycznym), które odpowiadają za zwiększenie rozpuszczalności i powstawaniu zarodków krystalizacji soli rozpuszczonych

w wodzie [210]. Stwierdzono, że pole elektromagnetyczne jest w stanie przyspieszyć krystalizację słabo rozpuszczalnych soli słabych kwasów, takich jak węglany i fosforany. Mechanizm polega na zmianie orientacji spinu protonu, tym samym utrudniając transfer protonu do cząsteczki wody. Ponadto stwierdzono, że działanie pola magnetycznego powoduje obniżenie sił napięcia powierzchniowego [211].

Połączenie technologii membranowych (nano- lub ultra- filtracji; destylacji membranowej, odwróconej osmozy) i magnetycznego uzdatniania wody było tematem badań od ponad dwóch dekad [121]. Wyniki jednoznacznie wskazują, że wstępne poddanie wody działaniu pola magnetycznego (trwałego lub zmiennego) prowadzi do powstania bardziej porowatych osadów na membranach [212]. Pole magnetyczne powoduje zmniejszenie się krystalizacji węglanu wapnia (CaCO_3) na ścianie rur, a także wzrost strącania CaCO_3 w roztworze [213]. Natomiast zastosowanie zmiennego pola magnetycznego w połączeniu z odwróconą osmozą spowodowało strącanie CaCO_3 w postaci stałego proszku zawieszonego w wodzie, a nie jako kamień osadzający się na ściankach rur. Reaktory magnetyczne są także uznawane za skuteczne w kontrolowaniu rozrostu biofilmu wewnątrz instalacji wodnych [214].

W dostępnej literaturze nie znaleziono żadnego rozwiązania łączącego technologię fotokatalitycznego i magnetycznego oczyszczania wody. Dało to asumpt do powstania nowego rozwiązania konstrukcyjnego reaktora hybrydowego opisanego w rozdziale 7.4.1.

Część doświadczalna

6. Cel pracy i główne hipotezy badawcze

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było przeprowadzenie analizy dotyczącej intensyfikacji fotokatalitycznego procesu dezynfekcji wody z zastosowaniem wirującego pola magnetycznego. W badaniach wykorzystano modelowe szczepy bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* (ATCC 25922) oraz Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461).

Cele szczegółowe przeprowadzonych badań:

1. Zaprojektowanie, opracowanie zgłoszeń patentowych, budowa modelu fizycznego i przetestowanie prototypu reaktora hybrydowego, wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego (RMF) i źródła światła.
2. Określenie wpływu RMF na efektywność fotokatalitycznej dezynfekcji wody.
3. Dobór fotokatalizatora tytanowego do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej RMF.
4. Optymalizacja fotokatalitycznej dezynfekcji wody w reaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego RMF.
5. Ustalenie prawdopodobnego mechanizmu i wpływu wirującego pola magnetycznego na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody.

W niniejszej pracy badawczej przyjęto następujące hipotezy badawcze:

1. Wirujące pole magnetyczne RMF może powodować aktywację fotokatalizatorów TiO_2 .
2. Modyfikacja ditlenku tytanu metalami (złoto, platyna, srebro, miedź) może wpływać na jego aktywność fotokatalityczną w obecności światła i RMF.
3. Rozwiązanie konstrukcyjne (reaktor hybrydowy) może stanowić innowacyjne rozwiązanie umożliwiające oczyszczenie wody z Gram-ujemnych i Gram-dodatnich mikroorganizmów chorobotwórczych.

7. Materiały i metody

7.1. Charakterystyka stosowanych materiałów

7.1.1. Fotokatalizatory komercyjne

W badaniach wykorzystano fotokatalizatory AEROXIDE® TiO₂ P25 (Nippon Aerosil Co., Ltd, Japonia), KRONOClean7000 (Kronos, International INC, USA) oraz anataz (nr katalogowy 637254, Sigma Aldrich⁵, Niemcy), które są dostępne komercyjnie. Ich właściwości fizykochemiczne zostały opisane przez producentów i zespoły badawcze pracujące nad wykorzystaniem procesu fotokatalizy [215 – 223]. Wszystkie fotokatalizatory charakteryzują się potwierdzonymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi, co było dodatkową przesłanką ich wyboru [62, 224 – 227].

W tabeli 2 zestawiono wybrane właściwości fizykochemiczne zastosowanych fotokatalizatorów komercyjnych [216 – 218]. Większość fotokatalizatorów ma kolor biały i ze względu na znaczący udział w ich składzie fazy anatazu, aktywowane są światłem UVA. KronoClean700 ze względu na zawartość węgla ma kolor lekko żółty. Fotokatalizator ten może być wzbudzony za pomocą światła widzialnego (Vis).

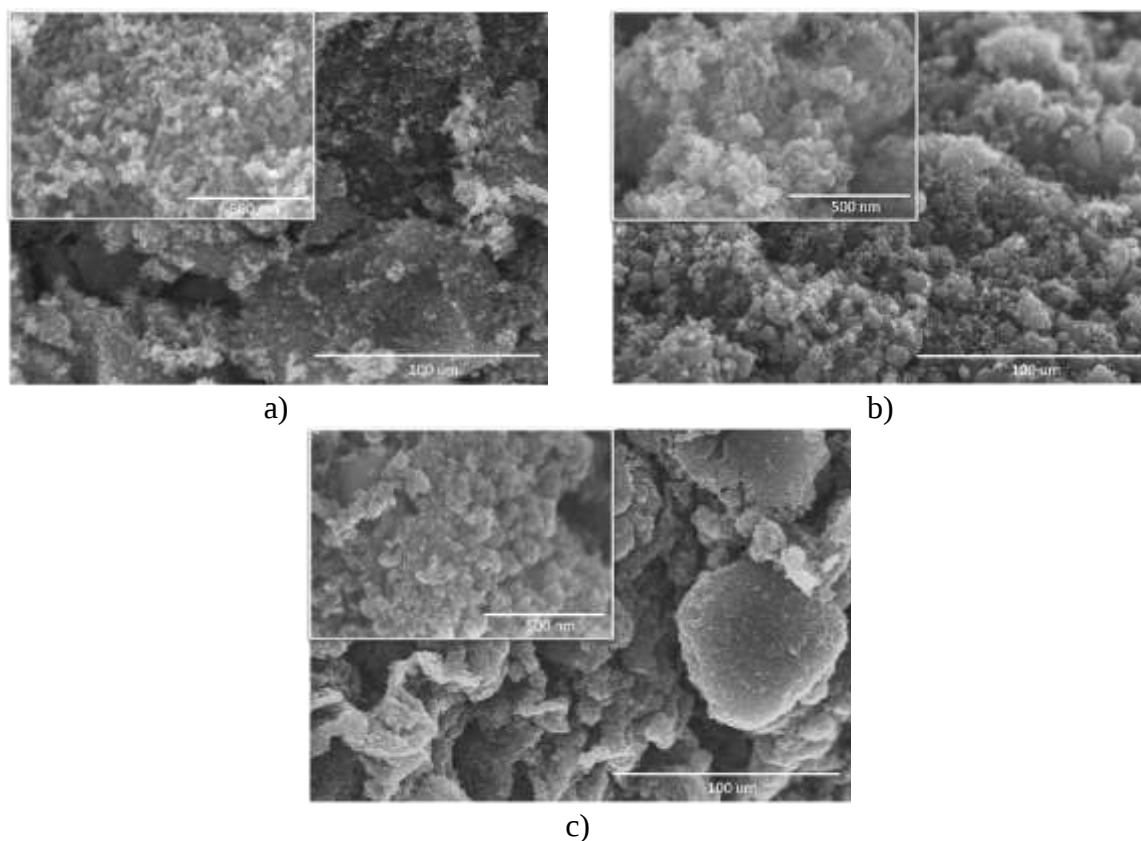
Tabela 2. Charakterystyka zastosowanych fotokatalizatorów komercyjnych.

Fotokatalizator Właściwość	Homogenizowany AEROXIDE® TiO ₂ P 25 oznaczany jako HomoP25	Anataz (Sigma Aldrich) oznaczony jako anataz (Sigma)	KRONOClean7000 oznaczony jako KRONOClean7000
Udział fazowy anatazu [%]	75 – 78	100	80 – 90
Udział fazowy rutylu [%]	14	0	10
Udział fazy amorficznej [%]	8	0	0
Wielkość krystalitów anatazu [nm]	25,3	< 25	15
Zakres promieniowania stosowanego do aktywacji	UVA	UVA	Vis
Powierzchnia właściwa σ_m (obliczona metodą BET) [m ² × g ⁻¹]	35 – 65	45 – 55	225

⁵ obecnie Merck

pH roztworu		3,5 – 4,5	-	4 – 9
Kolor		biały	biały	jasnożółty
Gęstość nasypowa [$\text{g} \times \text{dm}^{-3}$]		100 – 180	-	350
Zawartość [%]	Al_2O_3	< 0,3	-	-
	SiO_2	< 0,2	-	-
	Fe_2O_3	< 0,01	-	-
Zawartość TiO_2 [%]		> 99,5	100	> 87,5
Zawartość C [% wag.]		-	-	0,96

Do analizy morfologii fotokatalizatorów użyto skaningowy mikroskop elektronowy SEM (SU8020, Hitachi, Japonia). przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Na rysunku 10 przedstawiono zdjęcia SEM fotokatalizatorów komercyjnych.



Rys. 10. Zdjęcia SEM fotokatalizatorów komercyjnych: a) HomoP25; b) anataz (Sigma); c) KRONOClean7000.

Na podstawie analizy zdjęć stwierdzono, że większość fotokatalizatorów zbudowana jest z krystalitów o rozmiarach mniejszych niż 50 nm.

7.1.2. Fotokatalizatory modyfikowane metalami

Fotokatalizatory modyfikowane platyną, srebrem i miedzią zostały przygotowane przez zespół dr. inż. Ewy Kowalskiej, prof. UJ w Institute for Catalysis Uniwersytetu Hokkaido (Sapporo, Japonia).

Do otrzymania fotokatalizatorów modyfikowanych platyną użyto wyjściowy tlenek tytanu(IV) o komercyjnej nazwie P25 (Nippon Aerosil Co., Ltd, Japonia). Ze względu na jego dużą niejednorodność krystalograficzną (zmienny stosunek faz anatazu/rutyłu/fazy amorficznej) został on poddany procesowi homogenizacji. W tym celu do 20 g P25 dodano 0,2 L ultraczystej wody (Milli-Q) i mieszano mechanicznie przez 24 h. Następnie zawiesinę liofilizowano przez 24 h w temperaturze $-80,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (193 K) pod ciśnieniem $< 10\text{ Pa}$ [228]. Do modyfikacji powierzchni fotokatalizatora nanocząstkami platyny (0,5% i 2,0% wag. Pt) wykorzystano metodę fotoosadzania (fotodepozycji). Proces przeprowadzono z wykorzystaniem wysokociśnieniowej lampy rtęciowej o mocy 400 W, emitującej światło o długości fali $\lambda > 290\text{ nm}$. W pierwszym etapie do 25 ml wodnego roztworu metanolu 1:1 (v/v) dodano 500 mg tlenku tytanu(IV), a następnie wodny roztwór kwasu chloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$). W kolejnym etapie z próbowki usuwano powietrze, stosując 15 minutowe przepłukiwanie argonem (warunki anaerobowe) lub tlenem (warunki aerobowe). Eliminację powietrza była konieczna, gdyż obecność tlenu powoduje wyłapywanie fotogenerowanych elektronów, które są odpowiedzialne za redukcję kationów platyny. Zazwyczaj fotodepozycję prowadzi się w warunkach beztlenowych, ponieważ w warunkach tlenowych przebiega ona znacznie wolniej. W wyniku fotodepozycji tlenowej otrzymuje się bardziej jednorodnie strukturalnie fotokatalizatory.

Fotodepozycję platyną prowadzono w próbkach uszczelnionych gumowym korkiem, umieszczanych w termostatowanej łaźni wodnej, w stałej temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 K) przy ciągłym mieszaniu (1000 RPM). Proces fotodepozycji i formowania nanocząstek platyny w warunkach anaerobowych, przebiegał kilka minut, natomiast proces fotodepozycji aerobowej zajmował ok. 3h. Po zakończeniu procesów fotodepozycji próbki przemywano trzykrotnie metanolem i pięciokrotnie wodą, a następnie suszono. Próbki oznaczano podając zawartość platyny (0.5Pt lub 2.0Pt), warunki fotodepozycji (Ar lub O_2). Skład Homo25 i uzyskanych po modyfikacji platyną TiO_2 określono z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej XRD [229]. Wyniki zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka wyjściowego (HomoP25) i modyfikowanych platyną fotokatalizatorów [229].

Próbka	Skład (% wag.)					Rozmiar krystalitów (nm)			
	anataz	rutyl	faza amorficzna	Pt	PtO _x	anataz	rutyl	Pt	PtO _x
HomoP25	77,0	13,8	9,2	-	-	25,3	39,6	-	-
2.0Pt@HomoP25	73,9	13,2	8,8	1,6	2,5	21,6	37,6	12,3	6,7
0.5Pt@HomoP25	75,6	13,6	9,0	0,3	1,5	21,7	39,5	1,0	8,5

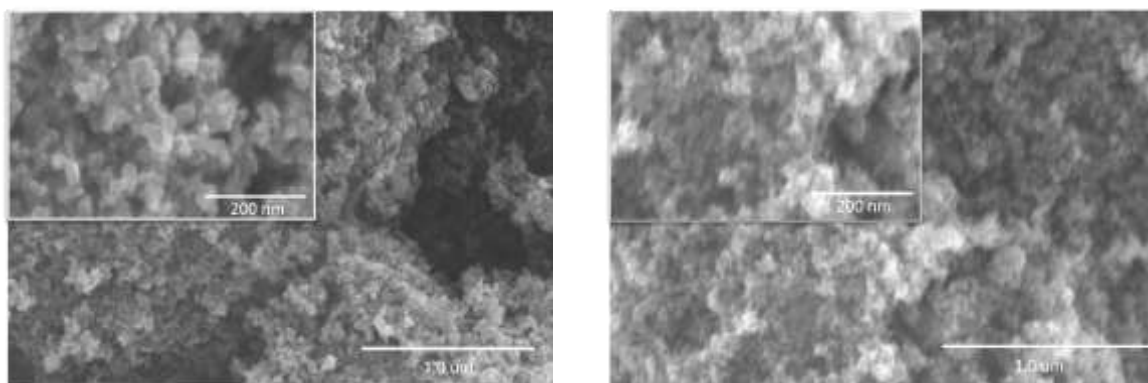
Fotokatalizatory domieszkowane miedzią, złotem i srebrem otrzymano w podobny sposób jak fotokatalizatory modyfikowane platyną. Jako prekursory metali zastosowano odpowiednio: CuSO₄, HAuCl₄ × H₂O oraz AgNO₃. W wyniku przeprowadzonych procesów fotoosadzania otrzymano 2 fotokatalizatory o 2% wag. dodatku Au i Ag (2.0Au@HomoP25, 2.0Ag@HomoP25) oraz 3 fotokatalizatory z dodatkiem miedzi (0.5Cu@HomoP25, 2.0Cu@HomoP25, 5.0Cu@HomoP25). Charakterystyka materiałów została przedstawiona w Tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku domieszkowania HomoP25 złotem lub srebrem [230] lub miedzią [231].

Próbka	Rozmiar krystalitów [nm]				Powierzchnia właściwa [m ² × g ⁻¹]	LSPR ⁶ [nm]	Kolor
	TiO ₂	Au	Ag	Cu _x O			
2.0Au@HomoP25	25,3 (anatyz) 39,6 (rutyl)	17,0	–	–	–	553 – 570	brunatny
2.0Ag@HomoP25		–	19,8	–	–	505 – 595	fioletowy
0.5Cu@HomoP25		–	–	72,4	202,4	400 – 500	jasno- niebieski
2.0Cu@HomoP25		–	–	54,4	251,2	400 – 600	jasno- niebieski
5.0Cu@HomoP25		–	–	68,0	238,3	400 – 600	niebieski

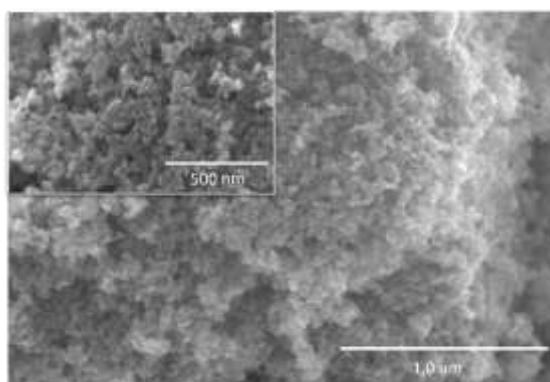
⁶ LSPR (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*, zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy) - zjawisko optyczne zachodzące w nanocząstkach metali szlachetnych (np. złota, srebra, miedzi), gdy ich swobodne elektrony kolektywnie oscylują w odpowiedzi na padające promieniowanie elektromagnetyczne (światło).

Na Rys. 11 przedstawiono zdjęcia otrzymanych fotokatalizatorów domieszkowanych złotem, srebrem i miedzią wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (model SU8020, Hitachi, Japonia).

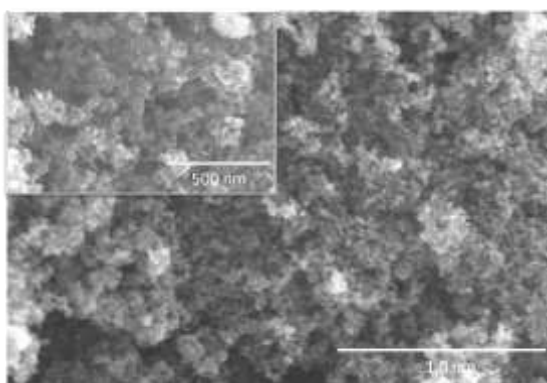


a)

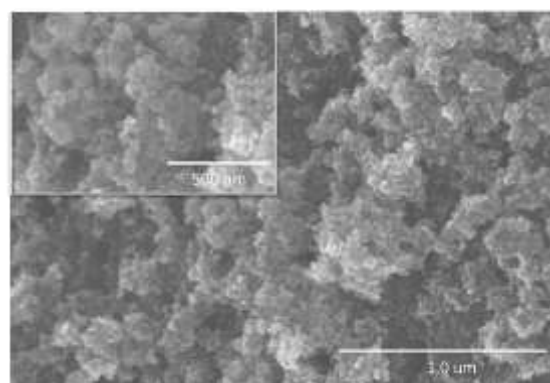
b)



c)



d)



e)

Rys. 11. Zdjęcia SEM fotokatalizatora: a) 0.5@HomoP25; b) 2.0Cu@HomoP25; c) 5.0Cu@HomoP25; d) 2.0Au@HomoP25; e) 2.0Ag@HomoP25.

Na podstawie analizy zdjęć można stwierdzić, że cząstki metali są trudne do odróżnienia, co wynika zarówno z ograniczeń mikroskopii SEM, jak i podobieństwa rozmiarów osadzanych nanocząstek metali i krystalitów ditlenku tytanu (Tabela 4).

7.2. Charakterystyka zastosowanych szczepów bakterii

W badaniach wykorzystano Gram-ujemne bakterie *Escherichia coli*, szczep K12 (ATCC 25922), oraz Gram-dodatnie *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461), które zostały zakupione w amerykańskiej kolekcji American Type Culture Collection ATCC [232, 233].

7.2.1. Bakterie *Escherichia coli*

Pałeczka okrężnicy (*Escherichia coli*, *Escherich*,) została po raz pierwszy wyizolowana z flory jelitowej niemowląt w 1885 roku przez niemieckiego pediatrę Theodora Eschericha [234]. Bakterie *E. coli* należą do grupy bakterii Gram-ujemnych, które w metodzie barwienia Grama barwią się na kolor czerwono różowy. Pałeczki okrężnicy mają kształt wydłużonych, obłych cylindrów o długości 2,0 – 6,0 μm i szerokości 1,1 – 1,5 μm . Są względnie beztlenowe i nie tworzą przetrwalników. Dzięki wici posiadają zdolność ruchu. Gatunek ten, wraz z innymi bakteriami typu *coli*, powszechnie występuje w jelitach ludzi i kręgowców. Większość szczepów należy do niechorobotwórczych komensali, które stanowią zagrożenie jedynie dla pacjentów z obniżoną odpornością [235 – 236]. Szczepy patogenne *E. coli* wytwarzają różne czynniki zjadliwości, odpowiedzialne za wywołanie szerokiego spektrum chorób u ludzi i zwierząt np. biegunki, infekcji dróg moczowych, bakteriemii, sepsy⁷ oraz zapalenia opon mózgowych [235]. Szczep bakterii *E. coli* wytwarzających toksyny Shiga (STEC) oznaczony jako O157:H7 jest odpowiedzialny za wiele epidemii chorób przewodu pokarmowego na całym świecie [237].

Miano *coli* (miano pałeczek okrężnicy) jest używane od 1892 roku jako wskaźnik określający stopień zanieczyszczenia wody odchodami ludzkimi. Oznacza najmniejszą objętość badanego materiału, w którym znajduje się przynajmniej jedna żywa komórka *E. coli*. Woda do picia nie powinna zawierać bakterii *E. coli* (miano dla 100 cm^3 równe 0) [237]. Dla większości szczepów *E. coli* woda jest środowiskiem wtórnym, a ich obecność w wodzie wskazuje na niedawne pojawienie się zanieczyszczeń komunalnych (1 – 2 dni) [72, 235]. W ostatnich latach opisano szczepy tej bakterii utrzymujące się na glonach, w glebie, w osadach i na powierzchni pomp stosowanych do poboru wody. Możliwość długoterminowego wzrostu

⁷ Sepsa (łac. *sepsis*) – nie jest samodzielną jednostką chorobową a zespołem objawów chorobowych (zagrożających życiu), spowodowanych gwałtowną reakcją organizmu na infekcję, najczęściej bakteryjną.

E. coli poza ustrojem ludzi i zwierząt wykazano w jeziorach, rzekach, osadach, glebach oraz na piasku, roślinach i zwierzętach wodnych [236].

Ze względu na swoje unikalne cechy, takie jak prosta i tania metoda hodowli, zdolność do wzrostu zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, dostępność całej sekwencji genomu *E. coli* są modelową bakterią wykorzystywaną w badaniach laboratoryjnych i w biotechnologii [238].

7.2.2. Bakterie *Staphylococcus epidermidis*

Gronkowiec naskórny (*Staphylococcus epidermidis* Winslow & Winslow, 1908) to względnie beztlenowa bakteria Gram-dodatnia (w metodzie Grama barwi się na kolor ciemnofioletowy). Bakterie mają kształt ziarniaków o średnicy ok. 1,5 µm. *S. epidermidis* należy do grupy gronkowców koagulazo-ujemnych (CNS), którą różni się od gronkowców koagulazo-dodatnich CPS (należy do nich *Staphylococcus aureus*), brakiem enzymu koagulazy [239]. Gronkowiec naskórny należy do dominującym drobnoustrojów skóry (ok. 90% całej populacji). Występuje również na błonach śluzowych jamy ustnej, nosa, gardła, w drogach moczowo-płciowych oraz w jelicie grubym (czasami także w krętym). Jest komensalem człowieka tzw. patogenem oportunistycznym (nie wywołuje infekcji u ludzi zdrowych). Obecnie zajmuje trzecie miejsce na liście patogenów powodujących zakażenia przyszpitalne. Szczególnie predysponowani są chorzy po niedawno przebytej operacji wszczepiania sztucznych zastawek lub implantów, cewnikowani, zaintubowani lub dializowani. Dodatkowym problemem związanym z leczeniem zakażeń gronkowcem naskórnym jest obecność genów oporności na antybiotyki (AGRs). Wśród izolowanych w szpitalach szczepów *S. epidermidis* aż 75 – 90% wykazuje oporność na metycylinę, która jest używana jako antybiotyk pierwszego wyboru w leczeniu zakażeń gronkowcami. W przypadku gronkowca złocistego wskaźnik ten wynosi zaledwie 40 – 60% [240]. Bakterie *S. epidermidis* znaleziono również w wodzie basenowej [241 – 243]. Z tego powodu uważa się, że gronkowce mogą być lepszymi mikrobiologicznymi wskaźnikami jakości wody w basenach, jacuzzi i wodach użytkowanych rekreacyjnie niż bakterie z grupy *coli* [243 – 244].

7.3. Badania mikrobiologiczne

7.3.1. Przygotowanie hodowli bakteryjnych

Zakupione w ATCC szczepy zostały dostarczone w postaci liofilizowanych pelletów, które po otwarciu umieszczano w zalecanych, dla danego gatunku bakterii, pożywkach płynnych. Dla bakterii *Escherichia coli* zastosowano bulion wzbogacony EB (ang. *Enrichment Broth*), a dla *Staphylococcus epidermidis* bulion z wyciągiem mózgowo-sercowym BHI (ang. *Brain-Heart Infusion Broth*). Płynne media zostały przygotowane zgodnie z zaleceniami producentów. Ich składy podano w Tabeli 5.

Hodowlę bakterii w podłożach płynnych prowadzono przez 24 h, w temperaturze 37 °C. Następnie zawiesiny bakteryjne odwirowano w ultrawirówce (Microspin 12, Biosan, Litwa) przez 10 minut, przy prędkości 4000 RPM. Po zdekantowaniu supernatantu pozostały osad bakteryjny rozpuszczano w bulionie odpowiednim dla danego gatunku bakterii i 20% glicerolu w stosunku 1:1 (v/v). Kultury bakterii przechowywano w temperaturze – 20 °C przez okres nie dłuższy niż 3 miesiące.

Tabela 5. Skład podłoży płynnych i stałych stosowanych do przechowywania i hodowli szczepów bakteryjnych.

Gatunek bakterii	Podłoże płynne	Skład pożywki [g]
<i>Escherichia coli</i>	bulion wzbogacony, EB BioMaxima Sp. z o.o., Polska	pepton – 4,00
		ekstrakt mięsny – 0,40
		enzymatyczny hydrolizat
		kazeiny – 5,40
		ekstrakt drożdżowy – 1,70
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	bulion z wyciągiem mózgowo - sercowym BHI, BioMaxima Sp. z o.o., Polska	NaCl – 3,50
		wyciąg z mózgu cielęcego – 12,50
		wyciąg z serca wołowego – 5,00
		wyciąg z tkanek zwierzęcych – 10,00
		C ₆ H ₁₂ O ₆ – 2,00
		NaCl – 5,00
		Na ₂ HPO ₄ – 2,50

7.3.2. Testy mikrobiologiczne

W badaniach wykorzystano dwudziestoczerogodzinne hodowle płynne bakterii: *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* przygotowane zgodnie z opisem w podrozdziale 7.3.1. W dniu wykonania eksperymentu hodowle odwirowano i rozcieńczono 0,85% roztworem soli fizjologicznej NaCl dla *E. coli* i buforowanej fosforanami soli fizjologicznej PBS (8,0 g NaCl, 1,44 g Na₂HPO₄, 0,2 g KCl, 0,24 g KH₂PO₄; pH= 7,4), dla *S. epidermidis*. Końcowe stężenie bakterii wynosiło 0,5 według skali McFarlanda (Biomerieux, Francja), co odpowiada stężeniu bakterii ok. $1 \times 10^8 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$. Następnie zawiesiny bakterii rozcieńczano we właściwym dla danego gatunku buforze w celu uzyskania „zawiesin roboczych” o stężeniu ok. $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$. Do 100 cm³ uzyskanych zawiesin roboczych bakterii dodawano naważki testowanych fotokatalizatorów. Końcowe stężenie fotokatalizatorów wynosiło 0,01; 0,1; 0,5 g $\times \text{dm}^{-3}$. Kontrolę pozytywną stanowiły zawiesiny fotokatalizatorów i bakterii, które umieszczano w termostatowanym inkubatorze (brak światła i RMF), w temperaturze 37 °C. Kontrolę negatywną stanowiła zawiesina bakterii (stężenie komórek ok. $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$) w odpowiednim buforze.

Do określenia skuteczności przeprowadzonego procesu dezynfekcji wody w reaktorze hybrydowym zastosowano metodę posiewu powierzchniowego na sterylne podłoża stałe. W badaniach zastosowano następujące podłoża stałe: standardowy agar do liczenia bakterii PCA (ang. *Plate Count Agar*) dla *E. coli* i agar z wyciągiem mózgowo-sercowym BHI (ang. *Brain-Heart Infusion Agar*) dla *S. epidermidis*. Składy podłoży stałych podano w Tabeli 6. Po sterylizacji podłoża rozlewano na plastikowe, sterylne szalki Petriego wykonane z polistyrenu (d = 90 mm).

Tabela 6. Składy podłoży stałych.

Gatunek bakterii	Podłoże stałe	Skład pożywki [g]
<i>Escherichia coli</i>	PCA	enzymatyczny hydrolizat kazeiny – 5,00
	(ang. <i>Plate Count Agar</i>),	ekstrakt drożdżowy – 2,50
	BioMaxima	glukoza – 1,00
	Sp. z o.o., Polska	agar – 15,00
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	Agar z wyciągiem mózgowo – sercowym (BHI, ang. <i>Brain-Heart Infusion Agar</i>), BTL Sp. z o.o., Polska	pepton – 10,00
		wyciąg z mózgu cielęcego – 12,50
		wyciąg z serca wołowego – 5,00
		glukoza – 2,00
		chlorek sodu – 5,00
		fosforan dwusodowy – 2,50
		agar – 15,00

Próby pobierano po 1 h i 3 h. W celu określenia liczby bakterii wykonywano rozcieńczenia seryjne 1 : 100, 1 : 1000 i 1 : 10 000 w buforach odpowiednich dla danego gatunku bakterii. Dla każdego zestalonego podłoża oraz rozcieńczenia przygotowywano po 3 szalki Petriego. Posiew polegał na naniesieniu 0,25 cm³ kolejno wybranych rozcieńczeń na powierzchnię agaru i rozprowadzenie ich jałową głaszczką. Płytki inkubowano w temperaturze 37 °C przez 24 h. Następnie zliczono widoczne kolonie przy pomocy półautomatycznego licznika kolonii (LKB 2002, POL-EKO Sp. z o.o., Polska). Przy określeniu liczby bakterii po posiewie na podłożu stałe założono, że liczba powstających kolonii odpowiada liczbie żywych komórek w badanej próbie. Do obliczeń liczby bakterii w zawiesinie wykorzystywano wzór 6:

$$N = a \times b \times n \quad (6)$$

N – liczba bakterii w zawiesinie,

a – średnia liczba kolonii bakterii z 3 płytek Petriego wysianych dla danego rozcieńczenia,

b – odwrotność wysianego rozcieńczenia (1 : 0,25 cm³),

n – współczynnik rozcieńczenia.

Wynik podawano w jednostkach tworzących kolonie CFU (ang. *Colony Forming Units*) w 1 cm³ zawiesiny. Analizę statystyczną prowadzono z wykorzystaniem programu Microsoft Excel 2021 i Statistica 13. Do analizy statystycznej wykorzystano metodę ANOVA, aby określić czy występujące różnice między badanymi czynnikami są istotne statystycznie oraz test Tukeya, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$, na podstawie którego określono czy średnie wartości różnych grup różnią się od siebie w sposób statystycznie istotny.

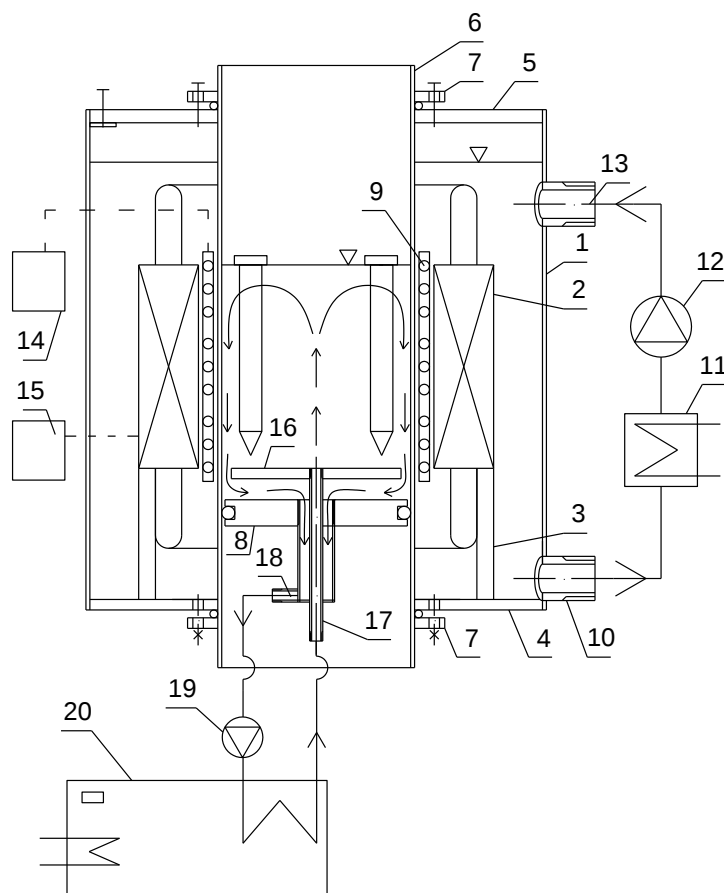
Na podstawie wykonanej analizy ANOVA utworzono także modele dezynfekcji w zastosowanych warunkach za pomocą metody powierzchni odpowiedzi RSM (ang. *Response Surface Methodology*). Pozwala ona na znalezienie matematycznego opisu tzw. funkcji odpowiedzi modelu w (n + 1) wymiarowej przestrzeni, jako funkcji n parametrów optymalizacyjnych. Mogą być one następnie wykorzystane do konstrukcji funkcji celu i/lub warunków ograniczających. Kryteria zakończenia procesu optymalizacji opierają się na założeniu odpowiedniej wartości błędu względnego zmiany parametrów optymalizacyjnych i/lub funkcji celu [245]. Do identyfikacji czynników istotnych dla procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z wykorzystaniem fotokatalizatorów otrzymanych po modyfikacji HomoP25 metalami (Pt, Ag, Au i Cu) dokonano analizy 3 parametrów procesu: x_1 , x_4 – zawartość metalu [%], x_2 – czas [h] i x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego RMF.

Zastosowano centralny kompozycyjny układ eksperymentalny (CCD), pozwalający na uzyskanie modelu o wysokiej zdolności predykcyjnej, a następnie dopasowano wielomianowe równania regresji drugiego stopnia, opisujące zależność między zmiennymi procesowymi a skutecznością dezynfekcji. Wielomianowe równania regresji umożliwiły sporządzenie trójwymiarowych wykresów 3D (ang. *three-dimensional space*) przedstawiających wpływ badanych parametrów na usuwanie bakterii z wody. Wartość prawdopodobieństwa testowego p_v określa prawdopodobieństwo, że obserwowane różnice między grupami są wynikiem przypadku, przy określonym poziomie ufności. Na podstawie testu Fishera-Snedecora (ang. *F-Snedecor test*) obliczana się wartość statystyki F_v . Wartość F_v to miara stosunku wariancji między grupami do wariancji wewnątrz grup w analizie wariancji (ANOVA). Wysoka wartość F_v sugeruje, że różnice między grupami są większe niż zmienność wewnątrz grup, co wskazuje na istotność efektu. Niska wartość F_v oznacza, że zmienność między grupami nie różni się znacząco od zmienności losowej. Według modelu, interakcje kwadratowe między czynnikami nie są istotne, co sugeruje, że zmiany czynników wpływają liniowo na zmniejszenie liczby bakterii. Współczynnik R^2 (współczynnik determinacji) to miara dopasowania modelu regresji do danych. Pokazuje, jaka część zmienności zmiennej zależnej (liczby bakterii) jest wyjaśniona przez zmienne niezależne (np. czas, częstotliwość wirującego pola magnetycznego, zawartość metalu). R^2 skorygowane koryguje wartość R^2 , uwzględniając liczbę zmiennych w modelu. R^2 przewidywane ocenia, jak dobrze model przewiduje nowe dane, których nie użyto do jego stworzenia.

7.4. Badania wpływu światła i wirującego pola magnetycznego na fotokatalityczną dezynfekcję wody

7.4.1. Konstrukcja hybrydowego reaktora, wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego (RMF) i źródło światła

W pierwszym etapie prac, zaprojektowano i skonstruowano reaktor z generatorem wirującego pola magnetycznego (RMF). Elektromagnetyczny reaktor z systemem stabilizacji temperaturowej wykonano ze stali. Składał się on ze: zbiornika, generatora pola elektromagnetycznego, podpory generatora, dna zbiornika, pokrywy zbiornika, komory procesowej reaktora, kołnierzy montażowych dna komory, wylotów i wlotów zbiornika, wymiennika ciepła, pompy obiegowej chłodziwa generatora pola elektromagnetycznego, zasilania generatora pola, przegrody, wlotów i wylotów komory reaktora, pompy obiegowej termostatu oraz termostatu. Generator wirującego pola magnetycznego stanowił trójfazowy stojan silnika indukcyjnego typu 2SIE160M4-B (CELMA Indukta S.A., Polska), który podłączono w gwiazdę i zasilono trójfazowym prądem przemiennym. Częstotliwość zastosowanego pola elektromagnetycznego była regulowana poprzez sterowanie falownikiem (M200-042, NIDEC CORPORATION, Japonia) w przedziale od 1 do 50 Hz. Generator pola elektromagnetycznego chłodzono przy użyciu oleju dielektrycznego (Polsil, OM-10, „Silikony Polskie” Ltd., Polska). Ciecz dielektryczna zasysana była przez pompę cyrkulacyjną (OMIS 25 – 60/180, Omnigena, Polska) z dna zbiornika i następnie przepływa przez płytowy wymiennik ciepła (PGM-1c-40, PROMAG SERWIS Sp. z o.o., Polska), gdzie oddawała nadmiar ciepła, a następnie była zwracana do zbiornika. W kolejnym etapie elektromagnetyczny reaktor wyposażono w źródło światła, które oddzielno od komory procesowej ścianą wykonaną z poliwęglanu o grubości 2 mm. Wysokość komory procesowej wynosiła 270 mm, a jej średnica wewnętrzna – 140 mm. Schemat reaktora przedstawiono na Rys. 12, a na Rys. 13 przedstawiono dokumentację zdjęciową prezentującą wygląd reaktora.

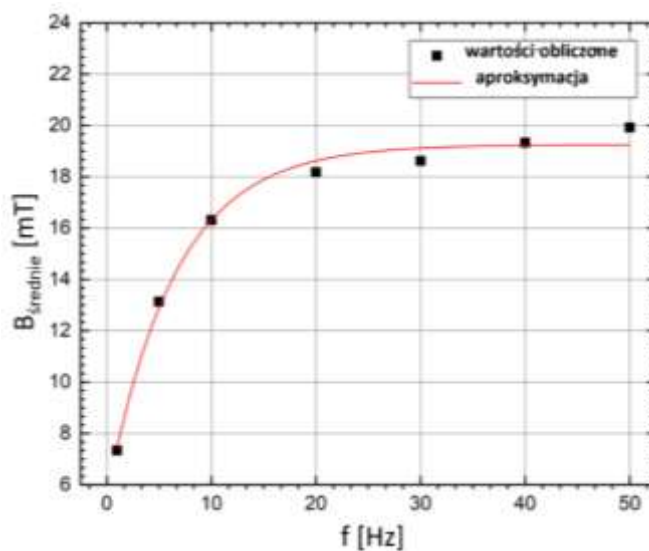


Rys. 12. Schemat fotoreaktora hybrydowego z generatorem wirującego pola magnetycznego [229]; 1 – zbiornik, 2 – generator pola elektromagnetycznego, 3 – podpora uzwojenia, 4 – dno zbiornika, 5 – pokrywa zbiornika, 6 – komora procesowa reaktora, 7 – kołnierz montażowy, 8 – dno komory, 9 – źródło światła, 10 – wylot zbiornika, 11 – wymiennik ciepła, 12 – pompa obiegowa chłodziwa generatora pola elektromagnetycznego, 13 – wlot zbiornika, 14 – zasilanie źródła światła, 15 – zasilanie generatora pola elektromagnetycznego, 16 – przegroda, 17 – wlot komory reaktora, 18 – wylot komory reaktora, 19 – pompa obiegowa termostatu, 20 – termostat.



Rys. 13. Fotoreaktor hybrydowy z generatorem pola elektromagnetycznego wykonany w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej ZUT w Szczecinie.

Zastosowany RMF scharakteryzowano za pomocą pomiarów indukcji magnetycznej. Eksperymenty wykonano zgodnie z procedurą opracowaną przez Rakoczego i Masiuka [132]. Zależność indukcji magnetycznej od częstotliwości RMF przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 14. Zależność między uśrednionymi wartościami indukcji magnetycznej B (wartości obliczone), a częstotliwością f wirującego pola magnetycznego.

W przypadku niniejszych badań zastosowano RMF o częstotliwości f równej 5 Hz, 25 Hz i 50 Hz. Wartości indukcji magnetycznej dla zastosowanych częstotliwości przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Maksymalne i uśrednione wartości indukcji magnetycznej wytwarzanej przez generator wirującego pola magnetycznego (RMF).

Częstotliwość [Hz]	Maksymalna wartość indukcji magnetycznej wytwarzanej przez generator RMF [mT]	Średnia wartość indukcji magnetycznej RMF wytwarzanej przez generator RMF [mT]
5	25,36	13,13
25	37,06	18,40
50	42,64	19,92

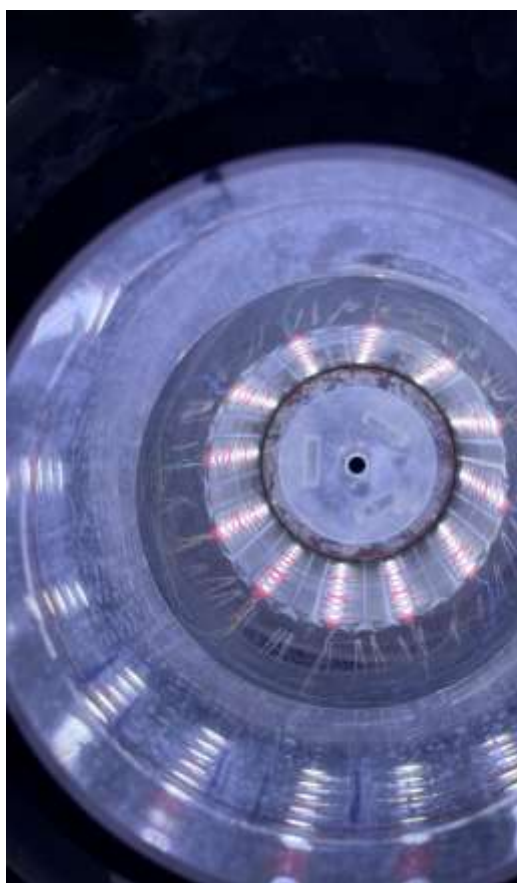
Procesy z udziałem mikroorganizmów wymagają zapewnienia stabilnej temperatury przez cały czas jego trwania. Z tego powodu komora procesowa reaktora hybrydowego była połączona z termostatem typu UT-2/77 poprzez płytowy wymiennik ciepła. Woda z wnętrza komory reaktora była zasysana przy pomocy pompy (19). Następnie, przepływała w obiegu zamkniętym do wymiennika płytowego ciepła, skąd była zwracana do komory procesowej (6) (Rys. 12). Cyrkulacja wody wewnątrz komory procesowej była regulowana przez przegrodę o średnicy mniejszej niż średnica reaktora, zamontowanej przy jego dnie. Natężenie przepływu wody chłodzącej wynosiło $7 \text{ dm}^3 \times \text{min}^{-1}$. Zastosowany system termoregulacyjny pozwalał na utrzymanie temperatury procesu w zakresie $37 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

W prototypowej konstrukcji fotoreaktora hybrydowego z generatorem wirującego pola magnetycznego zamontowano taśmy z diodami LED typu IP 20, pozbawione elementów ulegających degradacji w kontakcie z czynnikiem chłodzącym.

W fotoreaktorze zamontowano 12 pionowych taśm diod LED typu IP 20, emitujących widzialne światło białe zimne o napięciu zasilania 12 V IP20 SMD2835; LTC Sp. z o.o., Polska). Każda z 12 taśm zawierała 12 diod. Zostały one zamontowane pomiędzy generatorem pola elektromagnetycznego, a cylindryczną ścianą komory procesowej reaktora co 30° . Sposób montażu diod przedstawiono na rysunku 15. Strumień świetlny zastosowanych diod wynosił $1200 \text{ lm} \times \text{m}^{-1}$, przy poborze mocy $14,4 \text{ W} \times \text{m}^{-1}$.

Strumień promieniowania na jednostkę powierzchni (irradiancja) zastosowanych diod LED/Vis wynosił $0,45 \text{ W} \times \text{m}^{-2}$ i nie ulegał zmianie pod wpływem działania pola magnetycznego.

Pomiarów irradiancji dokonano za pomocą miernika irradiancji HD2102.2 (Senseca Italy S.r.l. (Delta Ohm, Włochy), wyposażonego w sondę pomiarową LP471RAD.



a)



b)

Rys. 15. Komora procesowa i mocowanie diod LED a) wewnątrz pustej komory procesowej; b) sposób umieszczenia diod LED/Vis.

Badania nad fotokatalityczną dezynfekcją wody prowadzono w sterylnych próbkach typu Falkon, wykonanych z polipropylenu o pojemności 15 cm³. Próbki mocowano na samodzielnie wykonanym polimerowym uchwycie wykonanym z PLEXIGLAS, przeznaczonym na 12 próbek. Wygląd uchwytu wraz z próbkami przedstawiono na rysunku 16. Rozmieszczenie otworów na próbki, zaprojektowano w taki sposób by każda z nich była równomiernie oświetlana i wartość indukcji magnetycznej w ich wnętrzu miała wartość maksymalną. Uchwyt umieszczano w komorze procesowej (6) (Rys. 15).



Rys. 16. Uchwyt do umieszczania probówek w reaktorze.

Zaproponowane rozwiązanie konstrukcyjne hybrydowego reaktora, wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego (RMF) i źródło światła uzyskało prawo patentowe nr P. 244338 [246]. Ponadto uzyskano ochronę na modyfikacje konstrukcji opisanego reaktora hybrydowego, które mogą znaleźć zastosowanie w procesach biotechnologicznych (P.438454, P. 438453) [247, 248]. Do ochrony prawnej zgłoszono również sposób prowadzenia fotokatalitycznej dezynfekcji wody, wspomaganej wirującym polem magnetycznym RMF.

7.5. Badanie mechanizmu fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym

7.5.1. Pomiar ilości rodników hydroksylowych metodą spektrofotometrii fluorescencyjnej

Do pomiaru ilości rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$ powstających na powierzchni fotokatalizatorów w trakcie procesu fotokatalitycznego zastosowano spektroskopię fluorescencyjną. Zasada pomiaru ilości rodników $\bullet\text{OH}$ opiera się na pomiarze fluorescencji kwasu 2-hydroksytereftalowego. Według Ishibashiego, intensywność fluorescencji (powierzchnia piku) przypisywanego kwasowi 2-hydroksytereftalowemu (2-HTA) jest proporcjonalna do ilości rodników $\bullet\text{OH}$ [249].

W celu określenia zmian fluorescencji kwasu tereftalowego (TA) związanej z powstawaniem rodników hydroksylowych na powierzchni badanych fotokatalizatorów, zawieszono 0,02 g fotokatalizatorów w roztworze kwasu tereftalowego (Merck KGaA, Niemcy) o stężeniu $0,083 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$. Następnie powstały roztwór poddawano działaniu światła LED/Vis, wirującego pola magnetycznego RMF, o częstotliwości 50 Hz oraz światła i RMF. Fluorescencję kwasu 2-hydroksytereftalowego określono w czasie t_0 , po 1 h i 3 h trwania procesu. W celu wzbudzenia fluorescencji kwasu 2-hydroksytereftalowego zastosowano wiązkę promieniowania o długości fali $\lambda = 315 \text{ nm}$, natomiast pomiar emisji wykonano przy długości fali wynoszącej $\lambda = 420 \text{ nm}$. Pomiarów wykonano za pomocą czytnika mikropłytek Synergy-2, (BioTek Instruments, USA). Wyniki pomiarów przedstawiono jako zależność fluorescencji (ilości rodników) od czasu trwania procesu.

7.5.2. Badanie aktywności katalazy

Katalaza CAT (EC 1.11.1.6) to enzym z grupy oksydoreduktaz, który katalizuje proces rozkładu nadtlenu wodoru (H_2O_2) do wody i tlenu [250]. Miarą aktywności katalazy jest ilość rozłożonego H_2O_2 . W eksperymencie przyjęto hipotezę, że nadtlenek wodoru powstaje w procesach metabolicznych (endogennie) zachodzących w komórkach bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* oraz na skutek reakcji oksydoredukcyjnych zachodzących w trakcie prowadzenia procesu fotokatalitycznego, wspomaganego wirującym polem magnetycznym (egzogennie).

Zasada oznaczenia aktywności katalazy polega na oznaczeniu ilości substratu (H_2O_2) nierozłożonego przez enzym w reakcji z molibdenianem(VI) amonu $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ [251].

W wyniku reakcji powstaje żółty kompleks, którego absorbancję określa się spektrofotometrycznie przy długości fali $\lambda = 374$ nm. Oznaczenia aktywności katalazy bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* wykonano w czasie t_0 oraz po czasie 1 h i 3 h. W tym celu do $0,1 \text{ cm}^3$ zawiesin bakteryjnych z dodatkiem fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 dodawano 1 cm^3 0,3% H_2O_2 . Po trzyminutowej inkubacji w temperaturze 37°C , reakcję rozkładu nadtlenu wodoru zatrzymywano poprzez dodanie 3 cm^3 32,4 mM roztworu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Oznaczenie wykonano również dla próby kontrolnej (bez fotokatalizatora). Do bezbarwnych mikropłytek 96-dołkowych z płaskim dnem, wykonanych z polipropylenu (Corning HTL S.A., Polska) nanoszono $0,1 \text{ cm}^3$ powstałych zawiesin i wykonywano pomiar absorbancji z wykorzystaniem czytnika mikropłytek Synergy-H1 (BioTek Instruments, USA). W ten sam sposób przeprowadzono pomiar dla próby wzorcowej (zawierającej jedynie odczynniki, bez dodatku zawiesiny reakcyjnej) i ślepej – zawierającej wodę destylowaną oraz molibdenian(VI) amonu. Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

Aktywność katalazy obliczano ze wzoru 7 i podawano w jednostkach umownych kU.

$$A_{\text{katalaza}} = \frac{2,303}{t} \left[\log \frac{S^\circ}{S-M} \right] \times \frac{v_t}{v_s} \quad (7)$$

gdzie:

A_{katalaza} – aktywność katalazy [kU];

t – czas [min]; S° – absorbancja próby ślepej;

S – absorbancja próby badanej;

M – absorbancja próby wzorcowej;

v_t – objętość reagentów [cm^3];

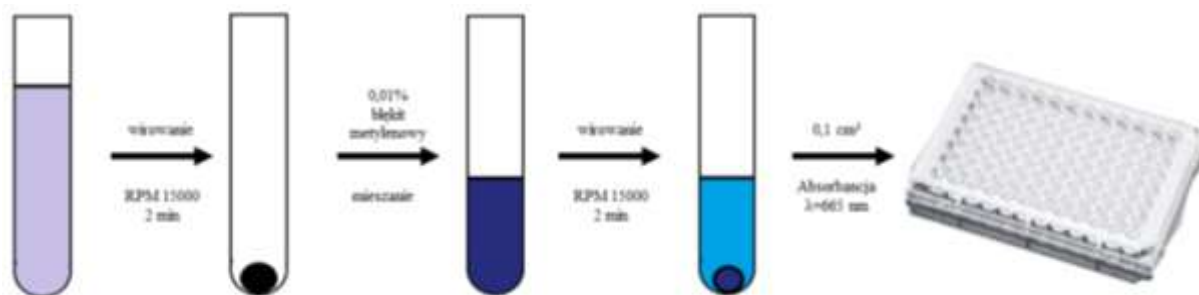
v_s – objętość próby badanej [cm^3].

7.5.3. Określenie żywotności komórek bakteryjnych metodą spektroskopową z błękitem metylenowym

W celu określenia stanu fizjologicznego komórek bakterii (żywotności) w zawiesinie fotokatalizatora, poddanej działaniu światła LED/Vis i wirującego pola magnetycznego RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz wykorzystano metodę spektroskopową. Jako barwnik zastosowano błękit metylenowy MB (ang. *methylene blue*). Metoda opiera się na założeniu, że zabarwieniu na kolor niebieski ulegają jedynie komórki martwe lub ze zniszczoną całkowicie lub częściowo ścianą komórkową. W przypadku bakterii Gram-dodatnich otrzymujemy w ten sposób protoplasty, zaś w przypadku bakterii Gram-ujemnych – sferoplasty. Żywe komórki bakterii pozostają bezbarwne [252].

Absorbancję zawiesin bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* zmierzono w czasie t_0 (przed rozpoczęciem procesu) oraz po 1 i 3 h od jego rozpoczęcia. W tym celu przygotowano 24-godziną hodowlę obu gatunków bakterii i zawiesiny reakcyjne zawierające fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 w stężeniu $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ oraz bakterie w stężeniu $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$. Próbówki zawierające zawiesiny reakcyjne wirowano w ultrawirówce Microspin 12 (Biosan, Litwa) przez 15 min, przy prędkości obrotowej 5000 RPM. Do powstałego osadu bakteryjnego dodawano $0,1 \text{ cm}^3$ błękitu metylenowego o stężeniu 0,01% i mieszano z użyciem wortexu. Następnie zawiesiny ponownie wirowano przez 2 min przy prędkości obrotowej 12000 RPM. Pobierano $0,01 \text{ cm}^3$ supernatantu i dodawano 1 cm^3 soli PBS (8 g NaCl, 1,44 g Na_2HPO_4 , 0,2 g KCl, 0,24 g KH_2PO_4 ; pH= 7,4). Na bezbarwne mikropłytki 96-dołkowe z płaskim dnem, wykonane z polipropylenu (Corning HTL S.A., Polska) przenoszono $0,1 \text{ cm}^3$ zawiesin i dokonywano pomiaru absorbancji przy długości fali $\lambda = 665 \text{ nm}$ z wykorzystaniem czytnika mikropłytek Synergy-2 (BioTek Instruments, USA). Pomiar absorbancji wykonywano również dla zawiesin bakterii żywych oraz martwych. W skład mieszanin żywych bakterii wchodziła jedynie sól PBS i bakterie z 24-godzinnej hodowli. Zawiesinę bakterii martwych uzyskano poprzez umieszczanie zawiesiny bakterii w autoklawie Prestige Medical i uruchomienie procesu sterylizacji w czasie $t = 21 \text{ min}$, przy ciśnieniu $p = 1,4 \text{ bar}$ i temperaturze $T = 126 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na rysunku 17 przedstawiono schemat przygotowania próbek do pomiarów absorbancji.



Rys. 17. Schemat przygotowania próbek do pomiarów absorbancji [252].

Przeżywalność bakterii w trakcie procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wspomaganej RMF o $f = 50 \text{ Hz}$ określono według wzoru 8.

$$P = \frac{A_b - A_{\text{martwe}}}{A_{\text{żywe}} - A_{\text{martwe}}} \times 100 \quad (8)$$

gdzie:

P –żywotne komórki bakterii (%);

A_b – absorbancja próby badanej;

A_{martwe} – absorbancja próby zawierającej bakterie po autoklawowaniu martwe komórki;

$A_{żywe}$ – absorbancja próby zawierającej 24-godziną hodowlę bakterii (żywe komórki).

7.5.4. Określenie przeżywalności bakterii metodą cytometrii przepływowej

W celu określenia żywotności badanych bakterii po procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody z bakterii *E. coli* lub *S. epidermidis* w reaktorze hybrydowym zastosowano technikę cytometrii przepływowej. Proces dezynfekcji przeprowadzono w warunkach optymalnych, określonych na podstawie metody RFM (rozdział 7.3.2.). Jako fotokatalizator zastosowano HomoP25 modyfikowany miedzią (5.0CuHomoP25), który charakteryzował się najlepszą skutecznością eliminacji obu gatunków bakterii (wyboru dokonano po przeprowadzeniu doświadczeń dla wszystkich testowanych fotokatalizatorów). Kontrolę pozytywną stanowiły bakterie zawieszone w buforze PBS i umieszczone w cieplarni w temperaturze 37 °C na czas trwania procesu. Natomiast kontrolę negatywną stanowiły komórki bakterii poddane działaniu antybiotyku gentamycyny (KRKA-POLSKA Sp. z o.o., Polska) w stężeniu 40 mg × dm⁻³.

W badaniach wykorzystano cytometr BD Accuri C6 (Becton Dickinson, USA). Cytometria przepływowa (ang. *flow cytometry*, FC), jest czułą techniką badawczą, która umożliwia szybkie i precyzyjne oznaczanie stanu komórek bakteryjnych. Analizuje się je na cytogramach jako zbiory o określonych cechach wielkości i ziarnistości wykorzystując swoistość ich łączenia z barwnikami fluorescencyjnym. W celu określenia stanu fizjologicznego komórek bakterii wykorzystano metodę barwienia określaną jako barwienie żywe/martwych (ang. *LIVE/DEAD*). Do barwienia zastosowano dwa barwniki fluorescencyjne (fluorochromy). Fluorochrom SYTO9 jest barwnikiem o małej masie cząsteczkowej i może przenikać przez niezniszczone błony komórkowe zarówno żywych, jak i martwych komórek. Może on także wnikać do bakterii znajdujących się w tzw. stanie niehodowalności VBNC (ang. *Viable but Non culturable*). Wiąże się on z DNA i RNA, co po wzbudzeniu odpowiednią długością fali emitowaną przez laser cytometru powoduje emisję fluorescencji w zakresie zielonym. Jodek propidyny PI (ang. *propidium iodide*) jest barwnikiem o dużej masie cząsteczkowej i przenika tylko do komórek martwych, które mają uszkodzone błony komórkowe i wiąże się z kwasami nukleinowymi, emitując fluorescencję w zakresie czerwonym [253].

Próbki przygotowano poprzez inkubację zawiesiny bakteryjnej z barwnikami przez 15 minut w temperaturze 37 °C, zgodnie z zaleceniami producenta odczynników (BD™ Cell Viability Kit, Becton Dickinson, USA). Po inkubacji przeprowadzono analizę

przepływową, rejestrując sygnały fluorescencyjne w kanałach FL1⁸ ($\lambda = 530 \pm 30$ nm, barwnik SYTO9) oraz FL3 ($\lambda = 670$ nm, barwnik PI). Wyniki przedstawiono jako procentowy udział żywych i martwych komórek w populacji.

Uzyskane dane poddano analizie przy użyciu oprogramowania FCS Express™ (DeNovo Software, USA) dostępnemu w Centrum Zaawansowanych Materiałów i Inżynierii Procesów Wytwarzania (CZMiPW) Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

⁸ Cytometr Accuri C6 jest cytometrem trójkanałowym. Kanał oznacza wąski zakres długości fal (zwykle zawierający także maksimum fluorescencji), w którym spodziewamy się odpowiedzi barwnika. Kanały wykrywającym fluorescencję w zakresie zielonym określa się jako FL1, pomarańczowym – FL2 i czerwonym – FL3.

8. Wyniki

8.1. Badania wstępne

8.1.1. Dobór parametrów prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody

Dobór stężenia fotokatalizatora do procesów dezynfekcji wody prowadzonych w fotoreaktorze wspomaganym wirującym polem magnetycznym RMF został dokonany z wykorzystaniem fotokatalizatorów HomoP25 i 5.0Cu@HomoP25. Sporządzono zawiesiny bakterii *Escherichia coli* w stężeniu $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$, które zawierały wybrane fotokatalizatory w stężeniach: $0,01 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$, $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ oraz $0,5 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$. Do aktywacji fotokatalizatorów wykorzystano światło LED/Vis i wirujące pole magnetyczne RMF o częstotliwości $f = 50 \text{ Hz}$. Doświadczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Średnią (z 3 doświadczeń) skuteczność procesu dezynfekcji wyrażaną jako % inaktywacji bakterii *E. coli* oraz czas potrzebny do jej osiągnięcia w zależności od stężenia fotokatalizatorów 5.0Cu@HomoP25 i HomoP25 przedstawiono w Tabeli 8, a wyniki analizy statystycznej w Tabeli 9.

Tabela 8. Średnia skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji oraz czas potrzebny do jej osiągnięcia w zależności od stężenia fotokatalizatorów 5.0Cu@HomoP25 i HomoP25.

Fotokatalizator	Stężenie [$\text{g} \times \text{dm}^{-3}$]	Czas [min]	Średnia skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji [%]
5.0Cu@HomoP25	0,01	180	49
	0,10	60	100
	0,50	60	100
HomoP25	0,01	180	31
	0,10	180	100
	0,50	180	51

Tabela 9. Analiza statystyczna skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatorów 5.0Cu@HomoP25 oraz HomoP25 w różnych stężeniach.

Fotokatalizator	Stężenie [$\text{g} \times \text{dm}^{-3}$]	0,01	0,10	0,50
5.0Cu@HomoP25	0,01	—	*	*
	0,10	*	—	NS
	0,50	*	NS	—
HomoP25	0,01	—	*	*
	0,10	*	—	NS
	0,50	*	NS	—

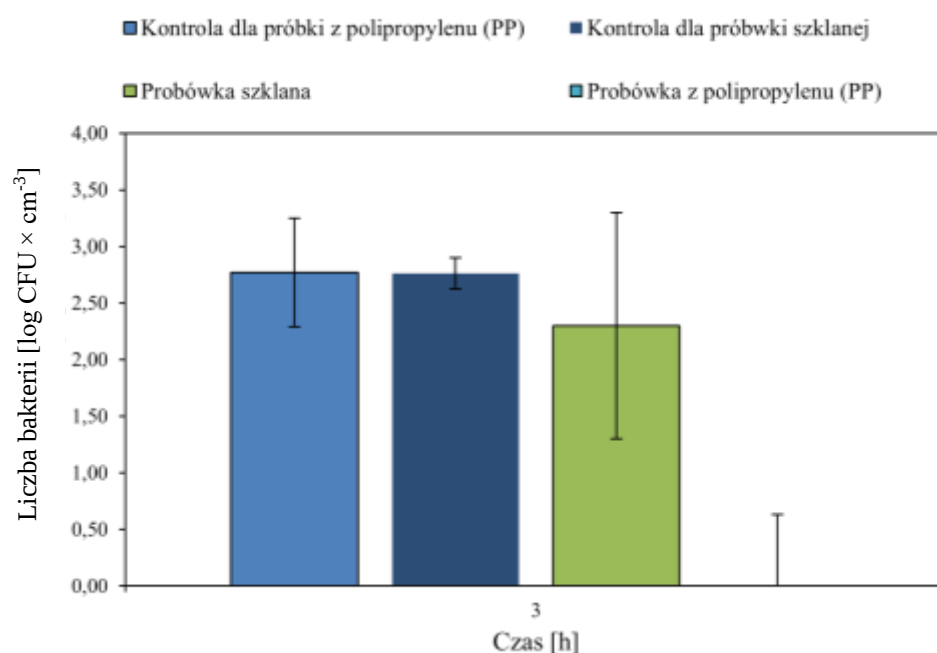
* występują różnice statystycznie istotne; NS – brak różnic istotnych statystycznie, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Analiza statystyczna wykazała istotne różnice między stężeniem fotokatalizatorów, a skutecznością prowadzonego procesu dezynfekcji. Analiza statystyczna przeprowadzona przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ wykazała, że użycie fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 w stężeniu 0,01 i 0,5 g $\times$ dm⁻³ istotnie wpływa na skuteczność procesu dezynfekcji (Tabela 9). Podobne wyniki otrzymano dla fotokatalizatora HomoP25 w stężeniu 0,01 lub 0,1 g $\times$ dm⁻³ (Tabela 9). Przy zastosowaniu fotokatalizatora HomoP25 w stężeniu 0,1 g $\times$ dm⁻³ pełną dezynfekcję wody uzyskano po 180 minutach (Tabela 8). Skuteczność eliminacji bakterii *E. coli* z wody przy użyciu fotokatalizatora HomoP25 w stężeniu 0,5 g $\times$ dm⁻³ była istotnie wyższa niż przy zastosowaniu stężenia 0,01 g $\times$ dm⁻³ (Tabela 9).

Najkrótszy czas (60 minut) pełnej dezynfekcji wody (100% skuteczność), zawierającej bakterie *E. coli* uzyskano przy zastosowaniu fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 w stężeniu 0,1 lub 0,5 g $\times$ dm⁻³. Ze względów ekonomicznych, wynikających z kosztów zastosowania fotokatalizatorów w wyższym stężeniu, do dalszych badań rekomendowano stężenie 0,1 g $\times$ dm⁻³.

Skuteczność procesu fotokatalitycznego jest uzależniona od ilości promieniowania dostępnego do aktywacji fotokatalizatora. Jeżeli światło pada na granicę dwóch ośrodków to ulega zarówno odbiciu (rozproszeniu) na powierzchni granicznej jak i załamaniu. Przyczyną załamania światła jest zjawisko zmiany kierunku rozchodzenia się światła na granicy dwóch ośrodków przezroczystych. Różne materiały, w tym szkło, plastik i in. mają różne współczynniki załamania światła IOR (ang. *Index of Refraction*). Liczbowo wyraża się je poprzez obliczenie stosunku prędkości światła w jednym ośrodku do prędkości w drugim ośrodku. Pojęcie „materiał przezroczysty” jest używane w przypadku wszystkich materiałów, dla których większość światła przechodzi przez materiał (ulegając załamaniu) bez rozproszenia. Z powodu różnej przepuszczalności światła przez materiały, z których wykonane są próbówki, umieszczane w komorze reaktora hybrydowego (Rys. 15), określono skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji wody w zależności od zastosowanego rodzaju próbek. W doświadczeniach wykorzystano fotokatalizator 0.5Pt@HomoP25 w stężeniu 0,1 g $\times$ dm⁻³ i bakterie Gram-ujemne *E. coli* w stężeniu 1×10^3 CFU $\times$ cm⁻³. Kontrolą w doświadczeniu była zawiesina bakterii w roztworze soli fizjologicznej. Testowano próbówki wykonane z dwóch materiałów: szkła borokrzemowego (BORO 3.3, Chemland, Polska), o wysokości 100 mm i średnicy zewnętrznej 15 mm oraz próbówki typu Falkon (SARSTEDT AG & Co. KG, Niemcy) wykonane z polipropylenu (PP), o wysokości 120 mm i średnicy zewnętrznej 17 mm.

Szkło borokrzemowe charakteryzuje się wysoką odpornością chemiczną i temperaturową, a przepuszczalność promieniowania w zakresie długości fali $\lambda = 400 - 700$ nm wynosi ok. 90% (IQR ok. 1,6375) [254]. Polipropylen jest także odporny na działanie szerokiego zakresu kwasów i zasad oraz charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością dla promieniowania z zakresu widzialnego (IOR ok. 1,46) [255]. Zmiany liczby bakterii [$\log \text{CFU} \times \text{cm}^{-3}$] podczas trzygodzinnego procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody w obecności światła widzialnego LED/Vis, prowadzonej w dwóch rodzajach próbek przedstawiono na Rys. 18.



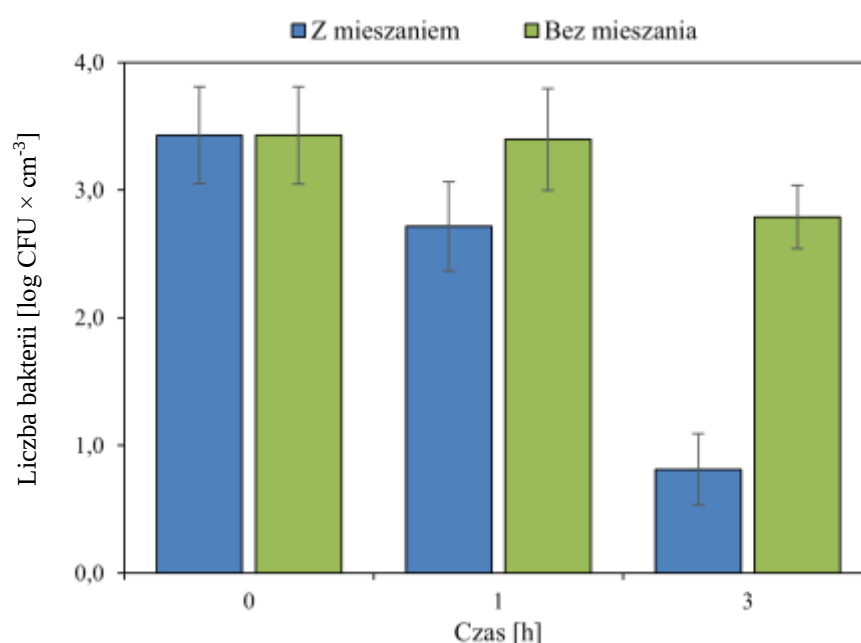
Rys. 18. Zmiana liczby bakterii *E. coli* po 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora 0.5Pt@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody zachodzi efektywniej w przypadku zastosowania próbek typu Falcon wykonanych z polipropylenu (Rys. 18). Po 3 h prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody w świetle LED/Vis, w próbkach z PP uzyskano 100% redukcji ilości bakterii *E. coli*.

Po tym samym czasie w próbkach szklanych, liczba bakterii uległa zmniejszeniu o ok. 0,5 log (Rys. 18). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki i istotnie większą przepuszczalność światła przez polipropylen do dalszych badań wybrano próbki typu Falcon firmy Sarstedt.

Ze względu na brak rozpuszczalności fotokatalizatorów tytanowych w wodzie w kolejnej serii doświadczeń określono wpływ mieszania na efektywność procesu dezynfekcji wody. W eksperymencie wykorzystano fotokatalizator 0.5Pt@HomoP25 w stężeniu $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ i bakterie *S. epidermidis* w stężeniu $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$.

Aktywację fotokatalizatora prowadzono w warunkach naświetlania światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz. Mieszanie przeprowadzono z użyciem mieszadełek magnetycznych wykonanych z teflonu o długości 8 i średnicy 1,5 mm. Mieszadła umieszczano w próbkach zawierających 9 cm^3 zawiesiny bakterii i fotokatalizatora. Próbkę umieszczano w reaktorze hybrydowym z wirującym polem magnetycznym (RMF), które wprowadzało w ruch umieszczone w ich wnętrzu mieszadła. Zmiany liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody, wspomaganej polem magnetycznym o częstotliwości 50 Hz przy zastosowaniu mieszania i bez mieszania przedstawiono na Rys. 19.



Rys. 19. Wpływ mieszania na zmiany liczby bakterii *S. epidermidis* w procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatora 0.5Pt@HomoP25 prowadzonej z mieszaniem lub bez mieszania w reaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego.

Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują, że proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody jest skuteczniejszy, gdy zawiesina bakterii i fotokatalizatora jest mieszana (Rys. 19). Po 3 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody z mieszaniem, redukcja bakterii *S. epidermidis* wyniosła ok. 3 log. Po tym samym czasie, w procesie prowadzonym bez mieszania uzyskano redukcję liczby bakterii wynoszącą ok. 1 log.

Uwzględniając powyższe przesłanki ustalono, że zawiesina bakteryjna z dodatkiem fotokatalizatora musi być stale mieszana w trakcie procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wspomaganej wirującym polem magnetycznym.

8.2. Badania procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów komercyjnych

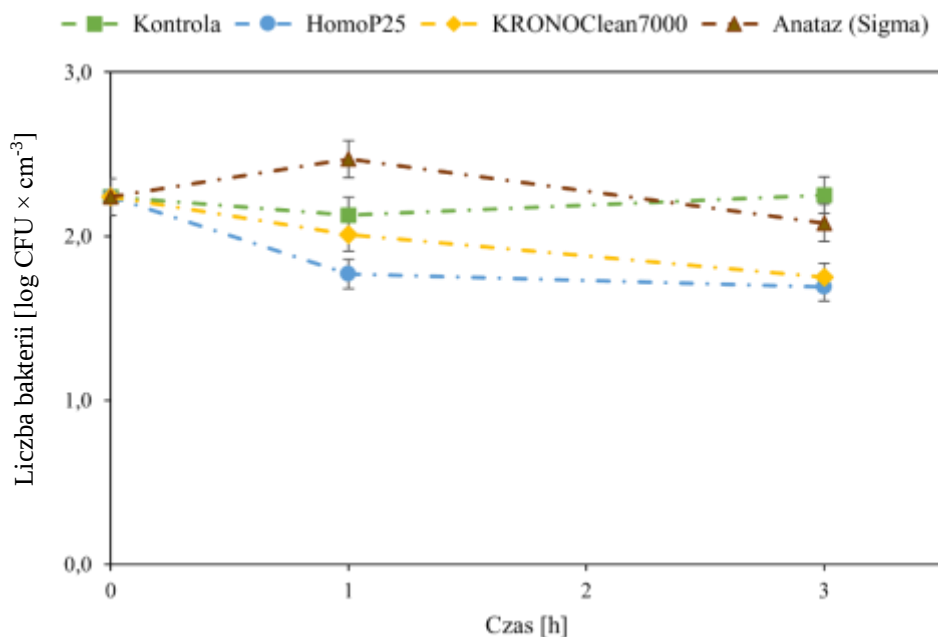
W celu określenia antybakteryjnych właściwości fotokatalizatorów komercyjnych przeprowadzono eksperymenty z użyciem bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* według procedury opisanej w rozdziale 7.3.2. Redukcję liczby bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*, po 3 h inkubacji w obecności fotokatalizatorów komercyjnych, nie aktywowanych światłem przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Redukcja liczby bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* po 3 h inkubacji w obecności fotokatalizatorów komercyjnych.

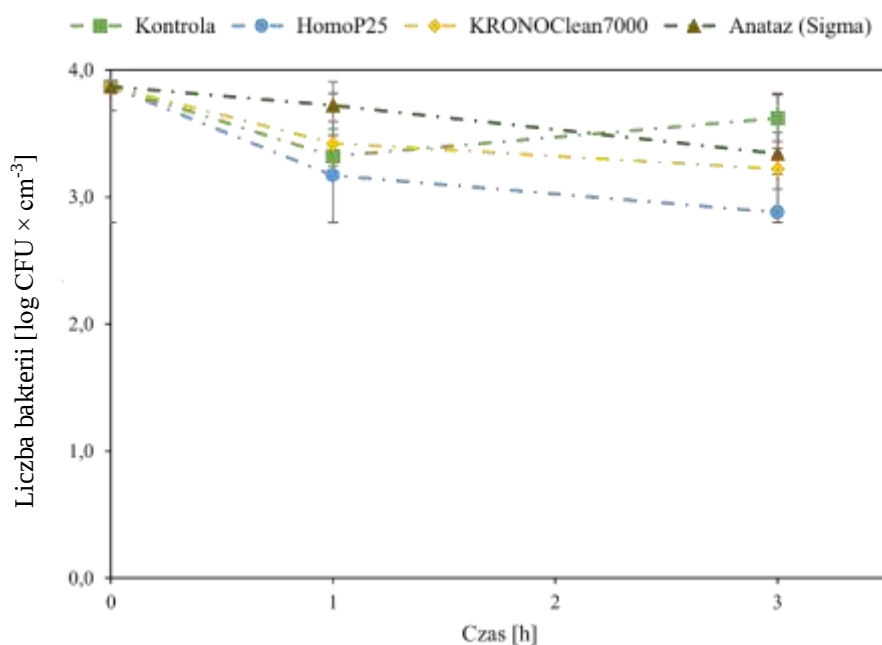
Rodzaj fotokatalizatora		HomoP25	KRONOClean7000	Anataz (Sigma)	Kontrola
Zmiana liczby bakterii [logCFU × cm ⁻³]	<i>E. coli</i>	Δ = 0,90	Δ = 0,39	Δ = 0,12	Δ = 0,5
	<i>S. epidermidis</i>	Δ = 0,35	Δ = 0,32	Δ = 0,34	Δ = 0,44

Po trzygodzinnym procesie największą redukcję liczby bakterii *E. coli* względem kontroli uzyskano dla fotokatalizatora HomoP25 (Tabela 9). Liczba bakterii zmniejszyła się o 0,9 log. W zawieszynie zawierającej fotokatalizatory KRONOClean7000 lub anataz (Sigma) po 3 h inkubacji pozostawało ok. 80% początkowej liczby bakterii *E. coli*. Wszystkie testowane fotokatalizatory charakteryzowała mała aktywność biobójcza względem bakterii Gram-dodatnich *S. epidermidis*. Po upływie 3 h w zawiesinach pozostawało od 83% do 89% żywych bakterii. Uzyskane wyniki wskazują, że testowane fotokatalizatory komercyjne, które nie zostały aktywowane światłem, nie posiadają właściwości biobójczych względem bakterii *E. coli* oraz *S. epidermidis*.

Następnie przeprowadzono eksperymenty, w którym badano skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej Gram-ujemne bakterie *E. coli* i Gram-dodatnie bakterie *S. epidermidis* oraz fotokatalizatory komercyjne, które aktywowano światłem LED/Vis. Zastosowane stężenie komórek bakterii i stężenie fotokatalizatora były takie same jak w przypadku eksperymentu z fotokatalizatorami komercyjnymi, nieaktywowanymi światłem. Na rysunku 20 przedstawiono zmianę liczby bakterii *E. coli*, a na rysunku 21 zmianę liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody.



Rys. 20. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych aktywowanych światłem LED/Vis.



Rys. 21. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych aktywowanych światłem LED/Vis.

Dezynfekcja wody prowadzona z testowanymi fotokatalizatorami komercyjnymi, aktywowanymi światłem LED/Vis okazała się nieskuteczna, zarówno względem bakterii *E. coli*, jaki i *S. epidermidis*.

Najlepszymi właściwościami przeciwbakteryjnymi względem bakterii Gram-ujemnych *E. coli* i Gram-dodatnich *S. epidermidis* charakteryzował się fotokatalizator HomoP25. Aktywacja światłem LED/Vis spowodowała redukcję liczby bakterii *E. coli* o 1 log już po pierwszej godzinie prowadzenia procesu. Niestety po 3h ilość bakterii pozostała bez zmian. (Rys. 20). Podobną skuteczność tego fotokatalizatora odnotowano względem Gram-dodatnich bakterii *S. epidermidis* (Rys. 21).

Pozostałe testowane fotokatalizatory komercyjne, aktywowane światłem LED/Vis spowodowały redukcję bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* nie przekraczającą 1,0 log. Nie stwierdzono wpływu światła na przeżywalność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*. W eksperymentach kontrolnych prowadzonych przez 3 h w świetle LED/Vis, liczba bakterii wzrosła (Rys. 20 i 21)

Celem kolejnych eksperymentów było określenie wpływu wirującego pola magnetycznego na aktywację fotokatalizatorów dostępnych komercyjnie. Do badań zastosowano wirujące pole magnetyczne o trzech częstotliwościach $f = 5 \text{ Hz}$, 25 Hz i 50 Hz oraz dwa gatunki bakterii (*E. coli*, *S. epidermidis*). Pozostałe warunki prowadzenia procesu (stężenie komórek bakteryjnych i fotokatalizatora) były takie same jak we wcześniej opisanych eksperymentach. Podobnie, kontrolę stanowiła zawiesina samych bakterii *E. coli* lub *S. epidermidis* w buforze odpowiednim dla danego gatunku bakterii. Redukcję liczby bakterii wyrażoną jako różnica pomiędzy liczbą początkową a końcową po 3 h procesu przedstawiono w Tabeli 11.

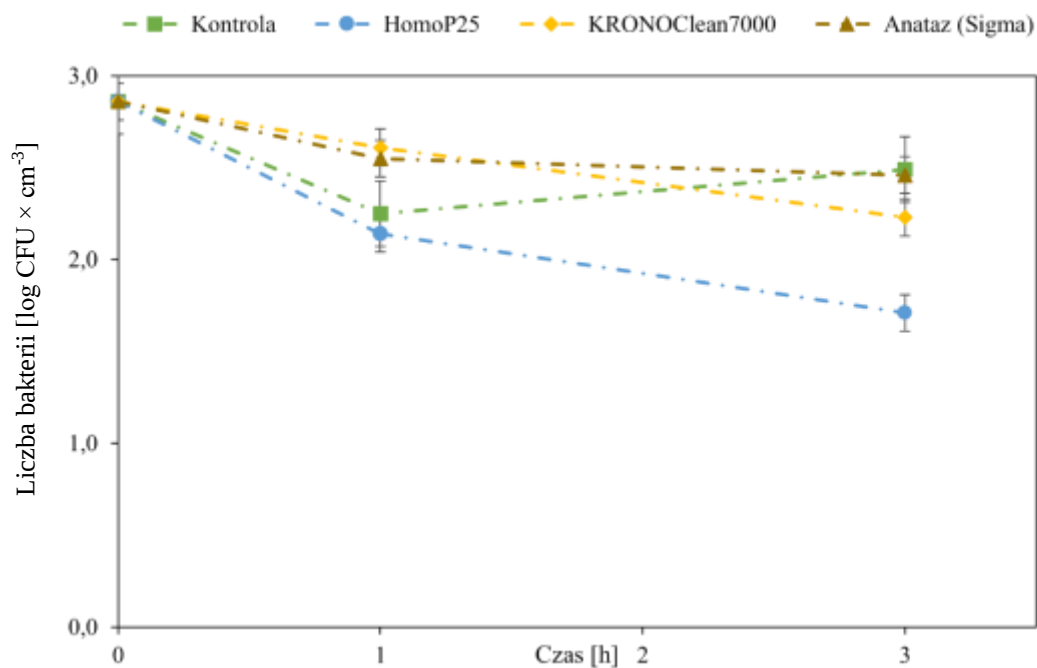
Tabela 11. Redukcja liczby bakterii po 3 h procesu prowadzonego z użyciem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych wirującym polem magnetycznym o $f = 5, 25, 50 \text{ Hz}$.

Rodzaj fotokatalizatora	HomoP25	KRONOClean7000	Anataz (Sigma)	Kontrola	Częstotliwość f [Hz]	
Zmiana liczby bakterii [logCFU/cm ³]	E. coli	$\Delta = 0,12$	$\Delta = 0,43$	$\Delta = 0,02$	$\Delta = -0,02$	5
		$\Delta = 0,15$	$\Delta = 0,33$	$\Delta = 0,12$	$\Delta = 0,12$	25
		$\Delta = 1,10$	$\Delta = 0,34$	$\Delta = 0,05$	$\Delta = 0,03$	50
	S. epidermidis	$\Delta = 0,24$	$\Delta = 0,51$	$\Delta = 0,25$	$\Delta = 0,20$	5
		$\Delta = 0,24$	$\Delta = 0,51$	$\Delta = 0,52$	$\Delta = 0,20$	25
		$\Delta = 0,44$	$\Delta = 0,54$	$\Delta = -0,29$	$\Delta = -0,04$	50

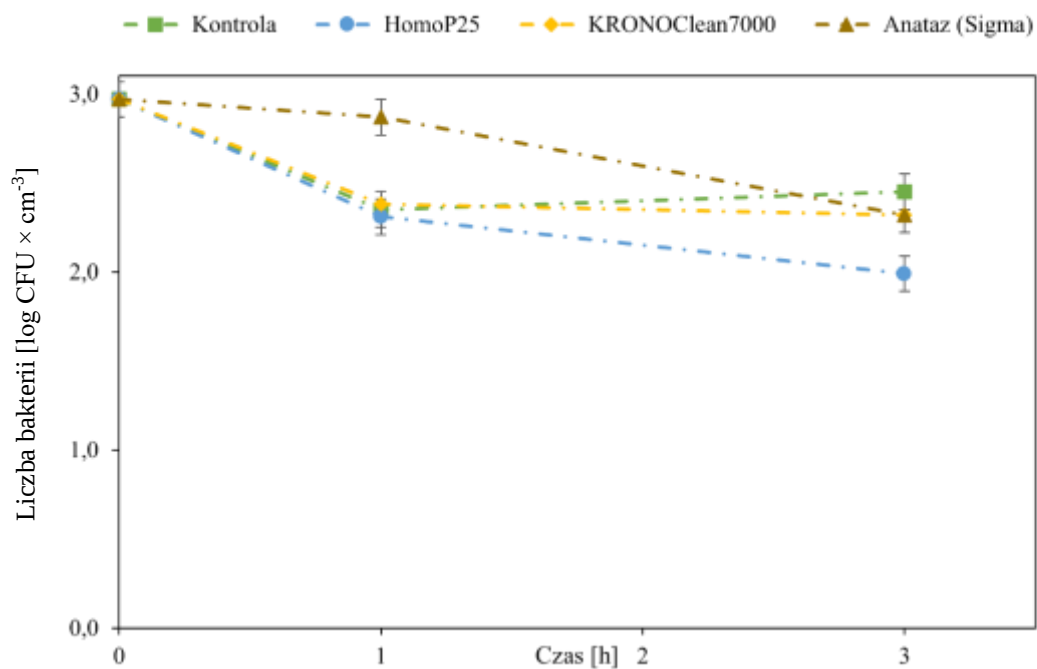
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wirujące pole magnetyczne (RMF) o częstotliwościach 5, 20 i 50 Hz miało niewielki wpływ na aktywację fotokatalizatorów komercyjnych o czym świadczy niewielka redukcja liczby bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*, obserwowana po 3 h procesu. Anataz (Sigma), aktywowany RMF o częstotliwości 50 Hz przyczynił się do zwiększenia liczby bakterii Gram-dodatnich *S. epidermidis*. Podobny efekt obserwowano dla wariantu kontrolnego. Nie stwierdzono również wpływu wirującego pola magnetycznego o częstotliwościach 5, 25 i 50 na przeżywalność bakterii w wodzie. Redukcja liczby bakterii wyniosła od 0,02 do 0,20 log CFU/ml i była mniejsza niż przy zastosowaniu światła LED/Vis (Tabela 9, 10). Przy użyciu RMF o $f = 5$ Hz obserwowano niewielkie zwiększenie liczby bakterii *E. coli* (Tabela 11). Wirujące pole magnetyczne o częstotliwości $f = 5$ i 50 Hz wpłynęło na zwiększenie właściwości biobójczych fotokatalizatorów komercyjnych KRONOClean7000 i HomoP25 względem bakterii *Escherichia coli* (Tabela 10, 11). Fotokatalizator KRONOClean7000 aktywowany polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz oraz anataz (Sigma) aktywowany polem magnetycznym o częstotliwości 25 Hz miały najlepsze właściwości biobójcze względem Gram- dodatnich bakterii *S. epidermidis*.

W kolejnej serii eksperymentów określano wpływ światła LED/Vis i wirującego pola magnetycznego RMF o częstotliwościach $f = 5$ Hz, 25 Hz i 50 Hz na skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli* i *S. epidermidis*. Ponownie zastosowano fotokatalizatory HomoP25, KRONOClean7000 i anataz (Sigma) w stężeniu $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ oraz bakterie w stężeniu ok. $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$.

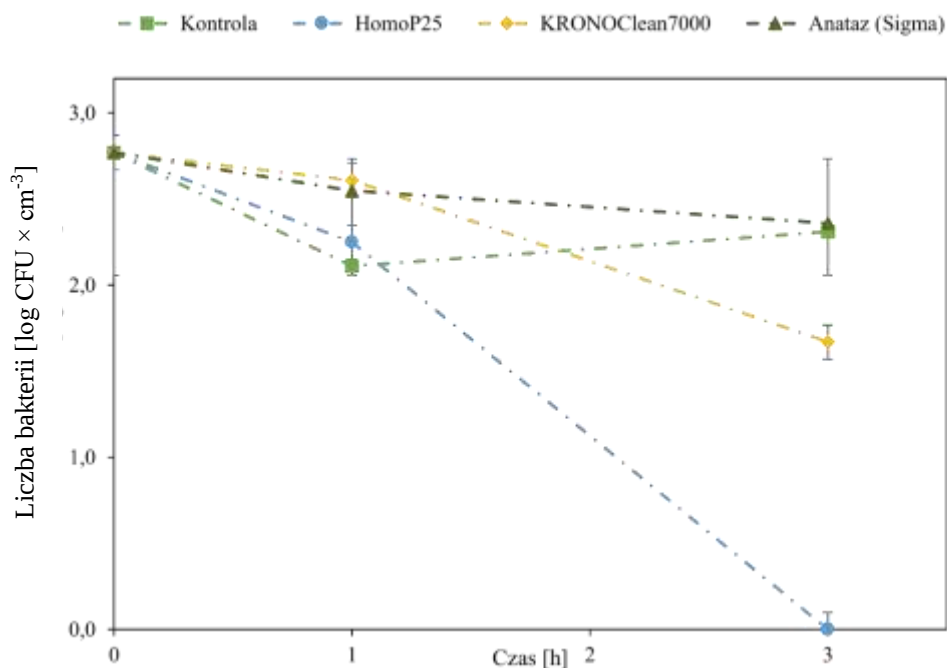
Na rysunkach 22 – 24 przedstawiono wpływ fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 22), 25 Hz (Rys. 23) i 50 Hz (Rys. 24) na zmianę liczby bakterii *E. coli*.



Rys. 22. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



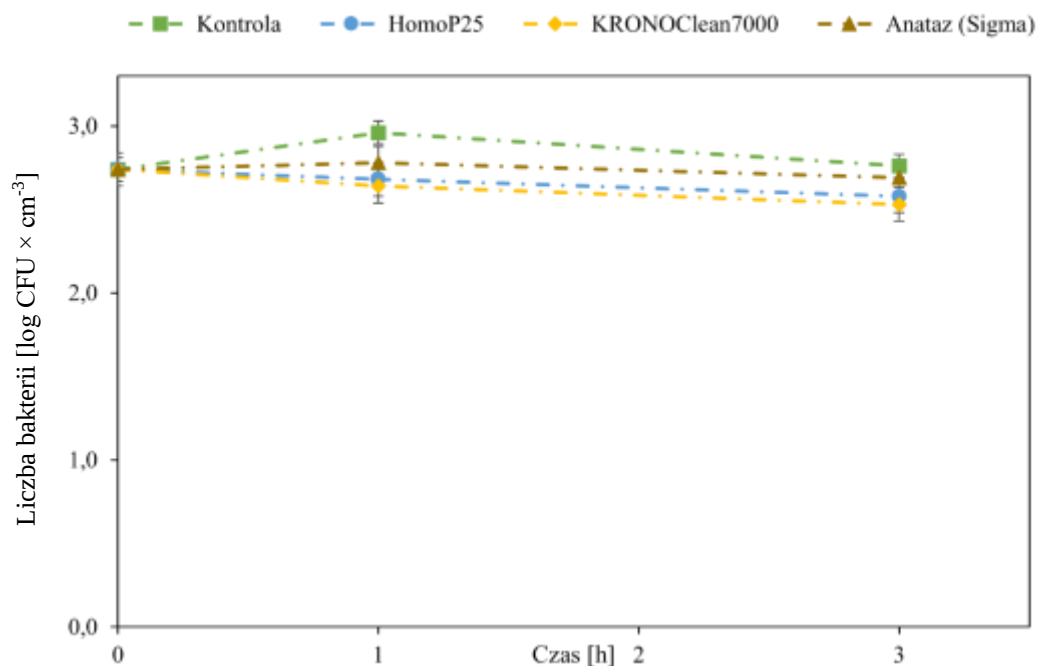
Rys. 23. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



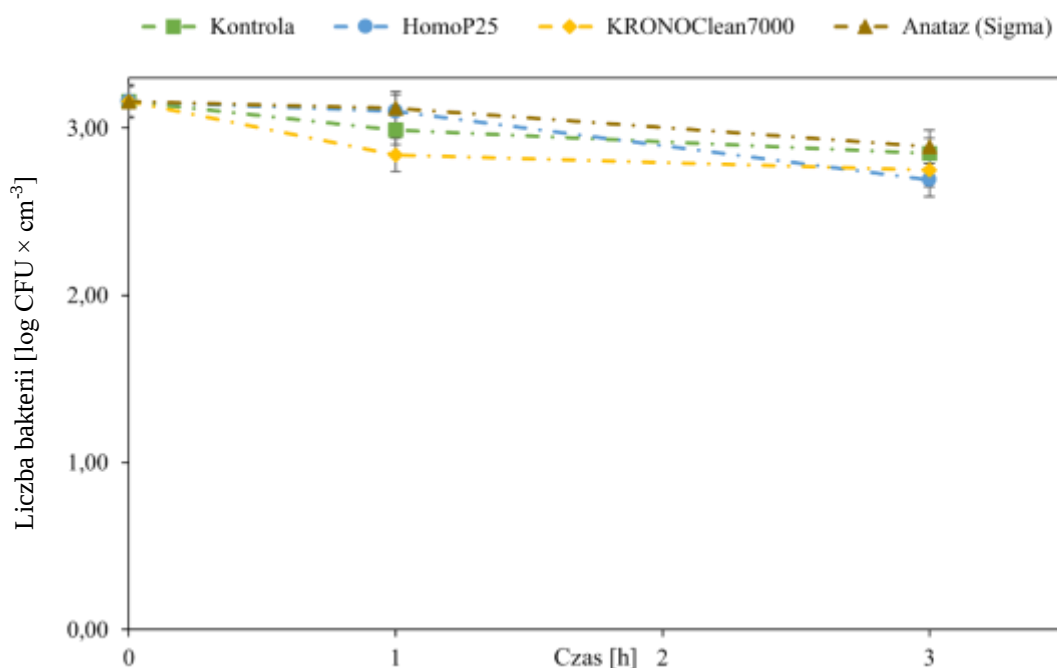
Rys. 24. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepszym fotokatalizatorem komercyjnym przeznaczonym do dezynfekcji wody w reaktorze hybrydowym z wirującym polem magnetycznym, jest fotokatalizator HomoP25. Aktywowany światłem LED/Vis oraz RMF o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz spowodował największą redukcję liczby bakterii *E. coli*. Zastosowanie fotokatalizatora HomoP25 i wirującego pola magnetycznego o $f = 50$ Hz spowodowało całkowite usunięcie Gram-ujemnych bakterii *E. coli* z wody po 3h prowadzenia procesu (Rys. 23). Dobre wyniki uzyskano również dla fotokatalizatora KRONOClean7000. Jego aktywacja światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o $f = 50$ Hz spowodowała redukcję liczby bakterii o 40%.

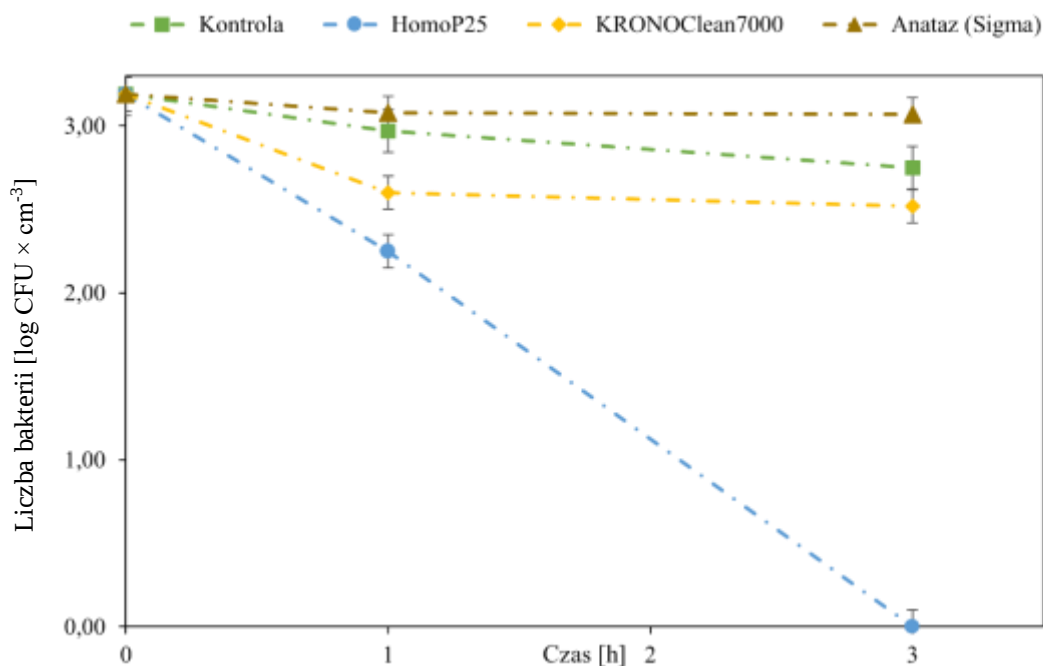
Na rysunkach 25 – 27 przedstawiono wpływ fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 25), 25 Hz (Rys. 26) i 50 Hz (Rys. 27) na zmianę liczby bakterii *S. epidermidis*.



Rys. 25. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



Rys. 26. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



Rys. 27. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

W procesach fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Staphylococcus epidermidis*, prowadzonej w hybrydowym reaktorze z wirującym polem magnetycznym najwyższą skuteczność (100% redukcja bakterii) odnotowano przy użyciu fotokatalizatora HomoP25, aktywowanego jednocześnie światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz (Rys. 27). W tych samych warunkach fotokatalizator KRONOClean7000 spowodował zmniejszenie o 21% liczby bakterii *S. epidermidis*. Jeszcze gorsze wyniki uzyskano dla anatazu Sigma (zaledwie 4% redukcja liczby bakterii). Najniższą efektywność fotokatalitycznej dezynfekcji wody obserwowano dla światła LED/Vis i wirującego pola magnetycznego o $f = 5$ Hz (Rys. 25). Aktywacja światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym nie wpłynęła znacząco na zwiększenie właściwości antybakteryjnych fotokatalizatorów KRONOClean700 i anatazu (Sigma) w porównaniu do właściwości fotokatalizatorów nieaktywowanych.

Na podstawie uzyskanych wyników, można stwierdzić, że najlepszym fotokatalizatorem do dezynfekcji wody, zawierającej bakterie Gram-ujemne i Gram-dodatnie jest HomoP25, aktywowany światłem LED/Vis, i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 50 Hz.

8.3. Badania procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów, uzyskanych przez domieszkowanie HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag, Au)

Celem kolejnego etapu badań było określenie w jakim stopniu domieszkowanie fotokatalizatora HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag, Au) wpływa na efektywność procesu dezynfekcji wody, zawierającej Gram-ujemne bakterie *Escherichia coli* i Gram-dodatnie bakterie *Staphylococcus epidermidis*.

W pierwszym doświadczeniu określono właściwości antybakteryjne fotokatalizatorów uzyskanych poprzez modyfikację miedzią (Cu), złotem (Au), srebrem (Ag) i platyną (Pt) fotokatalizatora HomoP25. Badania przedstawiono zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 7.3.2. Kontrolę negatywną stanowiła zawiesina bakterii Gram-ujemnych *E. coli* lub Gram-dodatnich *S. epidermidis* w stężeniu ok. $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$ bez fotokatalizatora. Redukcję liczby bakterii po 3h godzinach inkubacji w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au) przedstawiono w Tabeli 12.

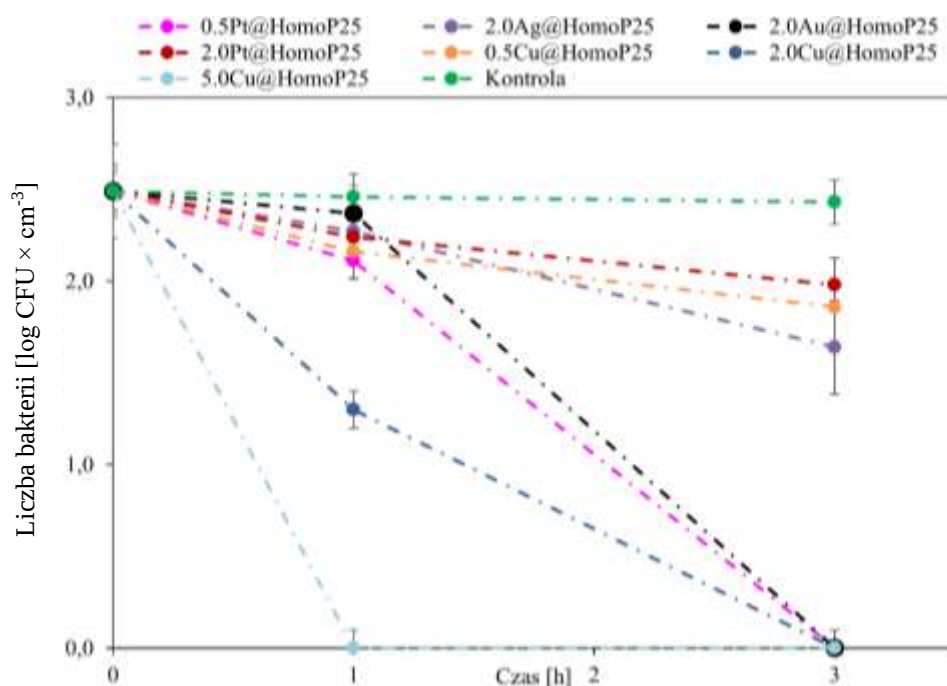
Tabela 12. Redukcja liczby bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* po 3 h inkubacji w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au).

Rodzaj fotokatalizatora	0.5Cu@ HomoP25	2.0Cu@ HomoP25	5.0Cu@ HomoP25	0.5Pt@ HomoP25	2.0Pt@ HomoP25	2.0Au@ HomoP25	2.0Ag@ HomoP25	Kontrola
Zmiana liczby bakterii [log(CFU $\times$ cm ⁻³)]	<i>E. coli</i>							
	$\Delta = 0,22$	$\Delta = 0,56$	$\Delta = 0,63$	$\Delta = 0,1$	$\Delta = 0,44$	$\Delta = 0,23$	$\Delta = 0,16$	$\Delta = 0,35$
<i>S. epidermidis</i>	$\Delta = 0,54$	$\Delta = 0,2$	$\Delta = 0,47$	$\Delta = 0,33$	$\Delta = 0,23$	$\Delta = 0,33$	$\Delta = 0,46$	$\Delta = 0,28$

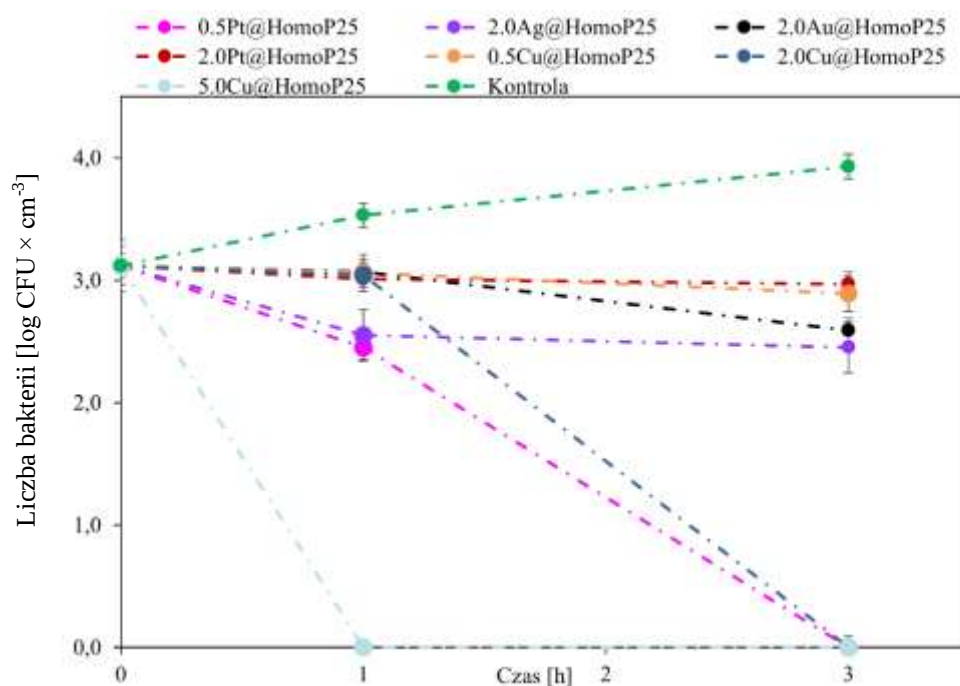
Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie fotokatalizatorów, otrzymanych poprzez modyfikację metalami (Cu, Pt, Ag, Au) HomoP25 nie wywołuje znaczącej redukcji bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*. Maksymalna redukcja liczby bakterii *E. coli* wyniosła 0,63 log (fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25). Największa redukcja liczby bakterii *Staphylococcus epidermidis* (0,54 log) była obserwowana po dodaniu fotokatalizatora 0.5Cu@HomoP25. Porównując redukcję liczby bakterii obu gatunków w wodzie zawierającej dodatek fotokatalizatorów modyfikowanych metalami z wartościami uzyskanymi dla czystej wody (kontrola) można zauważyć, że nie różnią się one istotnie. Biorąc powyższe pod uwagę można

stwierdzić, że nieaktywowane światłem fotokatalizatory otrzymane w wyniku modyfikacji HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag i Ag) nie posiadają właściwości antybakteryjnych.

Celem kolejnej serii doświadczeń było określenie wpływu aktywowanych światłem LED/Vis fotokatalizatorów modyfikowanych metalami na przeżywalność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* w procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody. Badania przeprowadzono w reaktorze hybrydowym, zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 7.3.2. Na rysunku 28, przedstawiono zmianę liczby bakterii *E. coli*, a na rysunku 29 – bakterii *S. epidermidis*, w trakcie fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (miedzią, złotem, platyną, srebrem).



Rys. 28. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w trakcie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag i Ag), aktywowanych światłem LED/Vis.



Rys. 29. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w trakcie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag i Ag), aktywowanych światłem LED/Vis.

Na podstawie analizy rysunków 28 i 29 stwierdzono, że najlepszymi właściwościami antybakteryjnymi względem Gram-ujemnych bakterii *E. coli* oraz Gram-dodatnich *S. epidermidis* charakteryzował się fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25, aktywowany światłem LED/Vis. Efekt pełnej dezynfekcji wody uzyskano już po 1 h prowadzenia procesu. Całkowite usunięcie z wody bakterii *E. coli* uzyskano również stosując fotokatalizatory z 2% dodatkiem miedzi (2.0Cu@HomoP25), 0,5% platyny (0.5Pt@HomoP25) oraz 2% złota (2.0Au@HomoP25), aktywowane światłem LED/Vis w czasie 3 h (Rys. 29). W przypadku bakterii *S. epidermidis* podobny efekt osiągnięto tylko po zastosowaniu fotokatalizatorów zawierających 2% miedzi (2.0Cu@HomoP25) oraz 0,5% platyny (0.5Pt@HomoP25) (Rys. 29). Światło LED/Vis nie miało wpływu na przeżywalność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* o czym świadczą niewielkie zmiany liczby bakterii w wodzie (kontrola) (Rys. 28 i 29). Najgorszymi właściwościami antybakteryjnymi względem obu testowanych gatunków (najmniejsza redukcja liczby bakterii po 3 h procesu) charakteryzował się fotokatalizator zawierający 2% platyny (2.0Pt@HomoP25).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że możliwa jest fotokatalityczna dezynfekcja wody z wykorzystaniem światła LED/Vis i fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią.

Celem kolejnej serii badań było określenie możliwości aktywacji fotokatalizatorów plazmonowych (HomoP25 domieszkowany Cu, Au, Ag i Pt) wirującym polem magnetycznym (RMF). W eksperymentach przeprowadzonych w reaktorze hybrydowym, zastosowano wirujące pole magnetyczne o częstotliwościach 5 Hz, 25 Hz i 50 Hz. Pozostałe warunki procesu (stężenie bakterii i fotokatalizatorów) pozostały bez zmian. Wpływ wirującego pola magnetycznego o różnej częstotliwości na aktywność przeciwdrobnoustrojową 7 testowanych katalizatorów plazmonowych wobec Gram-ujemnych bakterii *E. coli* oraz Gram-dodatnich bakterii *S. epidermidis* po 3 h procesu przedstawiono w tabeli 13.

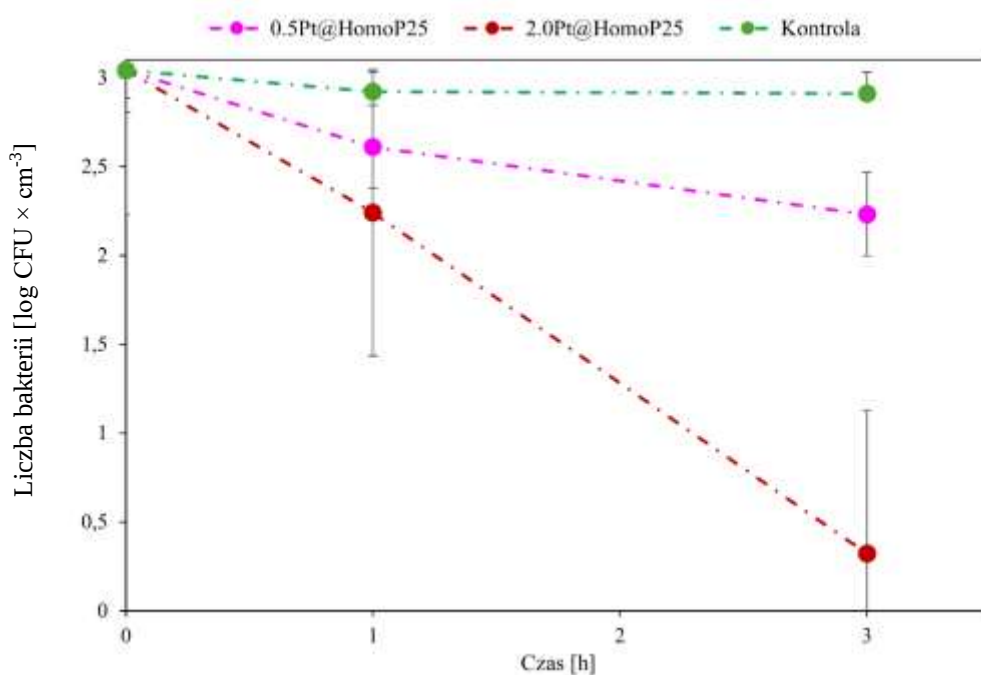
Tabela 13. Wpływ wirującego pola magnetycznego o różnej częstotliwości na aktywność przeciwdrobnoustrojową fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku modyfikacji HomoP25 metalami Cu, Au, Ag i Pt wobec Gram-ujemnych bakterii *E. coli* oraz Gram-dodatnich bakterii *S. epidermidis* po 3 h

		5 Hz							Kontrola
Rodzaj fotokatalizatora		0.5Cu@ HomoP25	2.0Cu@ HomoP25	5.0Cu@ HomoP25	0.5Pt@ HomoP25	2.0Pt@ HomoP25	2.0Au@ HomoP25	2.0Ag@ HomoP25	
Przeżywalność [%]	<i>E. coli</i>	49,0	0,0	0,0	78,0	73,0	94,0	84,0	97,0
	<i>S. epidermidis</i>	90,0	87,0	0,0	94,0	100,0	93,0	98,0	98,0
		25 Hz							
Przeżywalność [%]	<i>E. coli</i>	60,0	0,0	0,0	57,0	77,0	79,0	66,0	
	<i>S. epidermidis</i>	74,0	0,0	0,0	79,0	95,0	92,0	88,0	99,0
		50 Hz							
Przeżywalność [%]	<i>E. coli</i>	0,0	0,0	0,0	86,0	86,0	78,0	92,0	
	<i>S. epidermidis</i>	92,0	91,0	0,0	82,0	83,0	88,0	85,0	99,0

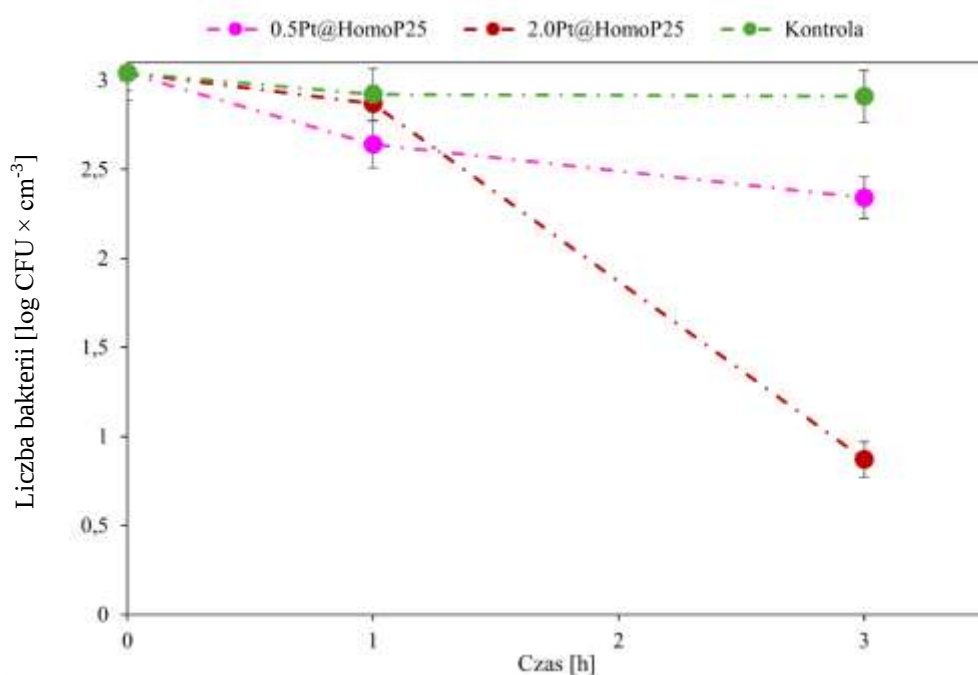
Uzyskane wyniki wskazują, że skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji z wykorzystaniem fotokatalizatorów, otrzymanych w wyniku modyfikacji HomoP25 metalami Cu, Au, Ag i Pt, aktywowanych wirującym polem magnetycznym zależy od gatunku bakterii i częstotliwości użytego pola oraz rodzaju katalizatora. Najlepszymi właściwościami antibakteryjnymi wobec bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* charakteryzował się fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25, zawierający 5% miedzi. Niezależnie od zastosowanej częstotliwości wirującego pola magnetycznego po 3 h 5.0Cu@HomoP25 spowodował 100% redukcję liczby bakterii (przeżywalność 0,0%). Fotokatalizatory z 2% dodatkiem miedzi aktywowany RMF o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz spowodował usunięcie 100% bakterii *E. coli*. Podobny efekt dla bakterii *S. epidermidis* został osiągnięty tylko wtedy, gdy ten fotokatalizator aktywowano RMF, o częstotliwości $f = 25$ Hz. Zmniejszanie zawartości miedzi do 0,5% w fotokatalizatorze 0.5Cu@HomoP25 spowodowało, że proces dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* był skuteczny tylko wtedy, gdy stosowano wirujące pole magnetyczne o częstotliwości $f = 50$ Hz. Ten sam fotokatalizator aktywowany polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz spowodował, że przeżywalność bakterii *S. epidermidis* wynosiła odpowiednio 90, 74 i 92 % (Tabela 13). Aktywacja testowanych fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, srebrem i złotem nie spowodowała istotnych zmian w przeżywalności bakterii. Wirujące pole magnetyczne nie wpływało na przeżywalność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* w zawiesinach bez dodatku fotokatalizatora (Tabela 12).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że fotokatalityczna dezynfekcja wody zawierającej bakterie *E. coli* i *S. epidermidis* w reaktorze hybrydowym jest możliwa przy zastosowaniu fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 lub 2.0Cu@HomoP25, aktywowanego polem o częstotliwości 25 Hz.

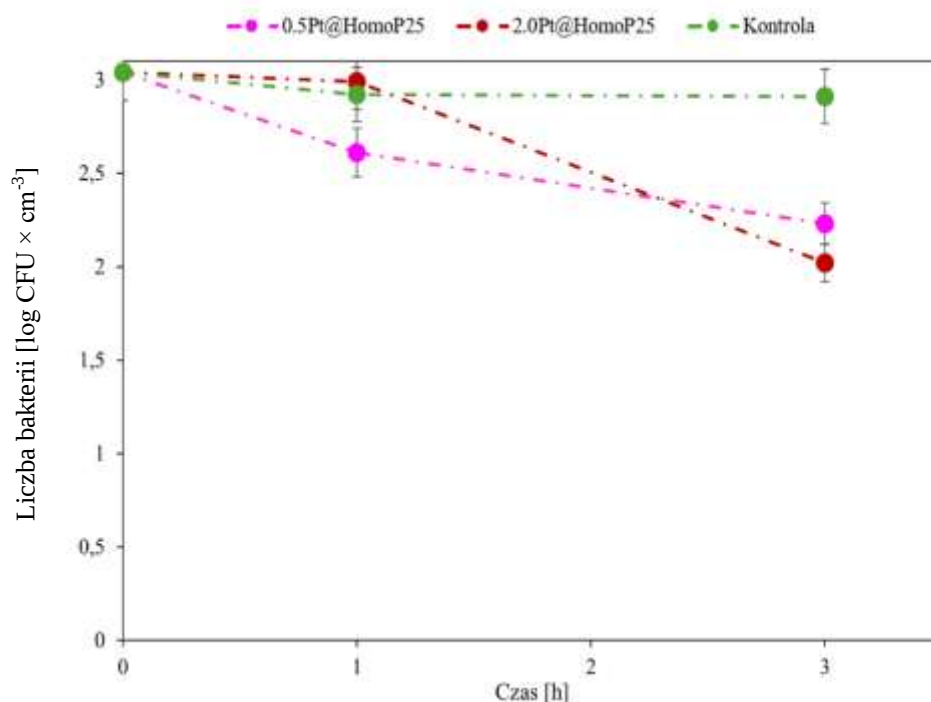
W kolejnym kroku zbadano wpływ aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwościach $f = 5, 25$ i 50 Hz na aktywność fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku modyfikacji HomoP25 metalami Cu, Au, Ag i Pt. W badaniach zastosowano fotokatalizatory w stężeniu $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ i stężenie bakterii *E. coli* lub *S. epidermidis* ok. $1,0 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$. Na rysunkach 30 – 32 zaprezentowano wyniki fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli* z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ (Rys. 30), 25 (Rys. 31) i 50 Hz (Rys. 32).



Rys. 30. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis, wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



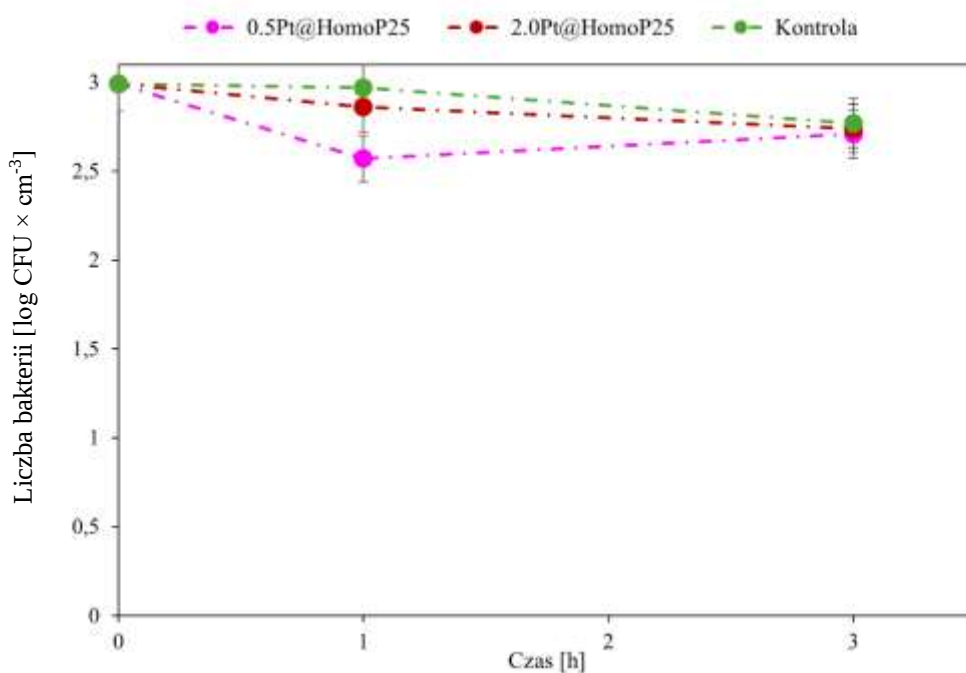
Rys. 31. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



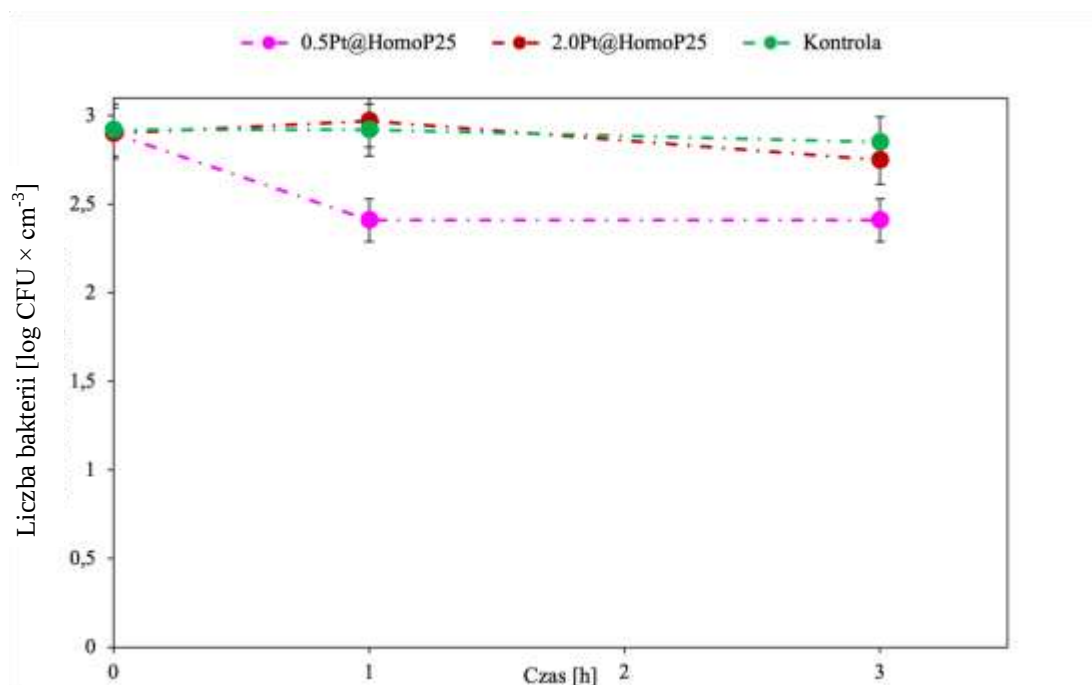
Rys. 32. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie analizy rysunków 30 – 32 stwierdzono, że fotokatalizator modyfikowany 2% platyny (2.0Pt@HomoP25) aktywowany światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym, może być rekomendowany do procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody w reaktorze hybrydowym. Jego aktywacja światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 5$ Hz lub $f = 25$ Hz umożliwiło redukcję liczby bakterii *E. coli* o 90% (Rys. 31, 32). W przypadku procesu z fotokatalizatorem modyfikowanym 0,5% wag. platyny przy częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF $f = 5$ Hz liczba bakterii pozostałych po procesie wynosiła 0,73 log. Dla procesów prowadzonych z użyciem fotokatalizatora 0.5Pt@HomoP25 i wirującego pola magnetycznego o częstotliwości $f = 25$ Hz oraz 50 Hz efektywność procesu usuwania bakterii Gram – ujemnych *Escherichia coli* wynosiła tylko ok. 20% (Rys. 31 i 32).

Na rysunkach 33 – 35 zaprezentowano wyniki eksperymentów fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *S. epidermidis* z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 33), 25 Hz (Rys. 34) i 50 Hz (Rys. 35).

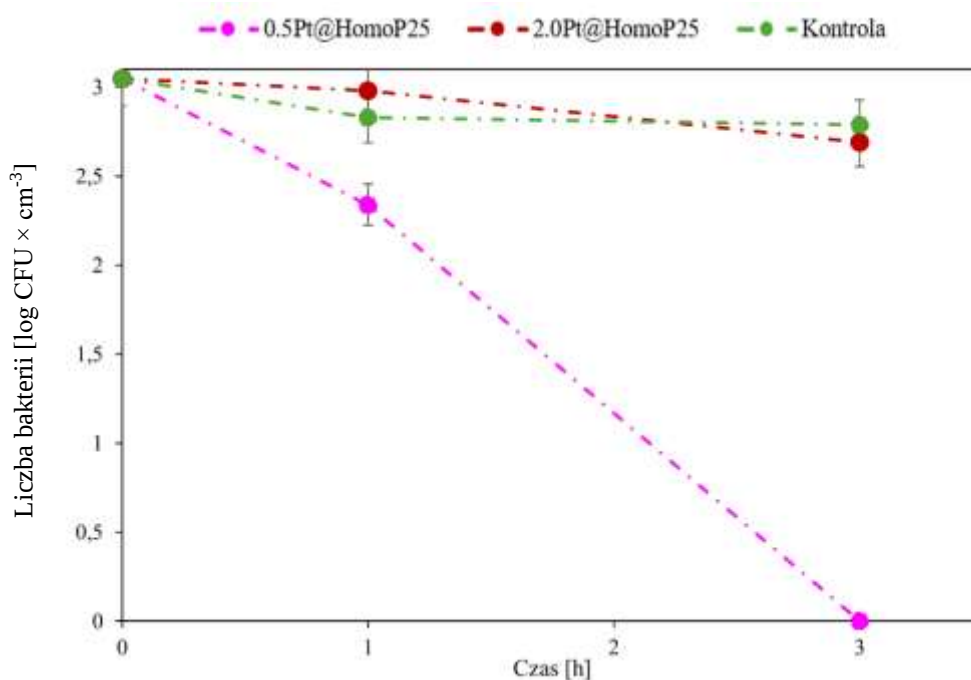


Rys. 33. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



Rys. 34. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną,

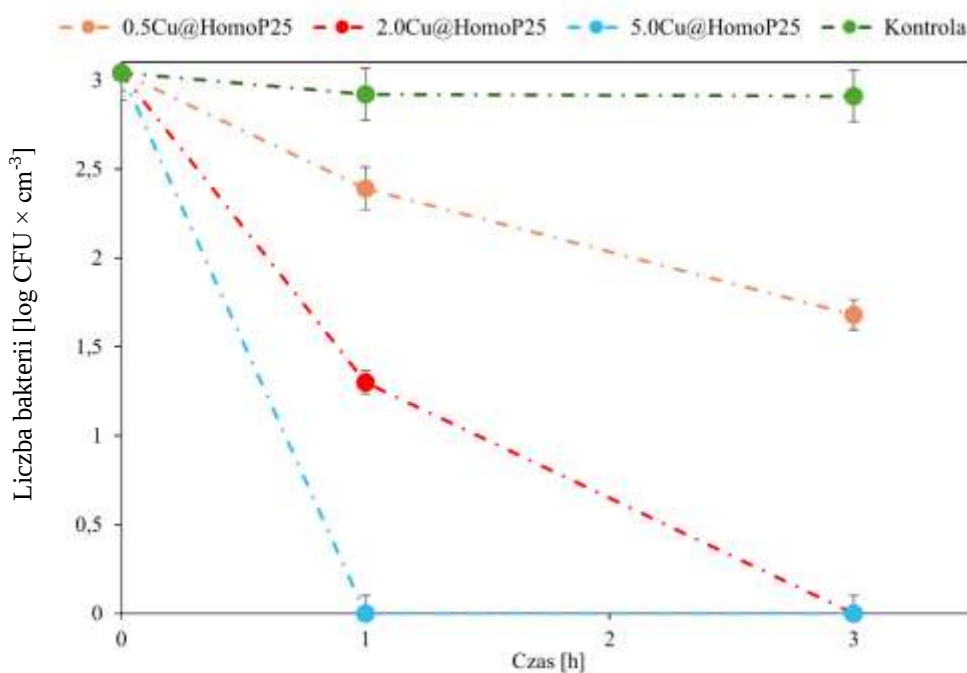
aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



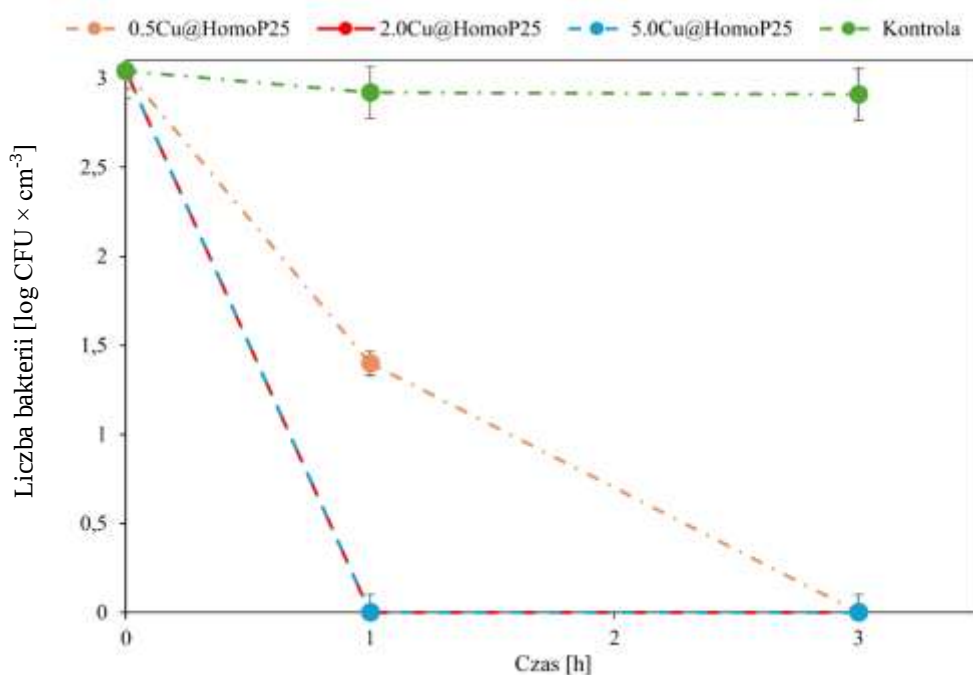
Rys. 35. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

W procesach fotokatalitycznego usuwania bakterii *S. epidermidis* z wody najlepsze efekty osiągnięto przy użyciu fotokatalizatora z 0,5% dodatkiem platyny (0.5Pt@HomoP25), aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 lub 50 Hz (Rys. 32 – 35). Jednakże tylko przy zastosowaniu częstotliwości 50 Hz usunięto 100% bakterii (Rys. 35).

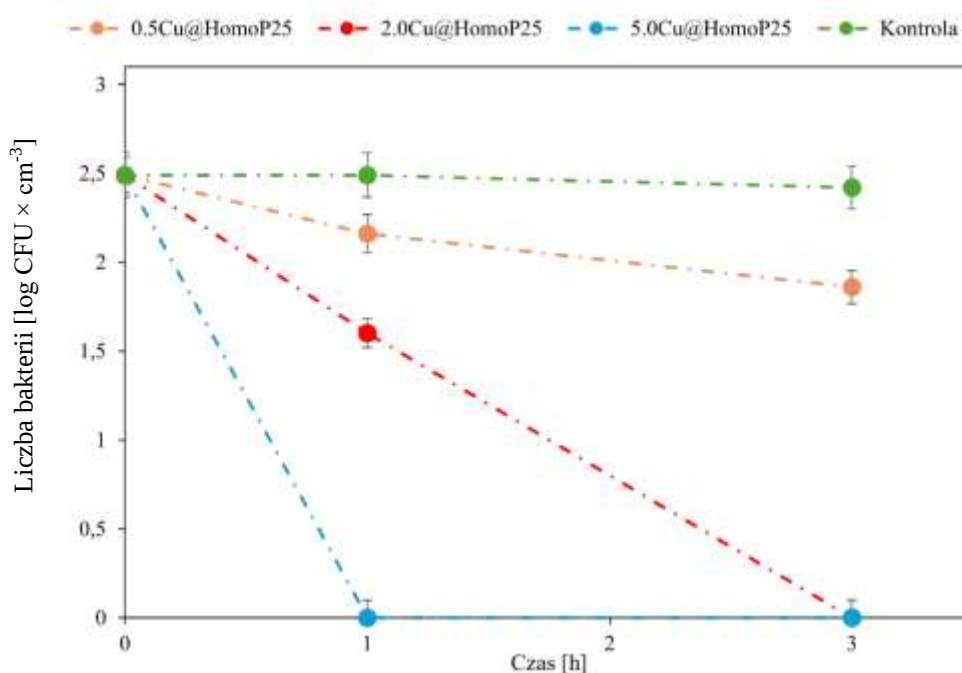
Na rysunkach 36 – 38 zaprezentowano wyniki eksperymentów fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierających bakterie *E. coli* z zastosowaniem fotokatalizatorów otrzymanych na bazie modyfikacji HomoP25, miedzią i aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 36), 25 Hz (Rys. 37) i 50 Hz (Rys. 38), Wyniki te zostały opublikowane w pracy „A new magnetic-hybrid photoreactor for photocatalytic water disinfection” [255], ale ze względu na fakt, że stanowią one istotny element umożliwiający weryfikację hipotezy nr 2 (rozdział 6.0) zostały umieszczone w niniejszej rozprawie.



Rys. 36. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



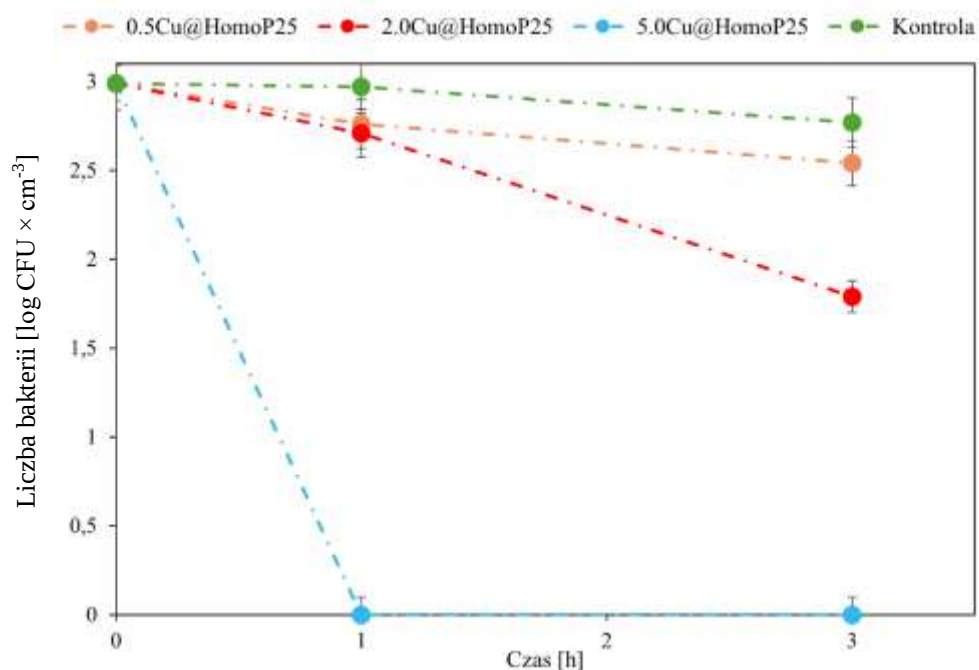
Rys. 37. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



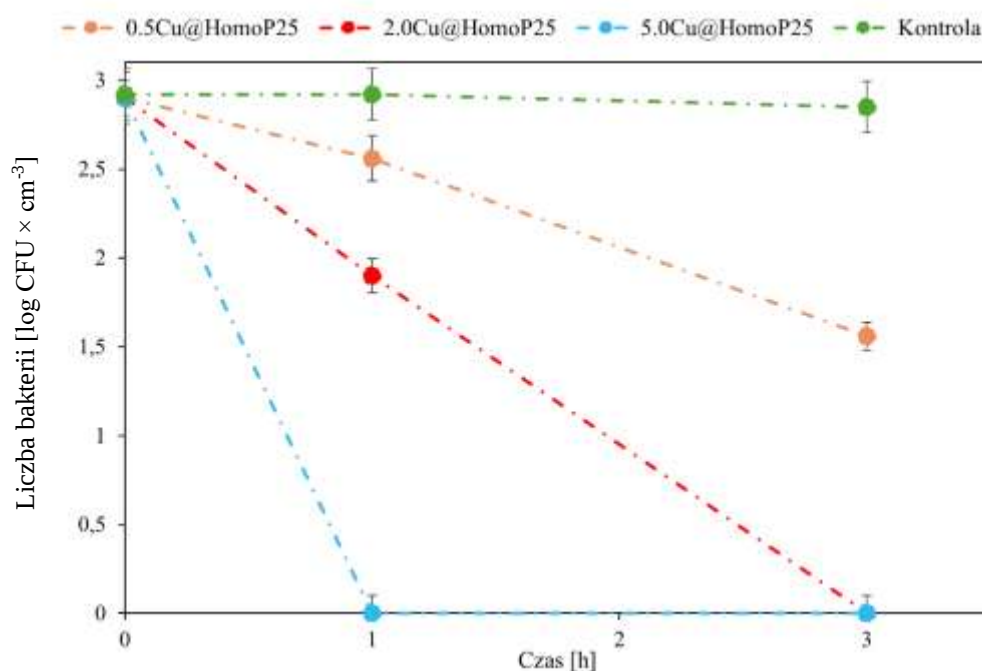
Rys. 38. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Analiza otrzymanych wyników pozwala na wykazanie, że najlepszego spośród testowanych fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych miedzią, który może być zastosowany do fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli*. Fotokatalizatorem tym jest 5.0Cu@HomoP25, zawierający 5% miedzi. Jego aktywacja światłem LED/Vis i polem magnetycznym o częstotliwościach 5, 25 i 50 Hz spowodowała pełną eliminację bakterii *E. coli* już po 1 h procesu. Dla porównania dla fotokatalizatora z 2% dodatkiem miedzi (2.0Cu@HomoP25), podobny efekt uzyskano tylko wtedy, gdy zastosowano aktywację światłem LED/Vis i RMF o $f = 25$ Hz (Rys. 37). Ten sam fotokatalizator aktywowany światłem LED/Vis i polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz lub 50 Hz umożliwił pełną dezynfekcję wody dopiero po 3 h procesu. (Rys. 36 i 38). Fotokatalizator o najniższej zawartości miedzi (0.5Cu@HomoP25) umożliwiał dezynfekcję wody, zawierającej bakterie *E. coli* tylko gdy aktywowano go światłem LED/Vis i polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz (Rys. 37).

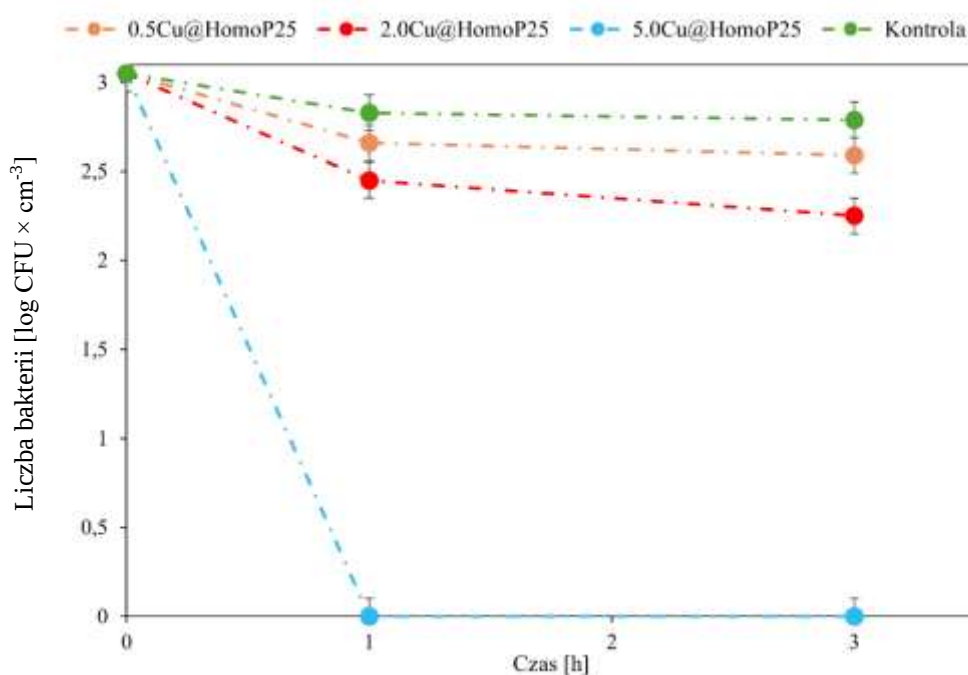
Na rysunkach 39 – 41 zaprezentowano wyniki eksperymentów dotyczących fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis* z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią i aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 39), 25 Hz (Rys. 40) i 50 Hz (Rys. 41).



Rys. 39. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



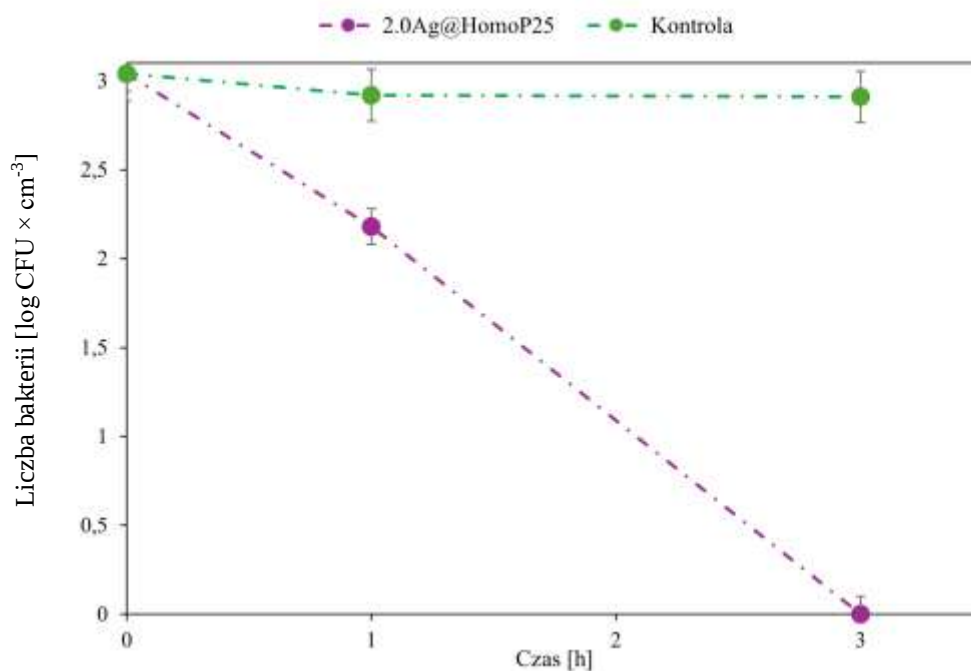
Rys. 40. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



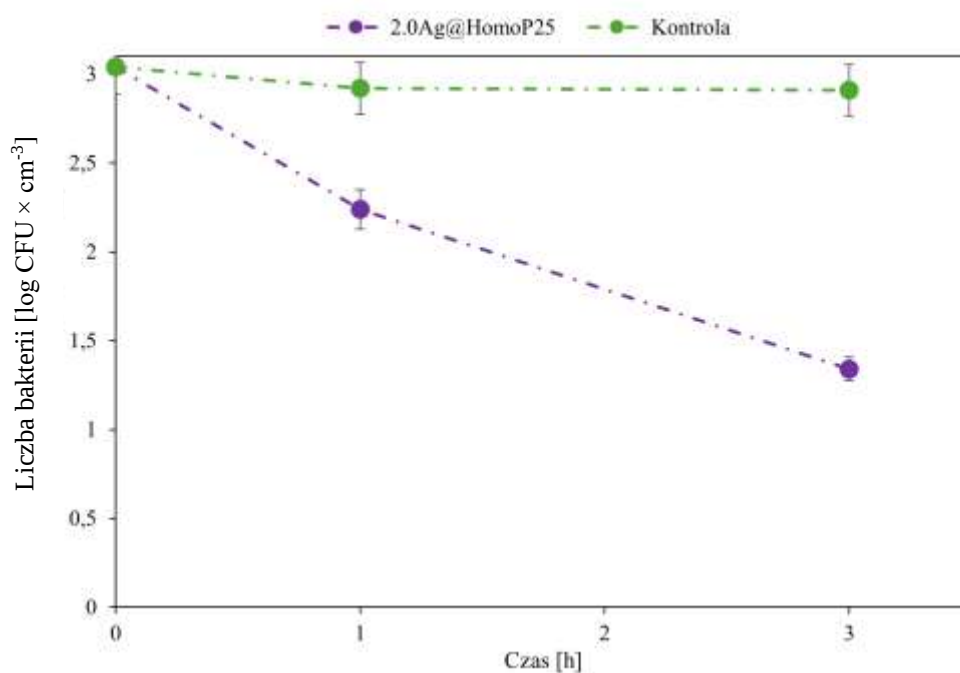
Rys. 41. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

W procesach fotokatalitycznego usuwania bakterii *S. epidermidis* z wody najlepsze właściwości wykazał fotokatalizator z 5% dodatkiem miedzi (5.0Cu@HomoP25), aktywowany światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 lub 50 Hz (Rys. 39 – 41). Pełną eliminację bakterii uzyskano również stosując fotokatalizator o 2% dodatku miedzi (2.0Cu@HomoP25), który aktywowano światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 25 Hz (Rys. 40). W przypadku fotokatalizatora o najmniejszej zawartości miedzi (0.5Cu@HomoP25) największą redukcję liczby bakterii *S. epidermidis* (ok. 0,5 log) uzyskano przy zastosowaniu światła i pola magnetycznego o częstotliwości $f = 25$ Hz (Rys. 40).

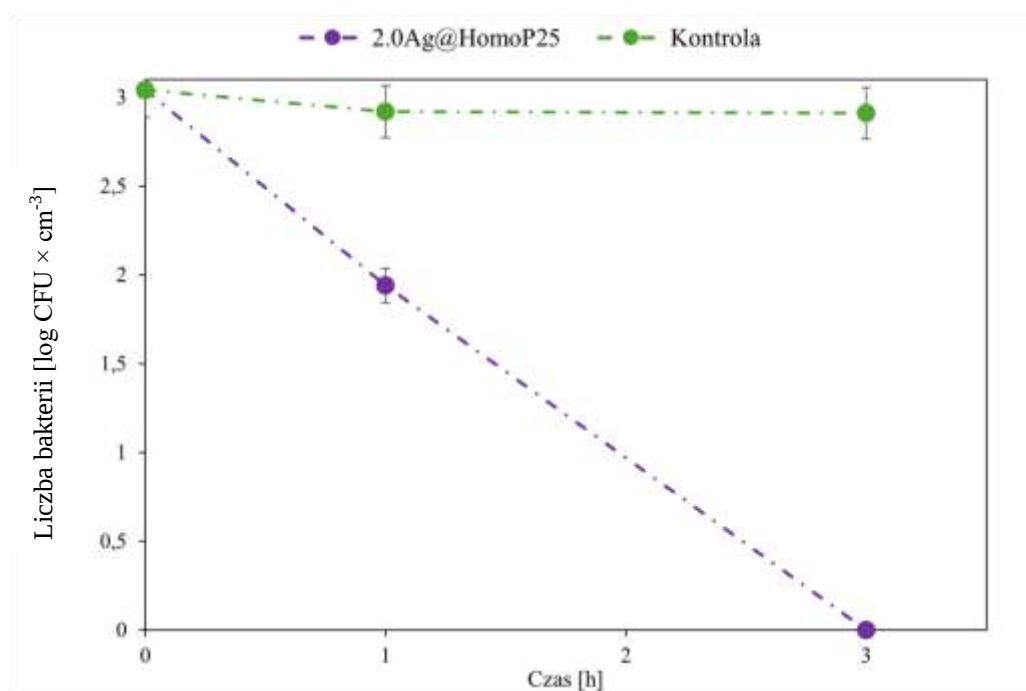
Na rysunkach 42 – 44 zaprezentowano wyniki eksperymentów dotyczących fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli*, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanego światłem LED/Vis wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 42), 25 Hz (Rys. 43) i 50 Hz (Rys. 44).



Rys. 42. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



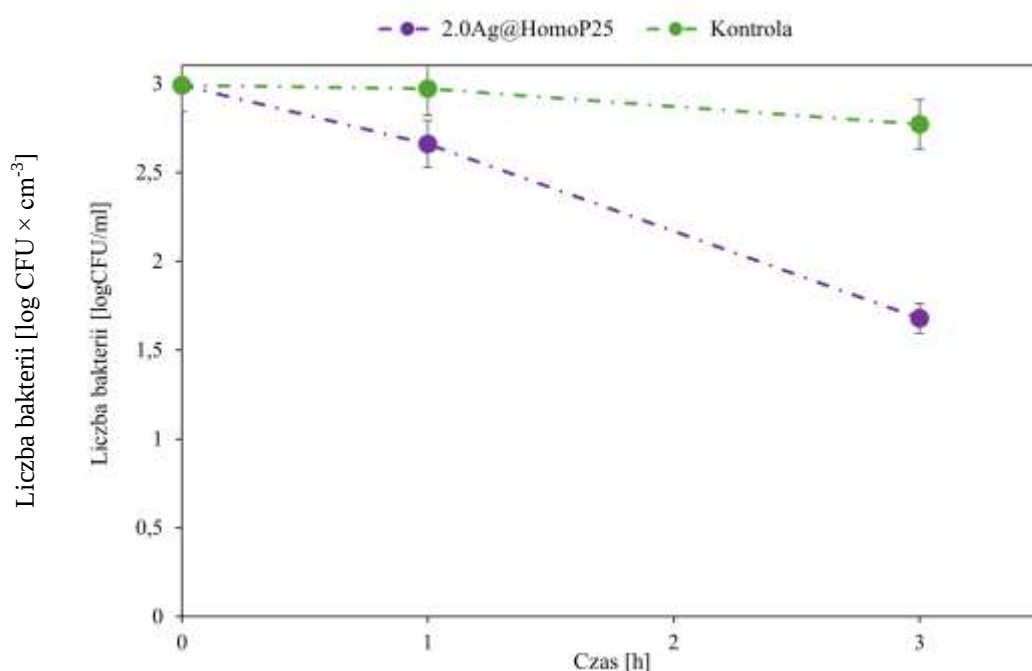
Rys. 43. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



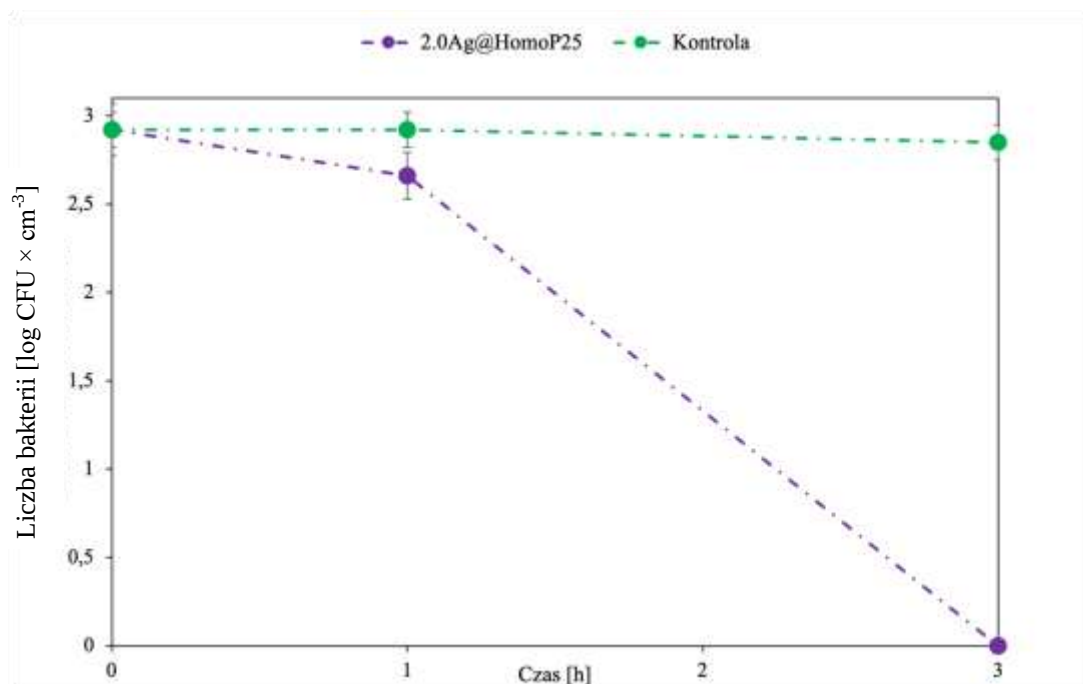
Rys. 44. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie analizy rysunków 42 – 44 można stwierdzić, że fotokatalizator modyfikowany 2% srebrem 2.0Ag@HomoP25 i aktywowany światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości 5 i 50 Hz spowodował pełną eliminację bakterii *E. coli* po 3 h prowadzenia procesu fotokatalitycznego (Rys. 42 i 44).

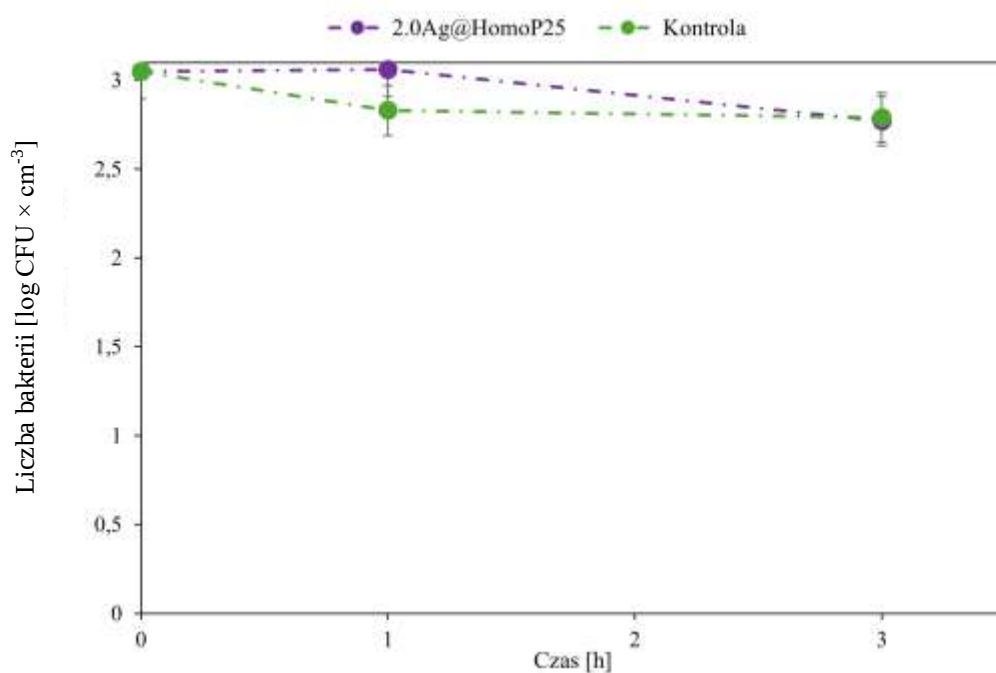
Na rysunkach 45 – 47 zaprezentowano wyniki eksperymentów dotyczących fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanego światłem LED/Vis wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 45), 25 Hz (Rys. 46) i 50 Hz (Rys. 47).



Rys. 45. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



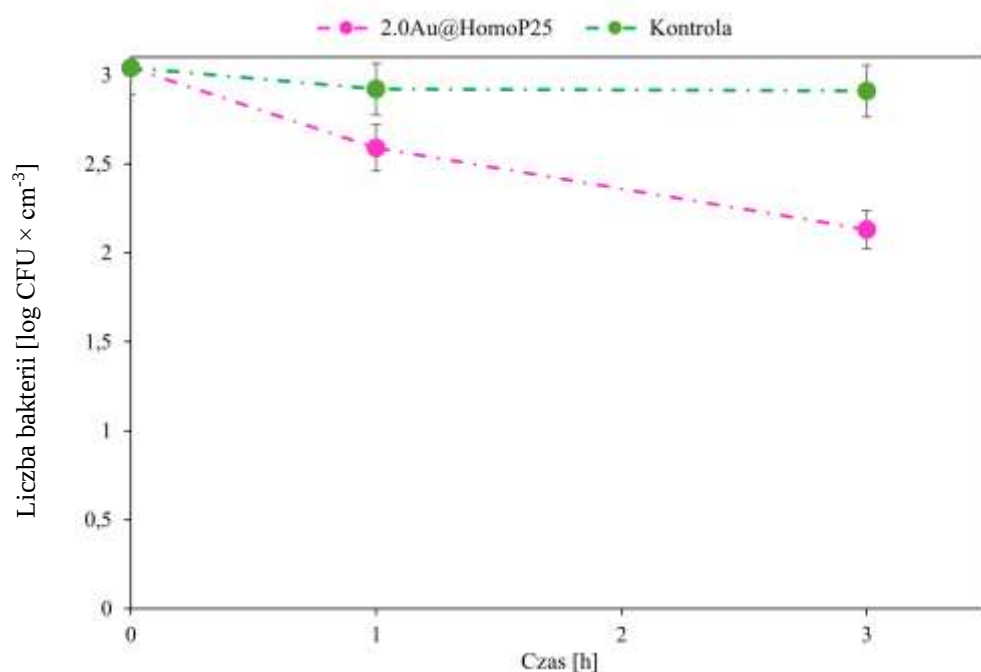
Rys. 46. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



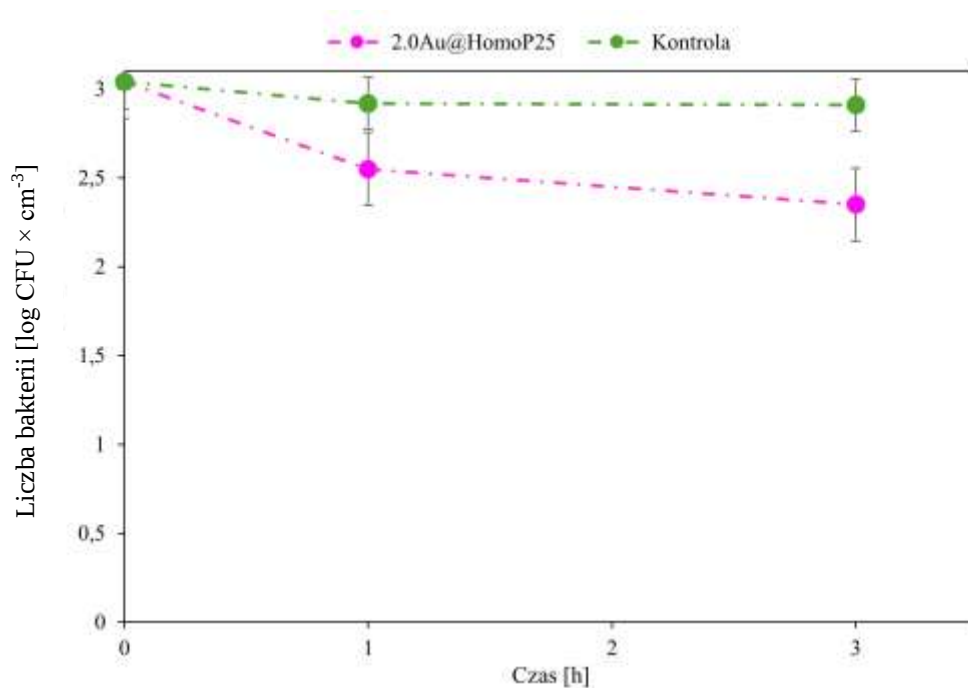
Rys. 47. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

W procesach fotokatalitycznego usuwania bakterii *S. epidermidis* z wody najlepsze właściwości posiadał fotokatalizator 2.0Ag@HomoP25, aktywowany światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 25 Hz. Pełną dezynfekcję wody osiągnięto po 3 h prowadzenia procesu (Rys. 46). Skuteczność usuwania bakterii *S. epidermidis* z wody wyniosła tylko 44% i polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz. Dużym zaskoczeniem była niewielka aktywność tego fotokatalizatora względem *S. epidermidis* przy aktywacji światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz (Rys. 47).

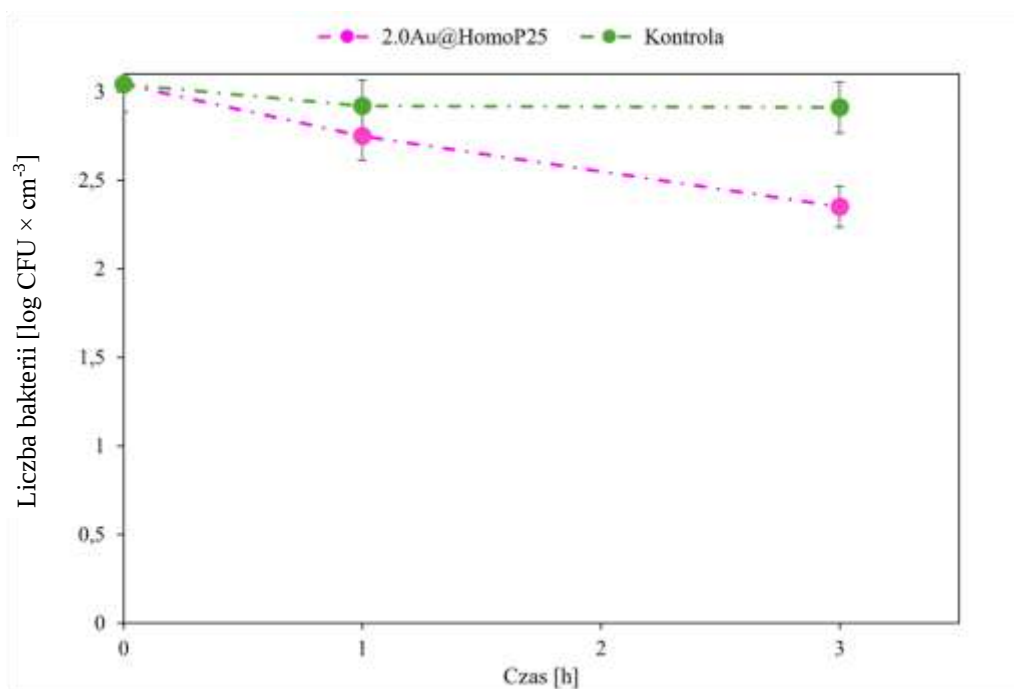
Na rysunkach 48 – 50 zaprezentowano wyniki eksperymentów dotyczących fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli*, z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 48), 25 Hz (Rys. 49) i 50 Hz (Rys. 50).



Rys. 48. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



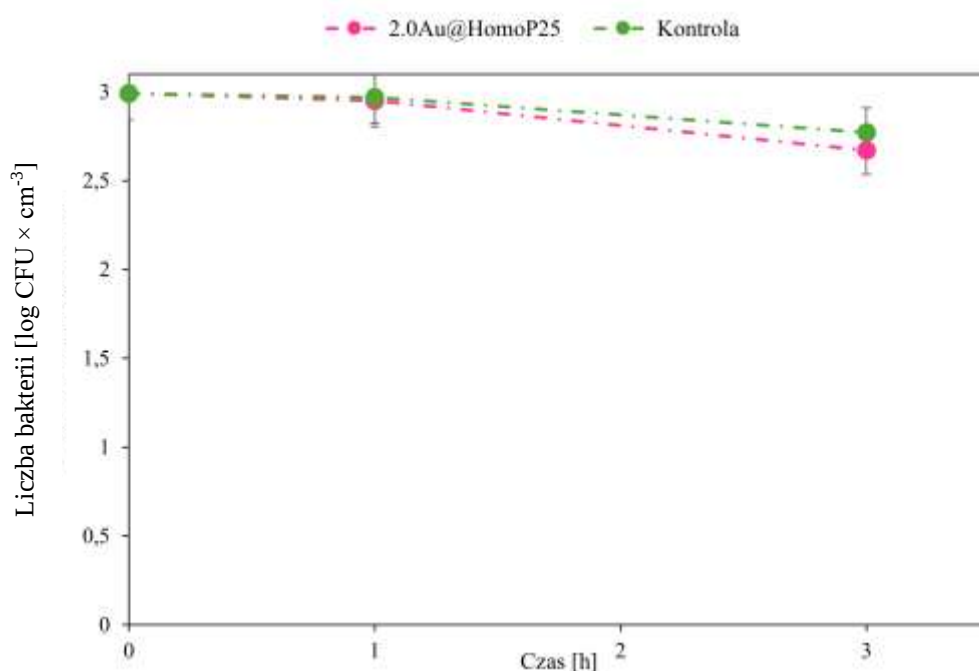
Rys. 49. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



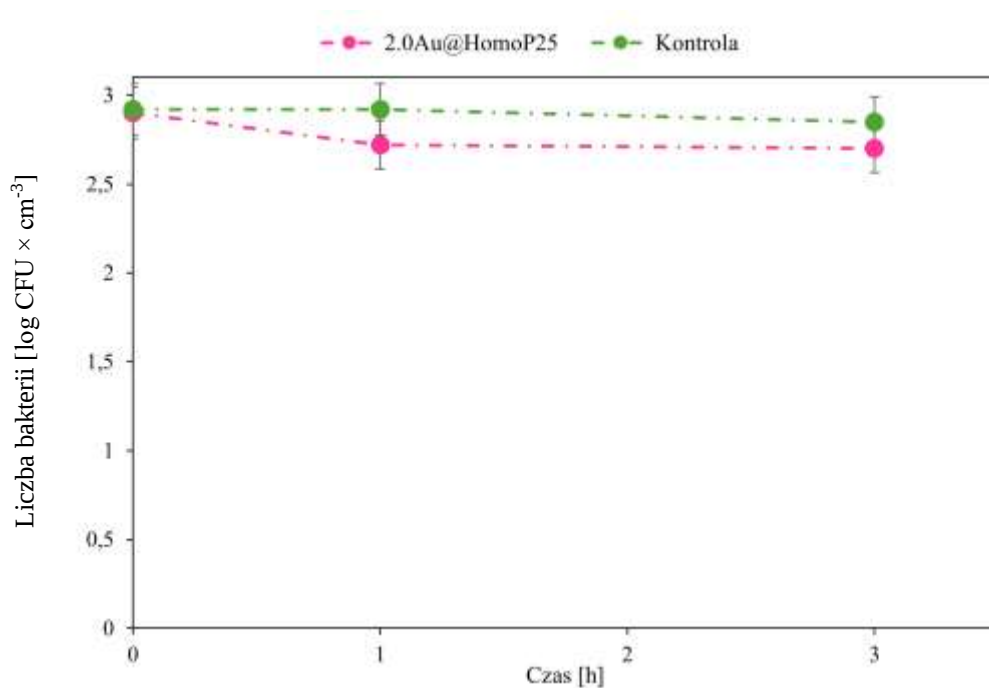
Rys. 50. Zmiana liczby bakterii *E. coli* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie analizy rysunków 48 – 50 stwierdzono, że liczba bakterii *E. coli* pozostałych po procesie prowadzonym z wykorzystaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego 2% złotem (2.0Au@Homo25) i aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach 5, 25 i 50 Hz wynosiła zaledwie 0,7 log (Rys. 48 – 50).

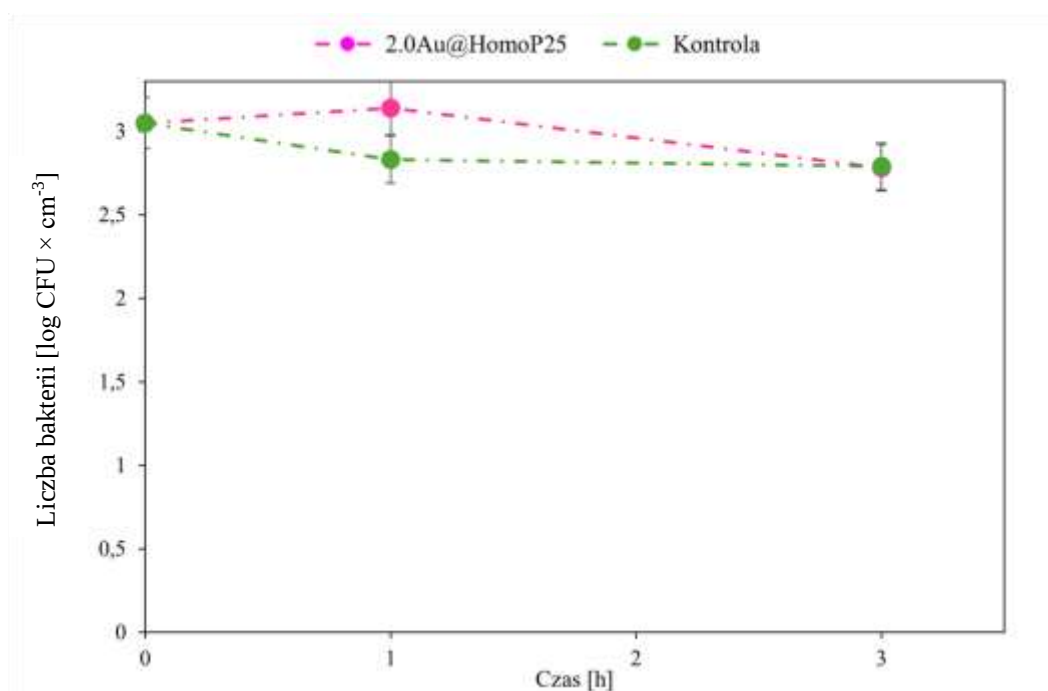
Na rysunkach 51 – 53 zaprezentowano wyniki eksperymentów dotyczących fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *S. epidermidis* z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego 2% złotem (2.0Au@Homo25) i aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwościach $f = 5$ Hz (Rys. 51), 25 Hz (Rys. 52) i 50 Hz (Rys. 53).



Rys. 51. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.



Rys. 52. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.



Rys. 53. Zmiana liczby bakterii *S. epidermidis* w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganą wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie analizy rysunków 51 – 53 można stwierdzić, że dezynfekcja wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis* z użyciem fotokatalizatora z 2% dodatkiem złota (2.0Au@HomoP25), aktywowanego światłem i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz okazała się nieskuteczna. Po 3 h prowadzenia procesu nie zaobserwowano znaczącej redukcji bakterii Gram-dodatnich *S. epidermidis* z wody. Wyniosła ona zaledwie 0,1 log (Rys. 51 – 53).

Na podstawie uzyskanych wyników, można stwierdzić, że skuteczność dezynfekcji wody zawierającej bakterie Gram-ujemne *E. coli* i Gram-dodatnie *S. epidermidis* zależy od rodzaju metalu i masy metalu użytej do domieszkowania HomoP25, częstotliwości zastosowanego wirującego pola magnetycznego (przy tych samych parametrach światła LED/Vis) oraz rodzaju bakterii. Najlepszymi fotokatalizatorem okazał się HomoP25, modyfikowany 5% miedzią (5.0Cu@homoP25), aktywowany światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 lub 50 Hz.

8.4. Optymalizacja procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatorów, uzyskanych przez domieszkowanie HomoP25 metalami (Cu, Pt, Ag, Au)

W celu określenia optymalnych parametrów prowadzenia procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody w reaktorze hybrydowym, z zastosowaniem fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au) zastosowano metodę powierzchni odpowiedzi (RSM). W tym celu wyznaczono równania wielomianowe regresji ze współczynnikami regresji dla wyrazów liniowych, kwadratowych i interakcyjnych uzyskanych z analizy danych ANOVA (rozdział 7.3.2.).

W niniejszym rozdziale przedstawiono empiryczne modele opisujące przebieg fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli* lub *Staphylococcus epidermidis*, którą przeprowadzono w reaktorze hybrydowym z wspomaganie wirującym polem magnetycznym (RMF). Dane eksperymentalne zostały uzyskane z doświadczeń opisanych w rozdziale 8.3. Wyniki przedstawiono jako trójwymiarowe wykresy (3D), które ukazują zależności między kluczowymi parametrami procesu a skutecznością eliminacji bakterii z wody. Na wykresach wyróżniono obszary o najwyższej skuteczności eliminacji bakterii (najniższe stężenie bakterii), oznaczone kolorem zielonym. Wskazują one na optymalne warunki procesu, w których stężenie bakterii jest minimalne, co świadczy o wysokiej aktywności fotokatalizatora.

Z kolei czerwone obszary wykresu oznaczają parametry procesowe (np. zbyt krótki czas prowadzenia procesu, niewystarczająca zawartość metalu użytego do modyfikacji fotokatalizatora lub zbyt niska/wysoka częstotliwość wirującego pola magnetycznego) przy których skuteczność dezynfekcji jest mała. W obu przypadkach natężanie barwy są proporcjonalne do wyboru najlepszego lub najgorszego rozwiązania.

Zaproponowany model fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* z wykorzystaniem fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych platyną i aktywowanych światłem i polem magnetycznym o różnych częstotliwościach opisano następującym równaniem:

$$N^* = 1,059 - 0,061x_1 - 0,048x_2 - 0,0127x_2^2 - 0,094x_1x_2 \quad (9)$$

gdzie:

N^* – stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii; x_1 – zawartość platyny Pt w fotokatalizatorze [% wag.];

x_2 – czas procesu [h];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz].

Zaproponowany model fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *S. epidermidis* z wykorzystaniem fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych platyną i aktywowanych światłem i polem magnetycznym o różnych częstotliwościach opisano następującym równaniem:

$$N^* = 1,051 - 0,116x_1 + 0,003x_2 - 0,077x_2^2 + 0,0049x_1x_2 \quad (10)$$

gdzie:

N^* – stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii;

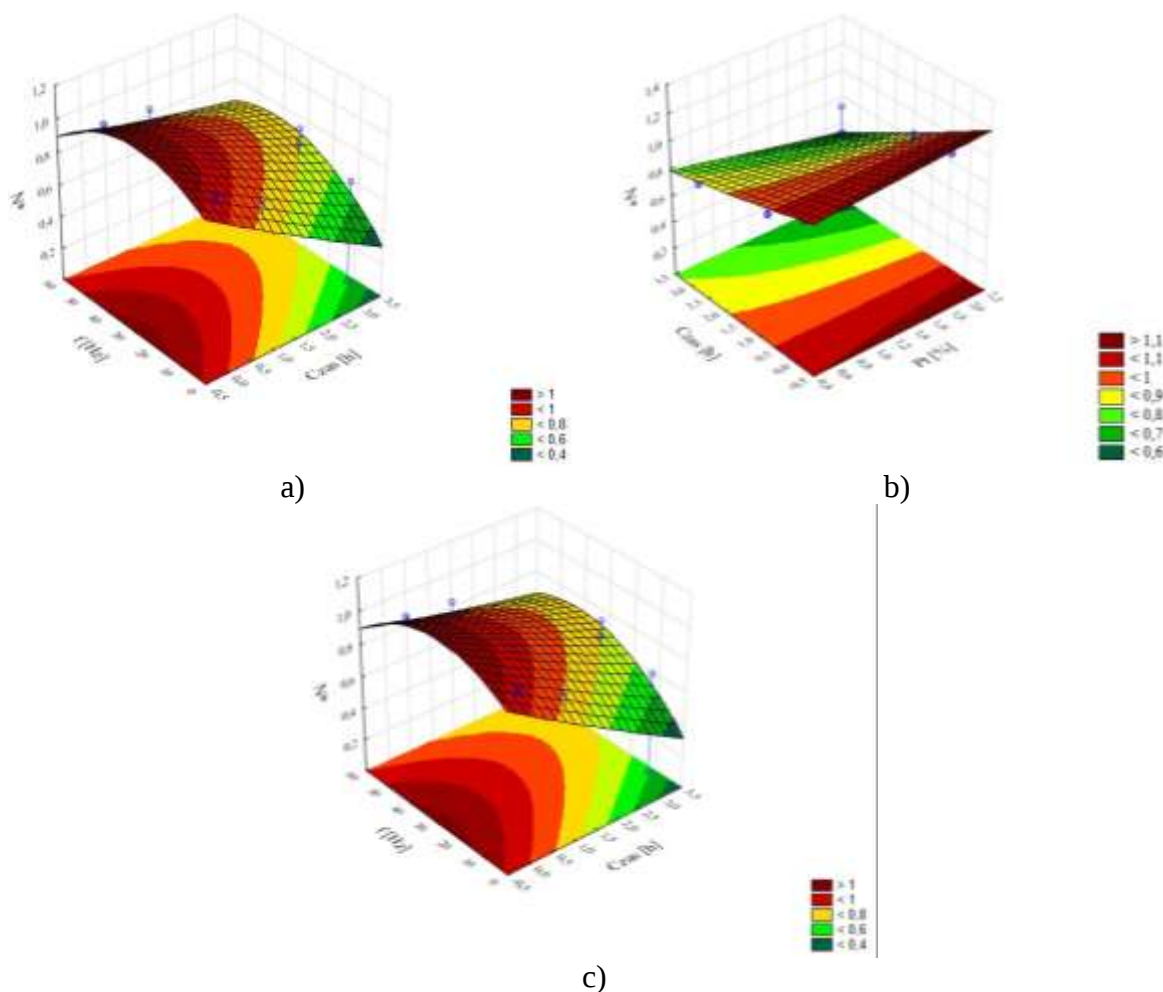
x_1 – zawartość platyny Pt w fotokatalizatorze [% wag.];

x_2 – czas procesu [h];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz].

Na rysunku 54 przedstawiono powierzchnie opisane równaniem 9, prezentujące zależności skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli* od zmiennych procesowych w tym x_1 – zawartości platyny zastosowanej do modyfikacji HomoP25 [% wag.]; x_2 – czasu procesu [h]; x_3 – częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF f [Hz], przy czym a) obrazuje zależność liczby bakterii od częstotliwości pola magnetycznego i czasu procesu fotokatalitycznej dezynfekcji; b) liczby bakterii jako funkcję czasu i zawartości platyny w fotokatalizatorze HomoP25; c) liczby bakterii jako funkcję

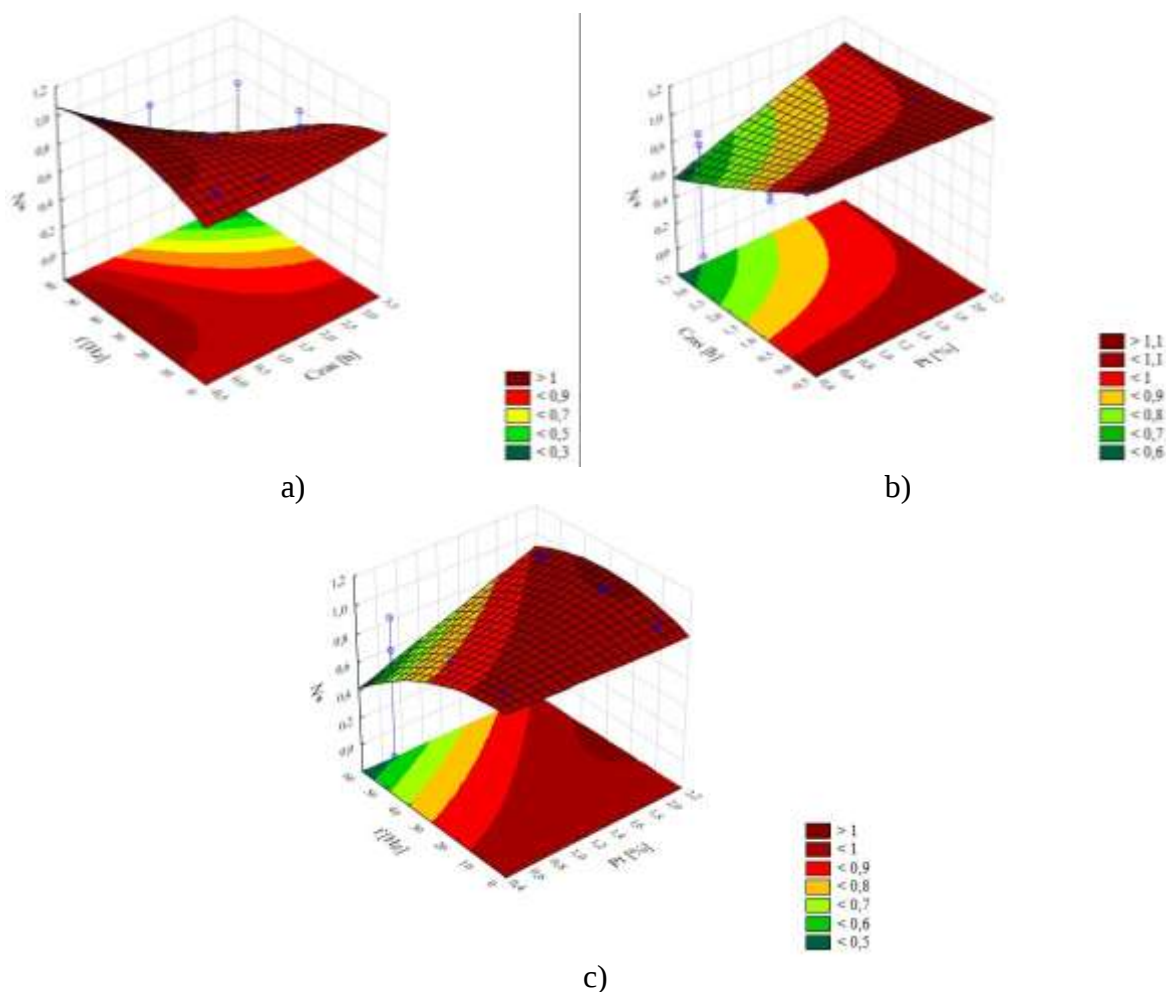
częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny w fotokatalizatorze HomoP25.



Rys. 54. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku platyny do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli*: a) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego; b) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości platyny c) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny.

Na rysunku 55 przedstawiono powierzchnie opisane równaniem 10, prezentujące zależności skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *Staphylococcus epidermidis* od zmiennych procesowych w tym x_1 – zawartości platyny zastosowanej do modyfikacji HomoP25 [% wag.]; x_2 – czasu procesu [h]; x_3 – częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF [Hz], przy czym a) obrazuje zależność liczby bakterii od częstotliwości pola magnetycznego i czasu procesu fotokatalitycznej dezynfekcji; b) liczbę bakterii jako funkcja czasu i zawartości platyny w fotokatalizatorze HomoP25; c) liczba bakterii

jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny w fotokatalizatorze HomoP25.



Rys. 55. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku platyny do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis*: a) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego; b) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości platyny c) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny.

W tabeli 14 przedstawiono istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis* (x_1 – zawartości platyny zastosowanej do modyfikacji HomoP25; x_2 – czas procesu; x_3 – częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF) i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.

Tabela 14. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego platyną i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.

<i>Escherichia coli</i>					
Czynnik	Suma kwadratów	Stopień swobody	Średnia kwadratów	Wartość F_v	Wartość p_v
x_1^*	0,087505	1	0,087505	11,02855	0,008927
x_2	0,597318	1	0,597318	75,28227	0,000012
x_2^2	0,002519	1	0,002519	0,31749	0,586885
x_3	0,063440	1	0,063440	7,99558	0,019798
x_3^2	0,000689	1	0,000689	0,08679	0,774975
x_1x_2	0,139073	1	0,139073	17,52791	0,002353
x_1x_3	0,052428	1	0,052428	6,60776	0,030160
x_2x_3	0,038156	1	0,038156	4,80893	0,055983
Błąd	0,071409	9	0,007934	-	-
Całkowita suma kwadratów	1,073111	17	-	-	-
Skorygowany R^2	0,933460	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,874310	-	-	-	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i>					
x_1^*	0,160430	1	0,160430	7,81236	0,020881
x_2	0,206901	1	0,206901	10,07534	0,011290
x_2^2	0,000576	1	0,000576	0,02806	0,870675
x_3	0,116288	1	0,116288	5,66282	0,041250
x_3^2	0,019831	1	0,019831	0,96569	0,351436
x_1x_2	0,080357	1	0,080357	3,91310	0,079295
x_1x_3	0,083361	1	0,083361	4,05938	0,074748
x_2x_3	0,138230	1	0,138230	6,73129	0,029000
Błąd	0,184819	9	0,020535	-	-

Całkowita suma kwadratów	0,920200	17	-	-	-
Skorygowany R^2	0,799150	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,620620	-	-	-	-

*kolorem czerwonym oznaczono czynniki istotne statystycznie

Z analizy tabeli 14 wynika, że na skuteczność w procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli*, prowadzonej z użyciem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, najważniejszymi czynnikami były: czas prowadzenia procesu (x_2) oraz zawartość platyny (x_1). Ponadto stwierdzono, że parametr częstotliwości wirującego pola magnetycznego (x_3) był najmniej istotny (Rys. 54b). Zaproponowany model osiągnął wysoki współczynnik determinacji $R^2 = 0,933460$.

W przypadku procesów dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis* największy wpływ na skuteczność procesu dezynfekcji miał czas prowadzenia procesu (Rys. 55a, Tabela 14). Wartość p_v wyniosła 0,020881, czyli dużo mniej niż założony poziom ufności testu ($\alpha = 0,05$). Istotnym parametrem była również częstotliwość wirującego pola magnetycznego (Tabela 14). Dla otrzymanego modelu współczynnik korelacji był niższy ($R^2 = 0,799150$) od wyznaczonego dla procesu dezynfekcji wody zawierającej *E. coli*.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że parametry procesowe fotokatalitycznej dezynfekcji wody różnią się w zależności od tego, który gatunek bakterii jest z niej usuwany. Kluczowymi parametrami wpływającymi na skuteczność usuwania bakterii *E. coli* był czas prowadzenia procesu oraz zawartość platyny w fotokatalizatorze HomoP25, natomiast dla bakterii *S. epidermidis* były to czas i częstotliwość pola. W przypadku bakterii *E. coli* istotna była interakcja pomiędzy czasem a zawartością platyny, a w procesach eliminacji *S. epidermidis* interakcja pomiędzy czasem a częstotliwością wirującego pola magnetycznego.

Optymalne warunki procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25, modyfikowanego platyną to:

- a) dla *E. coli*: $x_1 = 0,5\%$; $x_2 = 3 \text{ h}$; $x_3 = 26,6 \text{ Hz}$
- b) dla *S. epidermidis*: $x_1 = 2,0\%$; $x_2 = 2,5 \text{ h}$; $x_3 = 26,6 \text{ Hz}$

gdzie:

x_1 – zawartość platyny Pt [% wag.];

x_2 – czas procesu [h];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego RMF f [Hz].

Analogicznie do opisanej powyżej procedury utworzono model dla fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego miedzią, przy czym : x_4 – zawartość Cu użytej do modyfikacji fotokatalizatora HomoP25 [%], x_2 – czas procesu [h], x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz]. Model fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* z wykorzystaniem fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych miedzią i aktywowanych światłem i polem magnetycznym o różnych częstotliwościach opisano następującym równaniem:

$$N^* = 1,480 - 0,467x_4 + 0,071x_4^2 - 0,737x_2 + 0,201x_2^2 - 0,040x_4x_2 \quad (11)$$

gdzie:

N^* – stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii;

x_4 – zawartość miedzi Cu [%];

x_2 – czas [h];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz].

Model fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *S. epidermidis* z wykorzystaniem fotokatalizatorów HomoP25, modyfikowanych miedzią i aktywowanych światłem i polem magnetycznym o różnych częstotliwościach opisano następującym równaniem:

$$N^* = 1,229 - 0,035x_4 + 0,008x_4^2 - 0,321x_2 + 0,077x_2^2 - 0,051x_4x_2 \quad (12)$$

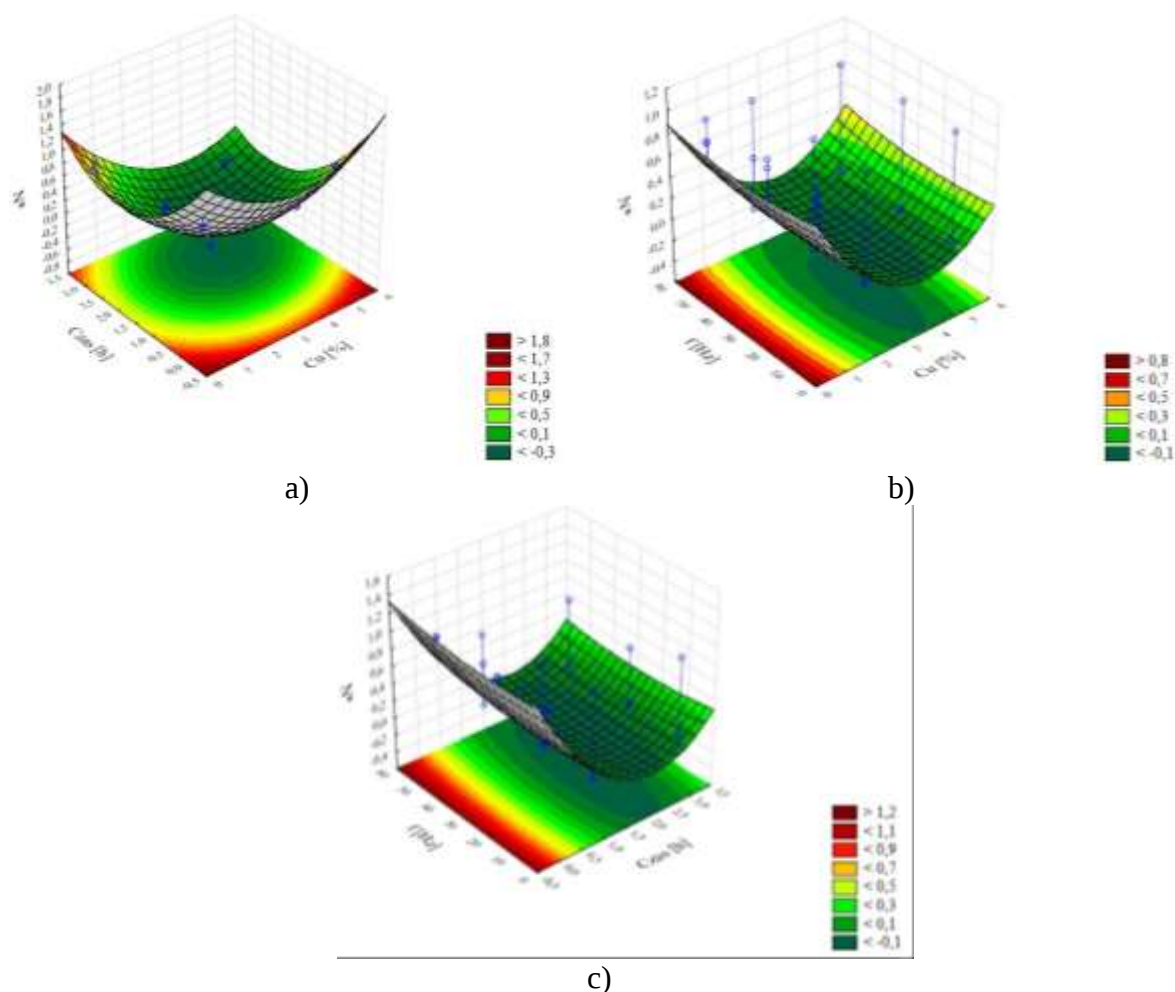
gdzie:

N^* – stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii;

x_4 – zawartość miedzi Cu [%], x_2 – czas [h];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz].

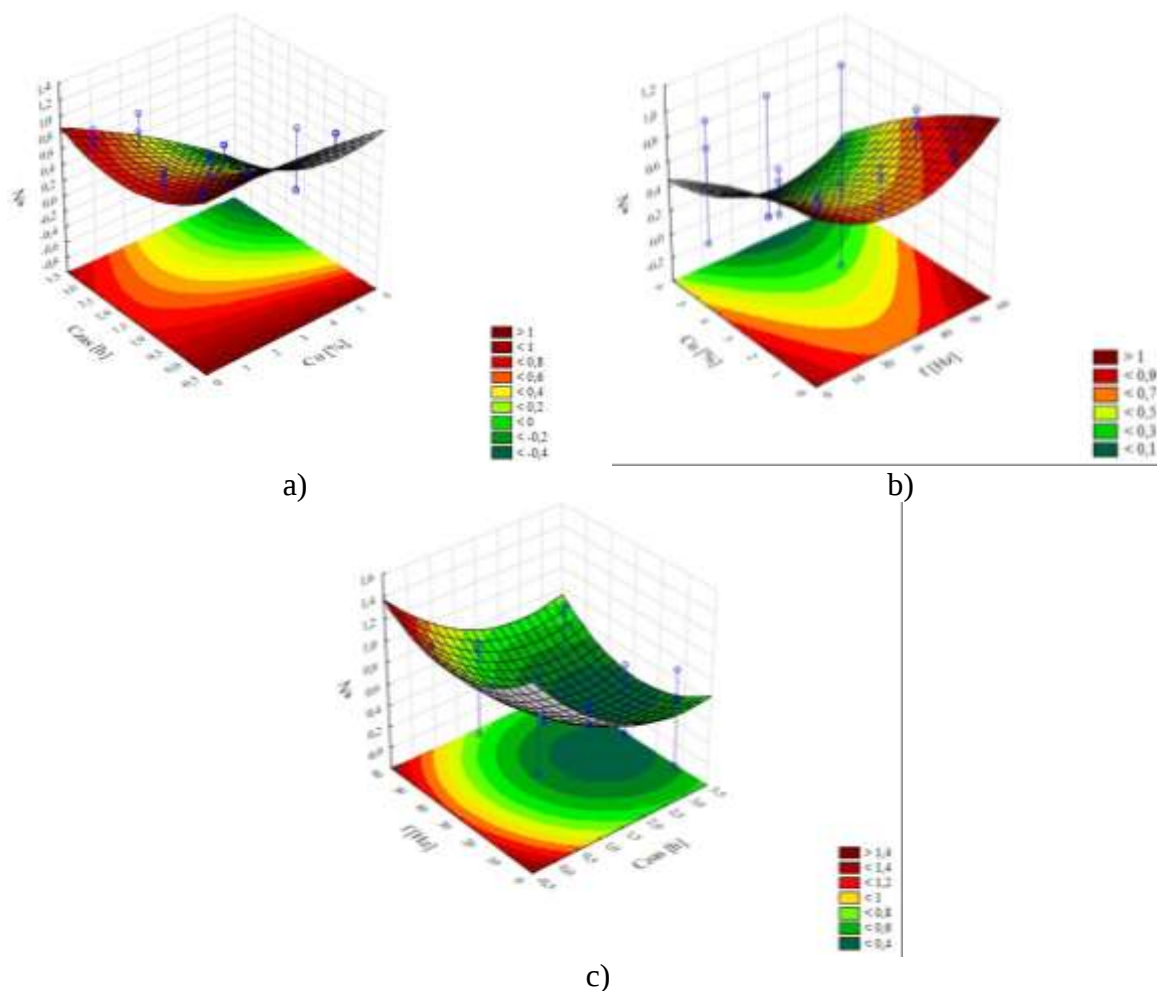
Na rysunku 56 przedstawiono powierzchnie opisane równaniem 11, prezentujące zależności skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* od zmiennych procesowych w tym x_4 – zawartości miedzi zastosowanej do modyfikacji HomoP25 [% wag.]; x_2 – czasu procesu [h]; x_3 – częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF [Hz], przy czym a) obrazuje zależność liczby bakterii od częstotliwości pola magnetycznego i czasu procesu fotokatalitycznej dezynfekcji; b) liczbę bakterii jako funkcja czasu i zawartości miedzi w fotokatalizatorze HomoP25; c) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi w fotokatalizatorze HomoP25.



Rys. 56. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku miedzi do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli*: a) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości miedzi; b) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi; c) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego.

Na rysunku 57 przedstawiono powierzchnie opisane równaniem 12, prezentujące zależności skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *Staphylococcus epidermidis* od zmiennych procesowych w tym x_4 – zawartości miedzi zastosowanej do modyfikacji HomoP25 [% wag.]; x_2 – czasu procesu [h]; x_3 – częstotliwości wirującego pola magnetycznego RMF [Hz], przy czym a) obrazuje zależność liczby bakterii od częstotliwości pola magnetycznego i czasu procesu fotokatalitycznej dezynfekcji; b) liczbę bakterii od czasu i zawartości platyny w fotokatalizatorze HomoP25; c) liczbę bakterii

od częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi w fotokatalizatorze HomoP25.



Rys. 57. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku miedzi do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis*: a) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości miedzi; b) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi; c) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego.

Tabela 15. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego miedzią i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.

<i>Escherichia coli</i>					
Czynnik	Suma kwadratów	Stopień swobody	Średnia kwadratów	Wartość F_v	Wartość p_v
x_4^*	1,53078	1	1,53078	31,9519	2,9E-05
x_4^2	0,59289	1	0,59289	12,3754	0,00264
x_2	2,62316	1	2,62316	54,7532	1E-06
x_2^2	0,93659	1	0,93659	19,5494	0,00037
x_3	0,00186	1	0,00186	0,0389	0,84599
x_3^2	0,01065	1	0,01065	0,22238	0,64323
x_4x_2	0,24087	1	0,24087	5,02758	0,03857
x_4x_3	0,00131	1	0,00131	0,02732	0,87067
x_2x_3	0,00283	1	0,00283	0,0591	0,81083
Błąd	0,81445	17	0,04791		
Całkowita suma kwadratów	5,71618	26			
Skorygowany R^2	0,782				
Przewidywany R^2	0,85752				
<i>Staphylococcus epidermidis</i>					
x_4^*	1,1706	1	1,1706	24,3177	0,00013
x_4^2	0,00759	1	0,00759	0,15763	0,69629
x_2	1,62523	1	1,62523	33,762	0,000021
x_2^2	0,1395	1	0,1395	2,89791	0,10691
x_3	0,04433	1	0,04433	0,92079	0,35072
x_3^2	0,18486	1	0,18486	3,84012	0,06665
x_4x_2	0,38675	1	0,38675	8,03427	0,01144
x_4x_3	0,03437	1	0,03437	0,71406	0,40984
x_2x_3	0,01381	1	0,01381	0,28685	0,59918

Błąd	0,81834	17	0,04814	-	-
Całkowita suma kwadratów	4,04136	26	-	-	-
Skorygowany R2	0,69	-	-	-	-
Przewidywany R2	0,795	-	-	-	-

*na czerwono oznaczono czynniki istotne statystycznie

Analiza ANOVA wskazała, że model jest statystycznie istotny na poziomie 95% (Tabela 15), z wynikiem testu Fishera (wartość F_v) powyżej 1 oraz wartością prawdopodobieństwa (p_v) niższą niż 0,05. Model kwadratowy został wybrany w celu określenia zależności między badanymi czynnikami niezależnymi, a odpowiedzią (redukcją liczby bakterii). Z analizy rysunków 56 i 57 wynika, że najważniejszym parametrem wpływającym na skuteczność usuwania bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* z wody była zawartość procentowa miedzi w fotokatalizatorze i czas procesu na (Tabela 15). Ponadto stwierdzono, że częstotliwość zastosowanego pola RMF (x_3) była mniej istotnym parametrem. Wartość F_v dla czynnika x_3 wynosiła poniżej 1 zarówno dla bakterii *E. coli*, jak i dla bakterii *S. epidermidis*. Wartość p_v dla częstotliwości wirującego pola magnetycznego jako czynnika niezależnego była wyższa niż $\alpha < 0,05$.

Optymalizacja procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym umożliwiła określenie optymalnego stężenia miedzi w fotokatalizatorze oraz częstotliwości RMF do przeprowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji w najkrótszym możliwym czasie. Zgodnie z tym, optymalne warunki procesu dla bakterii:

a) *E. coli* to: $x_4 = 5\%$; $x_1 = 3$ h; $x_3 = 50$ Hz

b) *S. epidermidis*: $x_4 = 2,5\%$; $x_1 = 1,3$ h; $x_3 = 26,6$ Hz,

gdzie:

x_4 – zawartość Cu w HomoP25 [%];

x_3 – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [Hz];

x_1 – czas [h].

Analizę statystyczną ANOVA i modelowanie procesu metodą powierzchni odpowiedzi (RSM) dla procesu fotokatalitycznej dezynfekcji prowadzonej w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego srebrem przeprowadzono według procedury przedstawionej dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną i miedzią.

Na podstawie analizy statystycznej opracowano model opisujący skuteczność usuwania bakterii z wody w fotoreaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego (RMF), uwzględniający wpływ czasu oraz częstotliwości RMF. Model ten można wyrazić za pomocą następujących równań:

a) dla *E. coli*

$$N^* = 0,874 - 0,304x_2 + 0,008x_2^2 - 0,018x_3 + 0,00033x_3^2 - 0,000124x_2x_3 \quad (13)$$

b) dla *S. epidermidis*

$$N^* = 1,355 + 0,515x_2 - 0,292x_2^2 - 0,0785x_3 + 0,00166x_3^2 + 0,0149x_2x_3 \quad (14)$$

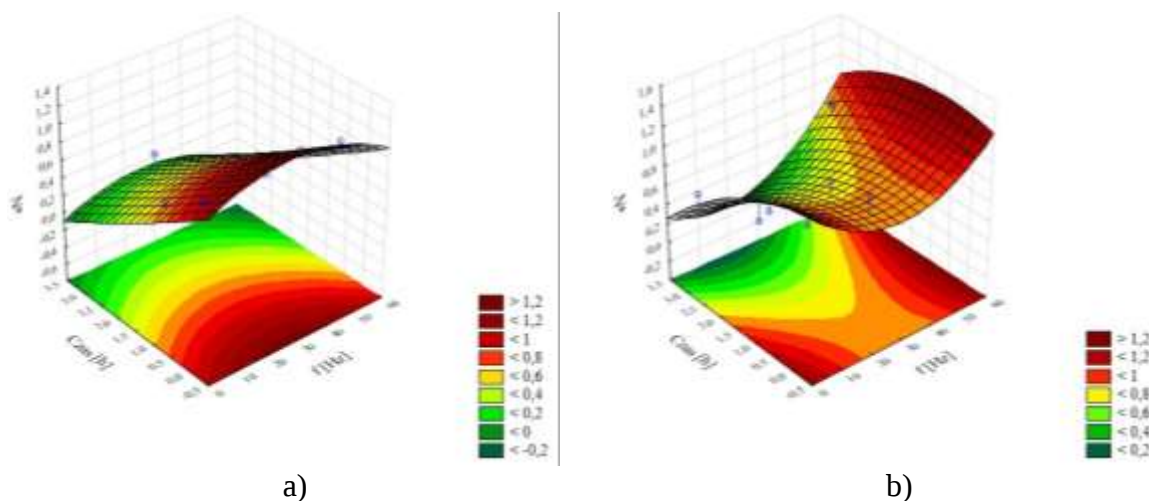
gdzie:

N^* - stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii;

x_2 – czas procesu [h];

x_3 – częstotliwość RMF [Hz]

Empiryczny model opisujący przebieg fotokatalitycznej dezynfekcji w reaktorze hybrydowym, w zależności od zmiennych procesowych, został przedstawiony na wykresach 3D dla bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* na rysunkach 58 a, b, gdzie liczba bakterii została przedstawiona jako funkcja czasu procesu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego. Wyniki analizy ANOVA zostały przedstawione w tabeli 16.



Rys. 58. Wykresy 3D przedstawiające wpływ czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie a) *E. coli*; b) *S. epidermidis* prowadzonego z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego srebrem.

Tabela 16. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego srebrem i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.

<i>Escherichia coli</i>					
Czynnik	Suma kwadratów	Stopień swobody	Średnia kwadratów	Wartość F_v	Wartość p_v
x_2^*	1,090906	1	1,090906	41,97332	0,007464
x_2^2	0,000467	1	0,000467	0,01796	0,901889
x_3	0,001122	1	0,001122	0,04319	0,848680
x_3^2	0,054349	1	0,054349	2,09110	0,243937
x_2x_3	0,000073	1	0,000073	0,00281	0,961041
Błąd	0,077971	3	0,025990	-	-
Całkowita suma kwadratów	1,259022	8	-	-	-
Skorygowany R^2	0,93807	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,83485	-	-	-	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i>					
x_2	0,032446	1	0,032446	0,065081	0,815127
x_2^2	0,656250	1	0,656250	1,316326	0,334455
x_3	3,640417	1	3,640417	7,302059	0,073647
x_3^2	1,368482	1	1,368482	2,744942	0,196141
x_2x_3	1,051560	1	1,051560	2,109251	0,242344
Błąd	1,495640	3	0,498547	-	-
Całkowita suma kwadratów	8,057400	8	-	-	-
Skorygowany R^2	0,81438	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,505	-	-	-	-

*na czerwono oznaczono czynniki istotne statystycznie

Na podstawie analizy rysunku 58a i analizy ANOVA (Tabela 16) stwierdzono, że najbardziej istotnym czynnikiem wpływającym na skuteczność usuwania bakterii *E. coli* była zmienna liniowa x_2 (czas procesu). Wartość $F_v = 41,97$ oraz $p_v = 0,0075$ wskazują na istotność statystyczną tego czynnika ($F_v > 1$; $p_v < 0,05$) (Tabela 16). Częstotliwość wirującego pola magnetycznego (x_3), składniki kwadratowe (x_2^2 , x_3^2) oraz interakcja x_2x_3 , nie wykazały istotnego wpływu na efektywność usuwania bakterii, ponieważ ich wartości p_v są znacznie wyższe niż 0,05. Skorygowany współczynnik determinacji ($R^2 = 0,93807$) oznacza, że model został dobrze dobrany do zmiennych parametrów, a przewidywany $R^2 = 0,83485$ wskazuje na dobrą zdolność modelu do przewidywania wartości teoretycznych.

Analiza wyników uzyskanych podczas procesu usuwania *S. epidermidis* wykazała, że żaden z analizowanych czynników nie osiągnął istotności statystycznej na poziomie $\alpha < 0,05$ (Tabela 16, Rys. 58b). Czynniki x_3 (częstotliwość pola magnetycznego) wykazał największy wpływ ($F_v = 7,30$; $p_v = 0,0736$), jednak jego wartość p_v jest nieco wyższy od przyjętego poziomu istotności. Pozostałe zmienne, w tym składniki kwadratowe oraz interakcje, nie były istotne. Skorygowany współczynnik determinacji ($R^2 = 0,81438$) wskazuje, że model wyjaśnia znaczną część zmienności danych, ale przewidywany $R^2 = 0,505$ jest znacznie niższy, co oznacza ograniczoną zdolność modelu do przewidywania wartości teoretycznych dla nowych danych.

Najbardziej istotnym czynnikiem wpływającym na skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z wykorzystaniem HomoP25 modyfikowanego srebrem usuwania bakterii *E. coli* z wody był czas prowadzenia procesu. Wartość częstotliwości pola magnetycznego używanego do aktywacji fotokatalizatora nie wpływał istotnie na skuteczność procesu. Na skuteczność usuwania *S. epidermidis* z wody żaden z analizowanych czynników nie wpływał istotnie (Tabela 16).

Optymalne warunki procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego 2,0% srebrem wyznaczone na podstawie modelu to:

- a) dla *E. coli*: $x_2 = 3$ h; $x_3 = 26,6$ Hz
- b) dla *S. epidermidis*: $x_2 = 2,5$ h; $x_3 = 18$ Hz

x_2 – czas [h]; x_3 – częstotliwość RMF [Hz]

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano model opisujący skuteczność usuwania zanieczyszczeń w fotoreaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego, uwzględniający wpływ czasu oraz częstotliwości RMF na procesy fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej Gram-ujemne *Escherichia coli* lub Gram-dodatnie *S. epidermidis*, prowadzonych w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego złotem. Model ten można opisać za pomocą następujących równań:

a) dla *E. coli*

$$N^* = 0,990 - 0,175x_2 + 0,0261x_2^2 - 0,000534x_3 - 0,000044x_3^2 + 0,00045x_2x_3 \quad (15)$$

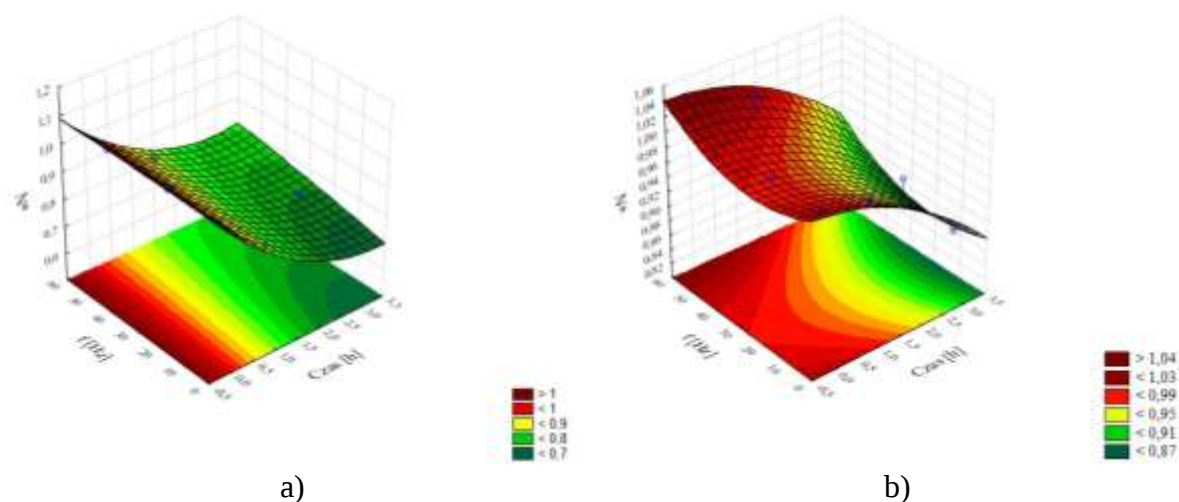
b) dla *S. epidermidis*

$$N^* = 1,007 - 0,0114x_2 - 0,0072x_2^2 - 0,0017x_3 + 0,0000378x_3^2 + 0,0000738x_2x_3 \quad (16)$$

gdzie: N^* - stosunek liczby bakterii w czasie t procesu do początkowej liczby bakterii;

x_2 – czas procesu [h]; x_3 – częstotliwość RMF [Hz].

Empiryczny model opisujący przebieg fotokatalitycznej dezynfekcji w reaktorze hybrydowym, w zależności od zmiennych procesowych, został przedstawiony na wykresach 3D dla bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* na rysunkach 59 a, b. Liczba bakterii została przedstawiona jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i czasu procesu. Wyniki analizy ANOVA zostały przedstawione w tabeli 17.



Rys. 59. Wykresy 3D przedstawiające wpływ czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie: a) *E. coli*; b) *S. epidermidis* prowadzonego z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego złotem.

Tabela 17. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego złotem i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.

<i>Escherichia coli</i>					
Czynnik	Suma kwadratów	Stopień swobody	Średnia kwadratów	Wartość F_v	Wartość p_v
x_2^*	0,095226	1	0,095226	144,7144	0,001236
x_2^2	0,005260	1	0,005260	7,9929	0,066345
x_3	0,002772	1	0,002772	4,2133	0,132430
x_3^2	0,000010	1	0,000010	0,0149	0,910422
x_2x_3	0,000959	1	0,000959	1,4578	0,313795
Błąd	0,001974	3	0,000658	-	-
Całkowita suma kwadratów	0,101800	8	-	-	-
Skorygowany R^2	0,98061	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,94829	-	-	-	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i>					
x_2	0,012989	1	0,012989	9,487061	0,050131
x_2^2	0,000402	1	0,000402	0,293887	0,625417
x_3	0,000623	1	0,000623	0,454716	0,548416
x_3^2	0,000711	1	0,000711	0,519041	0,523313
x_2x_3	0,000026	1	0,000026	0,018858	0,899473
Błąd	0,004108	3	0,001369	-	-
Całkowita suma kwadratów	0,020400	8	-	-	-
Skorygowany R^2	0,79865	-	-	-	-
Przewidywany R^2	0,46307	-	-	-	-

*na czerwono oznaczono czynniki istotne statystycznie

W przypadku wyników dotyczących procesów fotokatalitycznej dezynfekcji bakterii *E. coli* test ANOVA (Tabela 17) wykazał, że czas procesu (x_2) miał kluczowy wpływ na skuteczność dezynfekcji. Wartość F_v wynosząca 144,7144 oraz wartość $p_v = 0,001236$ wskazują na silną istotność statystyczną tego czynnika. Wydłużenie czasu procesu prowadziło do znacznej redukcji liczby bakterii (Rys. 59a). Częstotliwość pola magnetycznego (x_3) miała również wpływ na skuteczność procesu fotokatalitycznego, jednak wartość $F_v = 4,2133$ oraz wartość $p_v = 0,132430$ wskazują na jej mniejszą istotność w porównaniu do czasu procesu. Interakcja między czasem procesu a częstotliwością pola magnetycznego (x_2x_3) wykazała niewielki wpływ na efektywność procesu, co potwierdza wartość $p_v = 0,313795$. Stworzony model charakteryzuje bardzo wysokie dopasowanie (skorygowany $R^2 = 0,98061$), co oznacza na dobre przewidywanie wartości teoretycznych dla poszczególnych planów badawczych.

W przypadku usuwania bakterii *S. epidermidis*, czas procesu (x_2) również wykazał istotny wpływ na skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji, z wartością $F_v = 9,487061$ i wartością $p_v = 0,050131$. Wartość p_v bliska 0,05 oznacza, że czas ma graniczną istotność, jednak wpływ ten jest słabszy niż w przypadku procesu dezynfekcji prowadzonego dla wody, zawierającej bakterie *E. coli* (Rys. 59 a, b; Tabela 17). Częstotliwość pola magnetycznego (x_3) oraz jej kwadrat (x_3^2) nie miały statystycznie istotnego wpływu na skuteczność procesu dezynfekcji wody zawierającej bakterie *S. epidermidis*.

Również interakcja między czasem procesu a częstotliwością pola magnetycznego (x_2x_3) nie istotna o czym świadczy wartość $p_v = 0,899473$. Skorygowany R^2 wynoszący 0,79865 wskazuje na dobre dopasowanie modelu, ale z mniejszą precyzją przewidywań teoretycznych (przewidywany $R^2 = 0,46307$).

Czas procesu eliminacji zarówno bakterii *E. coli*, jak i *S. epidermidis* był kluczowym czynnikiem determinującym skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji. Częstotliwość wirującego pola magnetycznego RMF miała większy wpływ na dezynfekcję wody zawierającej bakterie *E. coli* niż w przypadku wody zawierającej bakterie *S. epidermidis*. Podczas procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego złotem z *E. coli* częstotliwość zastosowanego RMF ma mniej istotne znaczenie niż czas prowadzenia procesu.

Optymalne warunki procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego 2,0% złotem wyznaczone na podstawie modelu to:

a) dla *E. coli*: $x_2 = 3 \text{ h}$; $x_3 = 30 \text{ Hz}$

b) dla *S. epidermidis*: $x_2 = 2 \text{ h}$; $x_3 = 22 \text{ Hz}$

x_2 – czas procesu [h]; x_3 – częstotliwość RMF f [Hz]

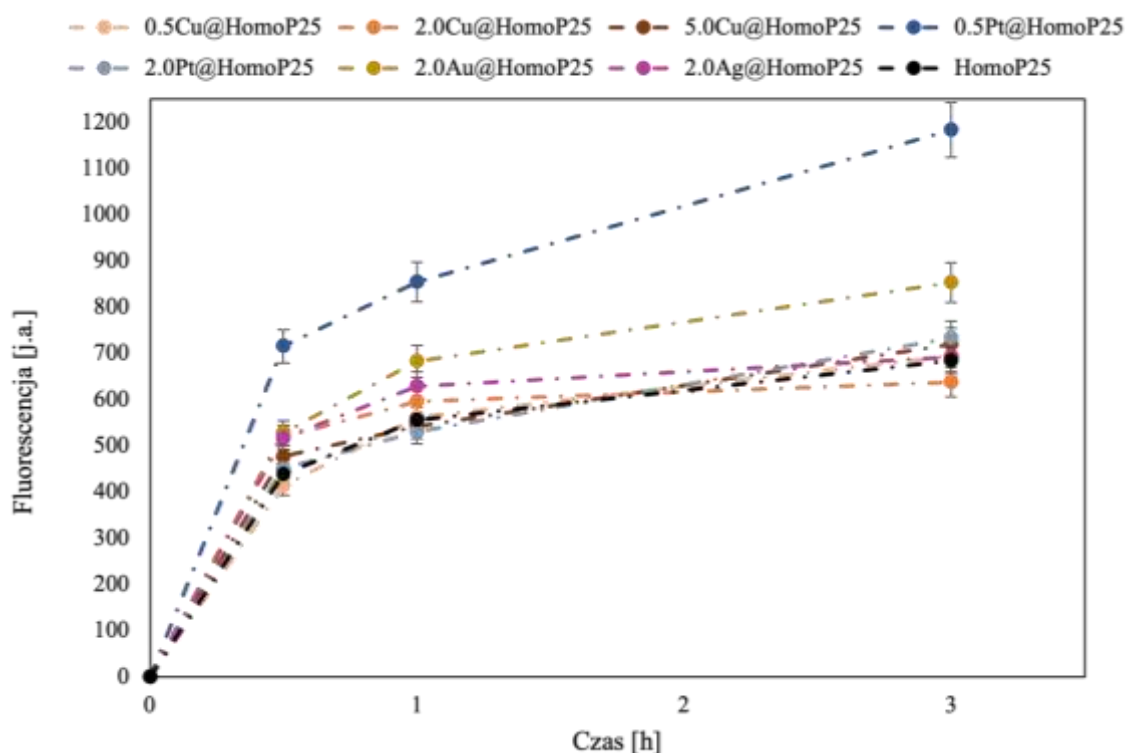
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowana metoda powierzchni odpowiedzi RSM jest przydatna do identyfikacji czynników istotnych dla procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej w reaktorze hybrydowym z wykorzystaniem HomoP25 modyfikowanych metalami (Cu, Ag, Pt i Au) światłem LED/Vis oraz aktywowanych wirującym polem magnetycznym.

8.5. Badanie mechanizmu fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym

8.5.1. Potencjał tworzenia rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni fotokatalizatora HomoP25 i fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au)

Następnym etapem badań było określenie ilości rodników $\bullet\text{OH}$ generowanych na powierzchni fotokatalizatora HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au), aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości 50 Hz i podczas jednoczesnej aktywacji światłem LED/Vis i RMF o $f = 50$ Hz. Pomiary ilości rodników wykonano na początku procesu (t_0) i po 0,5 h, 1 h i 3 h.

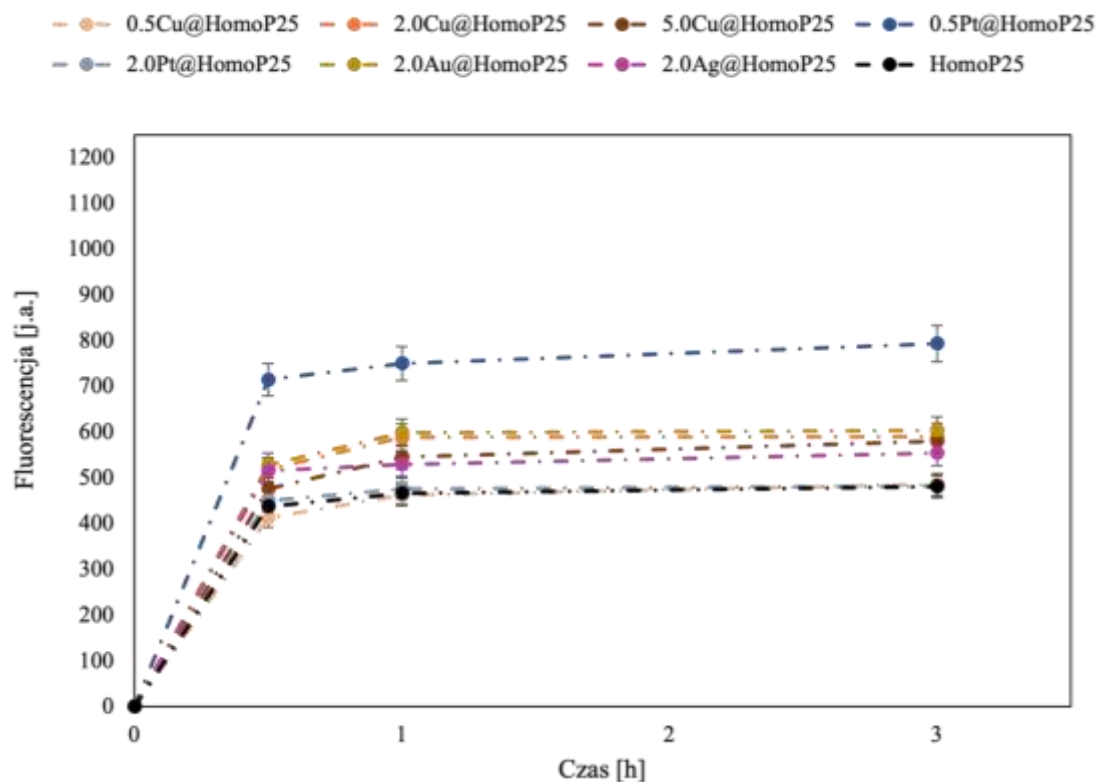
Na rysunku 60 przedstawiono fluorescencję kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ powstających na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis.



Rys. 60. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis.

W przypadku aktywacji testowanych fotokatalizatorów wyłącznie światłem widzialnym LED/Vis zaobserwowano wzrost fluorescencji kwasu 2-hydroksytereftalowego (2-HTA) w czasie, co świadczyło o stopniowym zwiększaniu ilości generowanych rodników hydroksylowych na powierzchni fotokatalizatorów (Rys. 60). Najwyższym potencjałem do tworzenia rodników $\bullet\text{OH}$ charakteryzował się fotokatalizator 0.5Pt@HomoP25, otrzymany w wyniku modyfikacji HomoP25 0,5% platyną. Dwa spośród testowanych fotokatalizatorów 2.0Au@HomoP25 oraz 2.0Cu@HomoP25 odznaczały się niższą zdolnością do tworzenia rodników w porównaniu do próbki referencyjnej HomoP25 (Rys. 60).

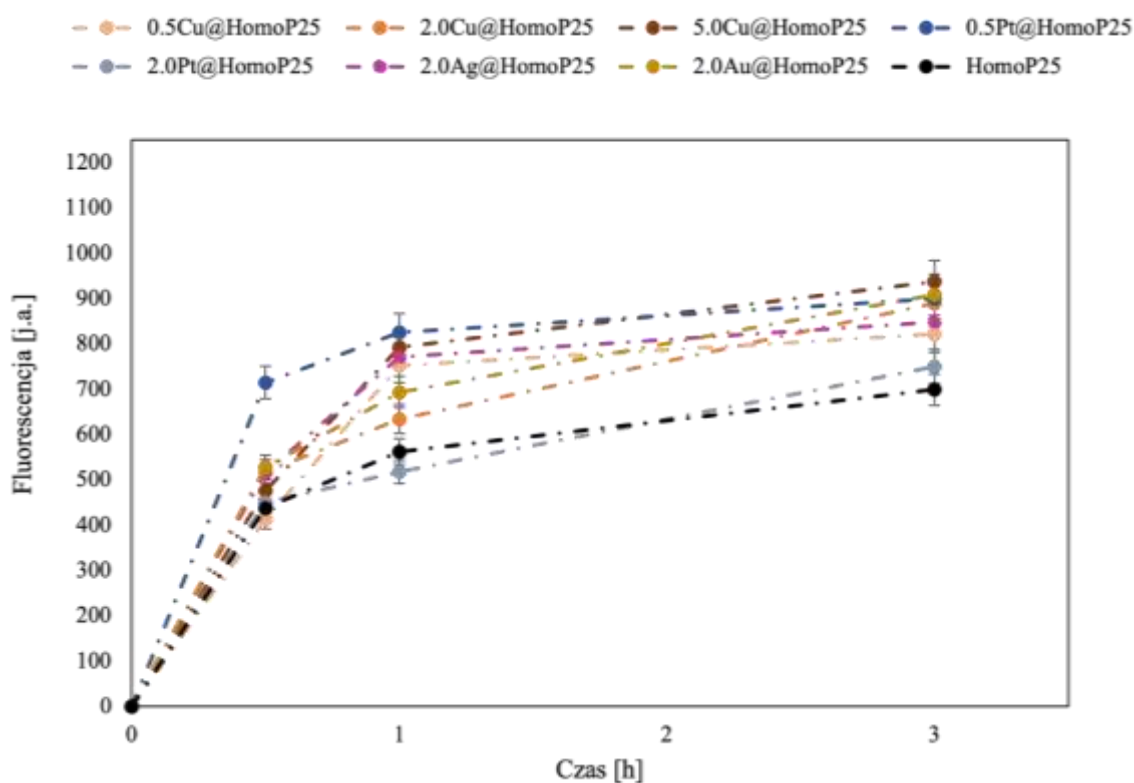
Na rysunku 61 przedstawiono fluorescencję kwasu 2-hydroksytereftalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ powstających na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.



Rys. 61. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytereftalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Na podstawie analizy rysunku 61 stwierdzono, że wirujące pole magnetyczne o częstotliwości 50 Hz prowadzi do powstania pewnej ilości rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni fotokatalizatorów. Ich ilość jest jednak istotnie mniejsza, gdy porównujemy aktywację fotokatalizatorów światłem LED/Vis (Rys. 60 i 61). Największa ilość rodników powstawała na powierzchni fotokatalizatorów zawierających platynę (0.5Pt@HomoP25) oraz złoto (2.0Au@HomoP25).

Na rysunku 62 przedstawiono fluorescencję kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ powstających na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.



Rys. 62. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.

Z analizy rysunku 62 wynika, że fotokatalizator HomoP25 i fotokatalizatory uzyskane w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) wynika, że jednoczesna aktywacja światłem LED /Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o $f = 50$ Hz prowadzi do znacznego wzrostu ilości rodników $\bullet\text{OH}$ na powierzchni fotokatalizatorów. Największą ilość rodników hydroksylowych powstawało na powierzchni 5.0Pt@HomoP25.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie wirującego pola magnetycznego (RMF) o częstotliwości 50 Hz zwiększa ilość generowanych rodników hydroksylowych, na powierzchni fotokatalizatorów aktywowanych światłem LED/Vis.

8.5.2. Wpływ fotokatalizatora modyfikowanego miedzią 5.0Cu@HomoP25 na aktywność katalazy wytwarzanej przez bakterie *E. coli* i *S. epidermidis*

W kolejnym etapie badań określano wpływ aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym RMF o częstotliwości 50 Hz na aktywność głównego enzymu stresu oksydacyjnego katalazy, wytwarzanej przez bakterie *Escherichia. coli* i *Staphylococcus epidermidis*. Do badań wybrano fotokatalizator modyfikowany 5% dodatkiem miedzi (5.0Cu@HomoP25), który charakteryzował się największą skutecznością przeciwdrobnoustrojową w doświadczeniach przeprowadzanych w reaktorze hybrydowym. Doświadczenie przeprowadzono zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 7.3.2. Do aktywacji fotokatalizatora użyto światła LED/Vis i wirujące pole magnetyczne o częstotliwości 50 Hz, tj. w warunkach, które sprzyjały powstawaniu największej ilości rodników hydroksylowych (rozdział 8.5.1). Kontrolę stanowiła zawiesina bakterii i fotokatalizatora, która nie była poddawana działaniu światła LED/Vis i RMF. Oznaczenie aktywności katalazy przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 7.5.2, w czasie t_0 oraz po 1 h i 3 h W tabeli 18 przedstawiono aktywność katalazy bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* w czasie fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej z wykorzystaniem fotokatalizatora HomoP25, modyfikowanego 5% miedzią (5.0Cu@HomoP25), który aktywowano światłem LED/Vis, RMF o $f = 50$ Hz i jednocześnie światłem i RMF o $f = 50$ Hz.

Tabela 18. Aktywność katalazy [kU] bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* w czasie fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej z wykorzystaniem 5.0Cu@HomoP25, który aktywowano światłem LED/Vis, RMF o $f = 50$ Hz i jednocześnie światłem i RMF o $f = 50$ Hz.

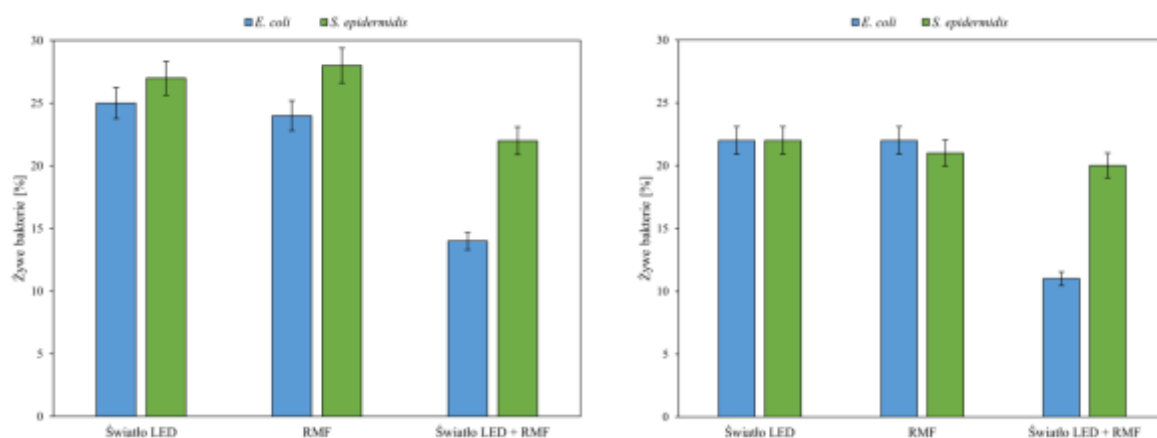
Gatunek bakterii	Czas [h]	Aktywność katalazy [kU]			
		Kontrola	RMF (50 Hz)	Światło LED/Vis	RMF (50 Hz) + światło LED/Vis
<i>E. coli</i>	0	0,224	0,204	0,205	0,221
	1	0,199	0,090	0,080	0,005
	3	0,198	0,000	0,000	0,000
<i>S. epidermidis</i>	0	0,238	0,238	0,238	0,238
	1	0,231	0,060	0,040	0,008
	3	0,235	0,000	0,000	0,000

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 18 można stwierdzić, że nieaktywowany światłem LED/Vis i RMF o $f = 50$ Hz fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 (kontrola) nie powodował zmian w aktywności katalazy bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*. Aktywacja fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 wyłącznie wirującym polem magnetycznym RMF o $f = 50$ Hz lub światłem LED/Vis spowodowało wyraźny spadek aktywności enzymu już po 1 h procesu. W tych warunkach całkowita dezaktywacja katalazy była obserwowana po 3 h (Tabela 18). Jednoczesna aktywacja fotokatalizatora światłem LED/Vis i RMF = 50 Hz spowodowała, że aktywność katalazy była od 16 do 18 razy mniejsza niż przy aktywacji tylko światłem LED/Vis lub RMF (Tabela 18).

8.5.3. Wpływu fotokatalizatora modyfikowanego miedzią 5.0Cu@HomoP25 na żywotność bakterii

Wpływ fotokatalizatora modyfikowanego miedzią 5.0Cu@HomoP25 na stan fizjologiczny (żywotność) bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* określono wykorzystując metodę spektroskopową z błękitem metylenowym (rozdział 7.5.3).

W badaniach wykorzystano fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 aktywowany światłem LED/Vis, wirującym polem magnetycznym o $f = 50$ Hz oraz światłem i RMF. Pozostałe warunki prowadzenia procesu jak w opisie przedstawionym w rozdziale 7.3.2. Ocenę stanu fizjologicznego bakterii przeprowadzono po 1 h i 3 h prowadzenia procesu. Procentową ilość bakterii żywych została obliczona według wzoru 8 (rozdział 7.5.3). Na rysunku 63 a, b przedstawiono wpływ fotokatalizatora modyfikowanego 5% miedzi, aktywowanego światłem LED/Vis, wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz lub poddawanemu jednoczesnej aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o $f = 50$ Hz na żywotność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*, odpowiednio po 1 i 3 h procesu.



Rys. 63. Wpływ fotokatalizatora modyfikowanego 5% miedzi, aktywowanego światłem LED/Vis, wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz lub poddawanemu jednoczesnej aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o $f = 50$ Hz na żywotność bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*: a) po 1 h b) po 3 h procesu.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 aktywowany światłem LED/Vis, już po pierwszej godzinie, spowodował uśmiercenie od 73 (*S. epidermidis*) do 75 % komórek (*E. coli*) (Rys. 63a). Po trzech godzinach w zawiesinie pozostało tylko 22%, żywych bakterii (Rys. 63 b). Zastosowanie wirującego pola magnetycznego (RMF) do aktywacji fotokatalizatora miało podobną skuteczność. Po trzech godzinach przeżywalność *S. epidermidis* wynosiła 21%, natomiast *E. coli* 22% (Rys. 63 b). Jednoczesne zastosowanie światła LED/Vis i RMF do aktywacji fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 spowodowało wzrost skuteczności dezynfekcji wody, zwłaszcza zawierającej Gram-ujemne bakterie *E. coli*. Po trzech godzinach w zawiesinie pozostało

zaledwie 11% żywych komórek (Rys. 63b). W tych samych warunkach w zawiesinie *S. epidermidis* pozostało aż 20% żywych komórek.

8.5.4. Określenie przeżywalności bakterii metodą cytometrii przepływowej

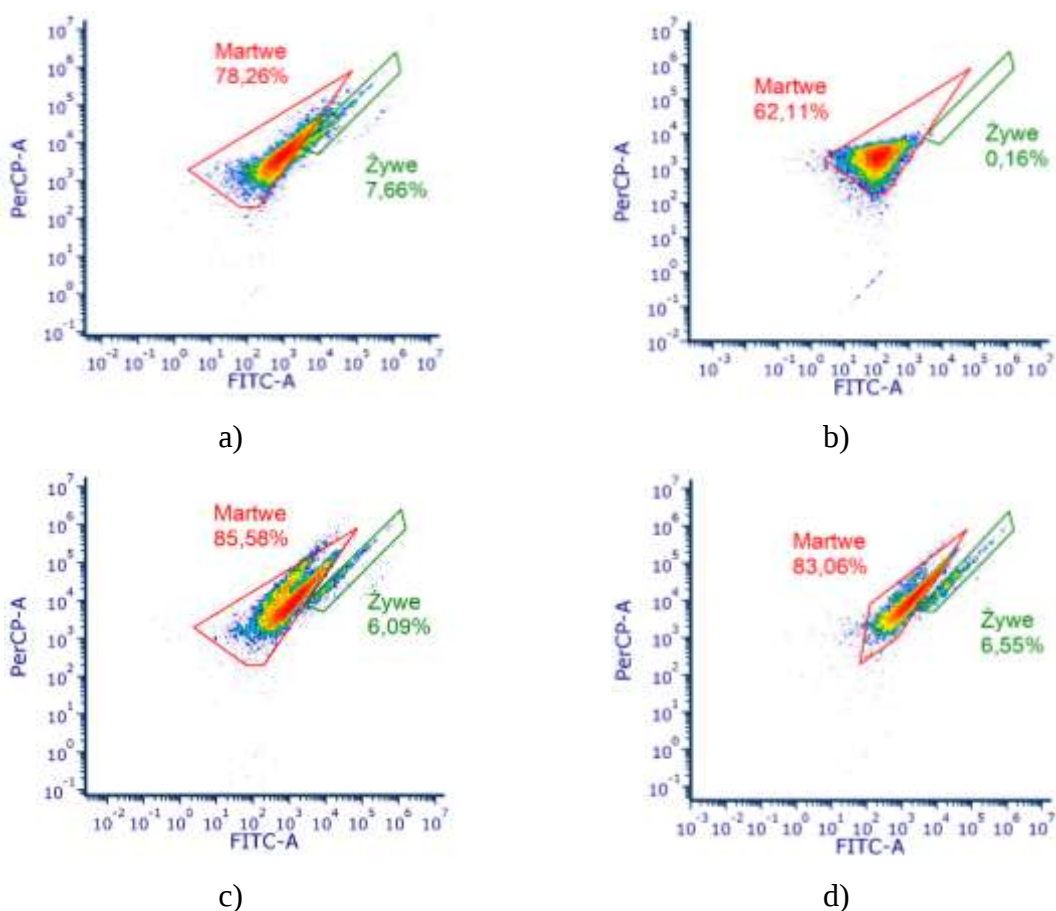
Celem doświadczenia było określenie przeżywalności bakterii *E. coli* oraz *S. epidermidis* po procesie fotokatalitycznym prowadzonym w reaktorze hybrydowym z wirującym polem magnetycznym.

W badaniach wykorzystano metodę cytometrii przepływowej, która umożliwia precyzyjne określenie ilości komórek żywych (bez uszkodzeń), martwych oraz z uszkodzoną ścianą komórkową i błoną cytoplazmatyczną (sferoplastów, protoplastów, stadium VBNC) lub innych artefaktów⁹. Badania przeprowadzono dla ditlenku tytanu HomoP25 domieszkowanego 5% miedzią. Aktywacja fotokatalizatora została przeprowadzona z wykorzystaniem światła LED/Vis oraz wirującego pola magnetycznego (RMF). Częstotliwość RMF i czas trwania procesu zostały ustalone z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi RSM (rozdział 8.4). Dla bakterii *E. coli* zastosowano RMF o $f=50$ Hz i czas procesu wynoszący 3 h, a dla *S. epidermidis* $f = 26,6$ Hz i czas – 80 minut. W badaniach zastosowano kontrolę pozytywną (bakterie zawieszone w buforze PBS i umieszczone w inkubatorze w temperaturze 37 °C) i kontrolę negatywną (komórki bakterii poddane działaniu antybiotyku gentamycyny). Wyniki przedstawiono w postaci cytogramów, na których badane komórki bakterii odzwierciedlone w postaci kropek, których położenie w układzie współrzędnych jest proporcjonalne do wielkości mierzonego parametru, a kolor odzwierciedla stan w jakim znajdują się komórki. Ilościowa ocena komórek w każdym regionie, wyliczana na podstawie wielkości statystycznych nazywa się bramkowaniem. Żywe komórki bakterii wykazywały fluorescencję w zakresie 480 – 500 nm, co jest charakterystyczne dla barwnika SYTO9, wiążącego się z DNA komórek. Na wykresie obszar odpowiadający komórkom żywym (bramka) został oznaczony kolorem zielonym. Do analizy wykorzystano detekcję fluorescencji w kanałach FITC (fluorochrom fluoresceina izotiocyjanianowa, ang. *Fluorescein Isothiocyanate*). Martwe komórki były widoczne w zakresie długości fali ok. 620 nm, co odpowiada fluorescencji jodku propidyny (PI), penetrującego błony cytoplazmatyczne bakterii i wskazujące na ich dezintegrację. Na wykresie obszar odpowiadający komórkom martwym (bramka) zaznaczony jest kolorem czerwonym, a detekcji dokonano w kanale PerCP

⁹ Artefakt (łac. *arte factum*) – struktura tkanki lub komórki, która powstała w procesie przygotowywania preparatu biologicznego, nieistniejąca faktycznie w żywym organizmie.

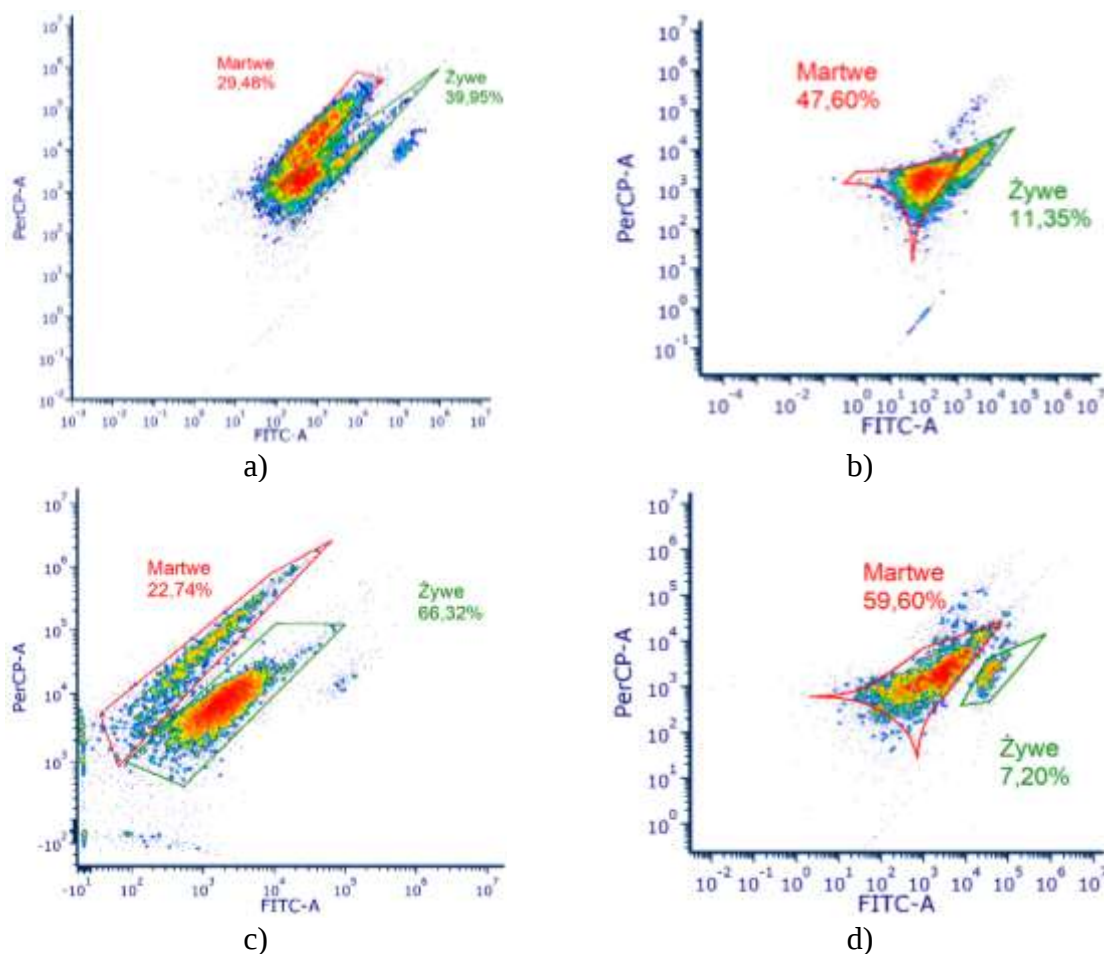
(fluorochrom, ang. *Peridinin Chlorophyll Protein*). Na cytogramach oznaczenie „A” przy nazwie fluorochromu odnosi się do całkowitego sygnału, czyli powierzchni piku fluorescencji.

Na rysunku 64 a – d przedstawiono cytogramy uzyskane po procesie dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli*. Rysunek 64 a przedstawia cytogram wykonany dla zawiesiny bakterii *E. coli* poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz. Na rysunku 64 b zaprezentowano cytogram dla zawiesiny bakterii *E. coli* i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz, natomiast Rys. 64 c, d przedstawia cytogramy dla kontroli pozytywnej (c) i kontroli negatywnej (d).



Rys. 64. Cytogram: a) zawiesiny bakterii *E. coli* poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz; b) zawiesiny bakterii *E. coli* i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 aktywowanego światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz; c) kontroli pozytywnej (zawiesina bakterii inkubowana bez dostępu światła); d) kontroli negatywnej (komórki bakterii poddane działaniu gentamycyny).

Na rysunku 65 a-d przedstawiono cytogramy uzyskane po procesie dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis*. Rysunek 65 a przedstawia cytogram wykonany dla zawiesiny bakterii *S. epidermidis* poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz. Na rysunku 65 b zaprezentowano cytogram dla zawiesiny bakterii *S. epidermidis* i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz, natomiast Rys. 65 c, d przedstawia cytogramy dla kontroli pozytywnej (c) i kontroli negatywnej (d).



Rys. 65. Cytogram: a) zawiesiny bakterii *S. epidermidis* poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz; b) zawiesiny bakterii *S. epidermidis* i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 aktywowanych światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz; c) kontroli pozytywnej (zawiesina bakterii inkubowana bez dostępu światła) ; d) kontroli negatywnej (komórki bakterii poddane działaniu gentamycyny).

Analiza przeżywalności bakterii *E. coli* wykazała, że ekspozycja na światło LED/Vis i RMF o częstotliwości 50 Hz bez fotokatalizatora spowodowała umiarkowaną redukcję liczby żywych komórek. Cytogram dla tej próby (rys. 64 a) wskazuje, że populacja bakterii *E. coli* pozostaje około 62,3% żywotnych komórek, co stanowi spadek o 18,7 punktu procentowego

względem kontroli pozytywnej (Rys. 64 c), w której odsetek żywych komórek wynosił 81,0%. Znacząco większą redukcję żywych komórek zaobserwowano w próbie zawierającej fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 (Rys. 64 b), gdzie udział żywych bakterii *Escherichia coli* wynosił jedynie 23,4%, co oznacza spadek o 57,6 punktu procentowego względem kontroli pozytywnej i o 38,9 punktu względem próby bez katalizatora. Przesunięcie punktów na cytogramie w stronę fluorescencji jodku propidyny (PI) jednoznacznie wskazuje na zaburzenie ciągłości struktur komórkowych,

Dane te potwierdzają wysoką skuteczność zastosowanego fotokatalizatora w eliminacji populacji *E. coli*. W kontroli negatywnej (Rys. 64 d) niemal cała populacja bakterii była martwa, a udział żywych komórek nie przekraczał 1,5%.

Analiza wyników fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *S. epidermidis*, prowadzonej w świetle LED/Visi przy RMF o częstotliwości 26,6 Hz wskazuje na znaczną redukcję liczby bakterii. Z cytogramu dla przedstawionego na Rys. 65a, wynika, że w wodzie pozostało 58,9%, żywych komórek. Dla porównania w zawiesinie bakterii, która była inkubowana w ciemności w temperaturze 37 °C (kontrola pozytywna) pozostało 79,1% żywych bakterii. Dodatek fotokatalizatora i jego aktywacja światłem LED/Vis i RMF (Rys. 65 b) znacząco wpłynęła na zmniejszenie liczby żywych komórek. Ich udział wyniósł 19,8%. Na cytogramie zaobserwowano wzrost udziału sferoplastów oraz komórek VBNC, charakteryzujących się zmniejszoną przeżywalnością spowodowaną rozległymi uszkodzeniami ścian komórkowych, błon cytoplazmatycznych i innych struktur komórkowych. W próbie kontrolnej negatywnej odsetek przeżywalności bakterii wynosił jedynie 1,1% (Rys. 65 d).

Wyniki badań potwierdzają, że samo zastosowanie światła LED/Vis i RMF prowadzi do umiarkowanej redukcji przeżywalności bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*, jednak dopiero wprowadzenie fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 znacząco zwiększa skuteczność eliminacji mikroorganizmów z wody. Obserwowana redukcja liczby żywych komórek oraz uszkodzenia osłon bakterii wskazują na dużą skuteczność prowadzonego procesu.

9. Dyskusja

Odkrycie przez Hondę i Fujishimę zjawiska fotokatalizy oraz zastosowanie tego procesu do fotoelektrochemicznego rozkładu wody na wodór i tlen, otworzyło w roku 1972 erę badań nad fotochemią fotokatalizatorów półprzewodnikowych [2, 32, 36]. Badania nad zastosowaniem tlenku tytanu(IV) aktywowanego światłem UV, Vis lub IR należą, również obecnie do głównego nurtu (ang. *mainstream*) tematycznego [30, 37, 44, 49, 55, 58, 104]. Fotokatalizatory przekształcają energię słoneczną w energię chemiczną, tworząc reaktywne formy tlenu ROS, które reagując z zanieczyszczeniami mogą być wykorzystywane w procesach zaawansowanego utleniania (AOPs) do rozkładu zanieczyszczeń organicznych na związki nieorganiczne w postaci CO₂ i H₂O [50, 57, 67, 97, 104, 107], przekształcania energii świetlnej w różne rodzaje energii oraz do produkcji wodoru [257]. Poprawienie wydajności konwersji energii świetlnej, rozdzielenie dziur i elektronów generowanych przez światło w czasie aktywacji fotokatalizatora (proces fizyczny) oraz zwiększenie właściwości utleniających (proces chemiczny) należą do głównych problemów podejmowanych przez różne zespoły badawcze [43, 54, 79, 258, 259].

Pola magnetyczne, począwszy od bardzo słabego pola o indukcji $B = 0,0001$ T do bardzo wysokich o $B = 30$ T i więcej, znacząco wpływają na procesy chemiczne poprzez wywołanie rekombinacji rodników kationowych i anionowych [260]. Dlatego też, biorąc powyższe pod uwagę postanowiono zbadać wykorzystanie wirującego pola magnetycznego (RMF) do intensyfikacji reakcji fotokatalitycznych ditlenku tytanu. Ponadto zgodnie z przyjętą hipotezą badawczą założono, że modyfikacja TiO₂ metalami (Cu, Pt, Ag, Au) zwiększy wpływ wirującego pola magnetycznego na przebieg procesu fotokatalizy, prowadzonej w świetle widzialnym LED/Vis. Głównym celem aplikacyjnym prowadzonych badań była konstrukcja reaktora hybrydowego, wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego i diody LED emitujące światło widzialne oraz zaproponowanie technologii dezynfekcji wody, zawierającej Gram-ujemne bakterie *Escherichia coli* i Gram-dodatnie *Staphylococcus epidermidis*.

Pierwszy etap badań obejmował konstrukcję reaktora hybrydowego. Skonstruowany reaktor do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wyposażono w generator wirującego pola magnetycznego (RMF), który pozwalał na wytworzenie pola magnetycznego o częstotliwościach, 5, 25 i 50 Hz. Wartość indukcji magnetycznej dla tych częstotliwości wynosiła od 13,3 mT do 19,92 mT. Zgodnie z przyjętą klasyfikacją było to pole słabe (<1 T)[130]. Rozwiązanie uzyskało ochronę patentową [246 –248].

W trakcie projektowania reaktora okazało się, że z diodami LED związanych jest wiele wyzwań projektowych, a wymiana lamp rtęciowych (najczęściej stosowanych) na diody LED to nie tylko kwestia zamiany jednego źródła światła na inne. Początkowo planowano montaż diod LED/UV emitujących światło z zakresu długości fali 395 nm. Wynikało to z faktu, że najmniejsza ilość energii, jaka jest potrzebna do wzbudzenia elektronów pasma walencyjnego, najczęściej stosowanego jako materiał odniesienia, ditlenku tytanu P25, wynosi 3,29 eV dla anatazu i 3,05 eV dla rutylu, co odpowiada długościom fali 385 i 415 nm [42, 45]. Zakupione do prototypowej konstrukcji fotoreaktora diody LED/UV posiadały stopień ochrony IP 65. Zgodnie z polską normą PN-EN 60529:2003 taki stopień ochrony IP (ang. *ingress protection*) oznacza, że dioda posiada ochronę przed dostępem do części niebezpiecznych, przed pyłem oraz przed strugą wody (12,5 L/min) laną na obudowę z dowolnej strony [261]. Niestety w trakcie pierwszego uruchomienia diody uległy zniszczeniu na skutek kontaktu silikonowej taśmy z diodami LED z olejem dielektrycznym, używanym w reaktorze jako chłodziwo. Dostępne na rynku taśmy LED wyposażone są w diody emitujące światło UVC ($\lambda = 100 - 280$ nm), stosowane przede wszystkim do dezynfekcji wody w akwariach lub UVA ($\lambda = 315 - 400$ nm) z przeznaczeniem do wybarwiania koralowców w akwariach morskich, są również pokryte silikonową warstwą ochroną. Biorąc powyższe pod uwagę w kolejnym reaktorze zamontowano diody LED/Vis emitujące światło widzialne o białej barwie i długości fali $\lambda = 450 - 460$ nm, które posiadały klasę ochrony IP 20 (ochrona przed ciałami stałymi, brak ochrony przed wodą). Taśmy na których osadzone są diody są niepokryte silikonem. Dobór odpowiednich materiałów do obudowy diod LED, szczególnie w przypadku emisji w zakresie UV należy do największych wyzwań stojących przed inżynierią materiałową. Innym problemem jest sprawność diod LED, która jest wprost proporcjonalna do zewnętrznej sprawności kwantowej bezpośrednio zależnej od właściwości materiału, z którego wykonano złącze p-n¹⁰. Wadą diod LED/UV jest niestety niższa sprawność niż stosowanych wcześniej żarówek. Wraz z malejącą długością fali znacząco spada sprawność emisji diod LED. W związku z tym sprawność diod LED, emitujących światło w paśmie widzialnym wynosi ok. 80%, w przypadku diod UVA współczynnik ten oscyluje w granicach 30%, zaś dla UVC nie przekracza 10% [262]. Biorąc powyższe pod uwagę, wydaje się, że montaż diod LED/Vis w reaktorze hybrydowym przeznaczonym do fotokatalitycznej dezynfekcji wody było korzystnym rozwiązaniem inżynierskim.

¹⁰ złącze p-n – złącze dwóch półprzewodników niesamoistnych o różnych typach przewodnictwa: typu p (positive) i typu n (negative).

Diody zostały umieszczone w żłobkach generatora wirującego pola magnetycznego symetrycznie z uwzględnieniem tzw. kąta wiązki diod LED, definiowanego jako kąt, pod którym osiągane jest 50 % irradiancji szczytowej [$\text{W} \times \text{m}^{-2}$] po obu stronach źródła. Wykonano pomiary irradiancji diod w miejscu, w którym montowany był stojak na próbówki oraz określono, że wirujące pole magnetyczne o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz nie wywołuje znaczących jej zmian.

Pierwsze zastosowanie diod LED/UV, jako źródło promieniowania do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza, zostało opisane w 2003 r. Dioda LED emitująca światło o długości fali $\lambda = 385 \text{ nm}$, została wykorzystana do wzbudzenia kompozytu węglowo-tytanowego [263]. Diody LED nie zawierają rtęci oraz nie emitują szkodliwych związków. Charakteryzują się małymi rozmiarami, dużą wytrzymałością, niską emisją ciepła, wysoką żywotnością (ponad 50 000 h) oraz łatwym recyklingiem [264]. Obecnie diody LED (głównie LED/UV) stają się obiecującym alternatywnym źródłem światła, stosowanym do fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody (np. fenolu, o-krezolu, 4-chlorofenolu, formaldehydu, bisfenolu A, karbamazepiny, aniliny, kwasu 2,4- dichlorofenoksyoctowego, kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, błękitu metylenowego (MB), zieleni malachitowej, rodaminy (RhB), czerwieni fenolowej, czerwieni metylowej oranżu metylowego itp. oraz lotnych związków organicznych z powietrza [202, 265]. Dzięki zastosowaniu diod LED możliwe jest opracowanie nowych energooszczędnych i ekologicznych technologii oczyszczania wody i powietrza oraz projektowanie nowych, kompaktowych reaktorów fotokatalitycznych.

W drugim etapie badań określono warunki prowadzenia procesu dezynfekcji wody w skonstruowanym reaktorze hybrydowym. W tym celu dobrano próbówki, sposób mieszania i długość prowadzenia procesu oraz ustalono eksperymentalnie stężenie fotokatalizatora i stężenie bakterii. Na podstawie uzyskanych wyników określono, że proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody powinien być prowadzony w próbkach typu Falkon, wykonanych z polipropylenu.

W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele prac naukowych poświęconych określeniu optymalnej dawki fotokatalizatora, która umożliwia najbardziej efektywne utlenianie zanieczyszczeń, w tym mikroorganizmów [94, 207, 266 – 269]. W badaniach przeprowadzonych przez Leung i in. [266], dotyczących skuteczności dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli*, zaobserwowano znaczące zmniejszenie skuteczności dezynfekcji przy wzroście dawki fotokatalizatora TiO_2 z $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ do $1,0 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$.

Rincon i Pulgarin [267] wskazują, że fotokatalizator P25 w stężeniach od $0,25 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ do $1,0 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$, aktywowany promieniowaniem słonecznym zapewnia zbliżoną skuteczność procesu oczyszczania wody z bakterii *E. coli*. Zheng i in. [207] określili, że nanowłókna Cu-TiO₂ w zakresie stężeń od 0,025 do $0,15 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ mogą być przydatne do usuwania bakteriofagów f2. Zastosowanie nanowłókien w stężeniu powyżej $0,075 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ powodowało wzrost mętności zawiesin, a co za tym idzie utrudnione dotarcie fotonów światła do powierzchni fotokatalizatora. Skutkiem tego była zmniejszenia skuteczność inaktywacji wirusów [207]. Przy niskim stężeniu fotokatalizatora, światło wywołuje tylko częściową jego aktywację, co prowadzi do wytwarzania mniejszej ilości reaktywnych form tlenu (ROS) i zmniejsza skuteczności dezynfekcji [266]. Zastosowanie odmiennych fotokatalizatorów, gatunków lub szczepów mikroorganizmów, ale także wykorzystanie różnych źródeł światła czy konstrukcji reaktorów sprawia, że trudno porównać dotychczas publikowane wyniki z rezultatami badań własnych. W procesie wyboru odpowiedniej dawki fotokatalizatora warto również uwzględnić aspekty ekonomiczne. Niższe stężenia fotokatalizatora nie tylko obniżają ogólne koszty procesu, ale także upraszczają odzysk fotokatalizatora, co dodatkowo wpływa na rentowność i efektywność całego procesu

Według Maness i in. [268] oraz Benabbou i in. [269] początkowe stężenie bakterii jest również istotnym parametrem wpływającym na końcowy efekt dezynfekcji wody. Przy stężeniach bakterii wyższych niż $10^8 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$ następuje istotne obniżenie skuteczności dezynfekcji wody. Potwierdzają to również wyniki badań własnych. Powstawanie dużych skupisk mikroorganizmów powoduje zjawisko „ekranowania” i znacząco utrudnia oddziaływanie fotokatalizatora na poszczególne komórki bakterii [267]. Fotokatalizatory i bakterie zawieszano w izotonicznych roztworach soli fizjologicznej (dla *E. coli*) i buforowanej fosforanami soli fizjologicznej PBS (dla *S. epidermidis*). Zastosowanie buforów zapobiegało pękaniu lub kurczeniu się komórek bakteryjnych spowodowanych osmozą. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zawiesina składająca się z fotokatalizatora w stężeniu $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ i bakterii w stężeniu $1 \times 10^3 \text{ CFU} \times \text{cm}^{-3}$ jest najbardziej odpowiednia do prowadzenia procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody.

Fotokatalizatory na bazie tlenku tytanu(IV) nie rozpuszczają się w wodzie. Z tego powodu w procesach AOTs stosuje się ich immobilizację na nośnikach lub systemy zapewniające mieszanie, które przeciwdziałają sedymentacji fotokatalizatora. W obu przypadkach głównym celem jest równomierna aktywacja fotokatalizatora przez promieniowanie [270, 271]. Mieszanie w trakcie procesu fotokatalitycznego powoduje powstawanie większej ilości reaktywnych form tlenu (ROS) na powierzchni fotokatalizatora oraz zwiększa ich kontakt

zanieczyszczeniami lub mikroorganizmami [271]. Nowe podejście koncentruje się na zastosowaniu wirującego pola magnetycznego (RMF) w procesach mieszania. Z literatury przedmiotu wiadomo, że RMF indukuje prądy wirowe, które tworzą własne pole magnetyczne i umożliwiają mieszanie na poziomie mikro [123,132, 186, 271 – 274]. Mikromieszalniki wykorzystujące siłę Lorentza do mieszania płynów i indukowania wtórnych złożonych przepływów chaotycznych stanowią ważną klasę urządzeń stosowanych w wielu dziedzinach inżynierii chemicznej [272, 274]. Ich główną zaletą jest skrócenie czasu mieszania (nawet pięciokrotnie), zwiększenie szybkości produkcji, zmniejszenie ilości produktów ubocznych i niższe zużycie energii. Z pracy Rakoczego i in. [274] wiadomo, że zastosowanie wirującego pola magnetycznego istotnie wpływa na procesy transferu masy w układach ciało stałe-ciecz lub ciecz-gaz i jest czynnikiem istotnie wpływającym na wydajność bioprocessów]. Na podstawie otrzymanych w niniejszej rozprawie wyników można stwierdzić, że w procesach fotokatalitycznej dezynfekcji wody, wspomaganej wirującym polem magnetycznym niezbędnym czynnikiem wpływającym na skuteczność procesu jest mieszanie zawiesiny fotokatalizatora i bakterii. Mieszanie to było realizowane poprzez dodanie do próbek typu Falcon o objętości 20 ml (w których prowadzono reakcję) mieszadła magnetycznego (dipolu), a następnie umieszczenie próbek w polu.

Kolejnym celem badawczym było określenie przydatności 3 powszechnie dostępnych fotokatalizatorów komercyjnych (HomoP25, KRONOClean7000, anataz Sigma) do dezynfekcji wody w reaktorze hybrydowym z wirującym polem magnetycznym (RMF). W badaniach wykorzystano bakterie Gram-ujemne *Escherichia coli* i Gram-dodatnie *Staphylococcus epidermidis*. Aktywację fotokatalizatorów prowadzono w świetle LED/Vis, z wykorzystaniem RMF o częstotliwości 5, 25 i 50 Hz oraz stosując łącznie światło i wirujące pole magnetyczne. Przy zastosowaniu wyłącznie światła LED/Vis zupełnie nieoczekiwanie najwyższą aktywnością przeciwbakteryjną charakteryzował się fotokatalizator HomoP25. Jest on produkowany przez japońską firmę Nippon Aerosil i składa się z anatazu (75 – 78%), rutyłu (14%) i fazy amorficznej (8%). Pomimo że nie ma rozwiniętej powierzchni (obliczona metodą BET wynosi 35 – 65 m²/g), jest powszechnie stosowany jako materiał odniesienia [275]. Należy on do fotokatalizatorów tzw. pierwszej generacji. Oznacza to, że jego fotoaktywność jest największa w zakresie promieniowania z zakresu UVA i widzialnego, którego długości fali λ mieści się pomiędzy 385 a 415 nm [32].

Zastosowane w skonstruowanym reaktorze hybrydowym diody LED/Vis emitowały światło białe o spektrum widzialnym w zakresie od 420 nm do 460 nm, co stwarzało najkorzystniejsze warunki do aktywacji fotokatalizatora produkcji niemieckiej KRONOClean7000.

Fotokatalizator ten zawiera 0,96% domieszki węgla, dzięki czemu jest aktywowany światłem z zakresu światła widzialnego o długości fali $\lambda = 400 - 700$ nm [62]. Wydaje się, że przyczyną wysokiej aktywności przeciwdrobnoustrojowej HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis mogą być niewielkie rozmiary krystalitów anatazu (25,3 nm), współwystępowanie różnych polimorf (anatazu i rutylu) oraz obecność niektórych zanieczyszczeń takich jak Fe^{3+} lub fazy amorficznej (Tabela 2) [275]. Żaden z komercyjnych fotokatalizatorów, aktywowanych światłem LED/Vis przez 3 h nie spowodował pełnej dezynfekcji wody, a jedynie obniżył miano bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*. Jedną z przyczyn mógł być brak mieszania zawiesiny bakterii i fotokatalizatorów w reaktorze hybrydowym przy wyłączonym generatorze wirującego pola magnetycznego. Podobną skuteczność usuwania patogennej dla ryb bakterii *Photobacterium damsela subsp. piscicida* z wody morskiej o zasoleniu 10‰ i 30‰ uzyskał zespół Chenga i in. [276]. Autorzy używali nanokompozytu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, który aktywowano niebieską diodą LED o $\lambda_{\text{max}} = 475$ nm.

Badane fotokatalizatory komercyjne w małym stopniu były aktywowane przez wirujące pole magnetyczne o częstotliwości 5, 25 lub 50 Hz. Zastosowanie światła LED/Vis i wirującego pola magnetycznego zwiększyło skuteczność dezynfekcji wody, zawierającej bakterie. Fotokatalizator HomoP25 aktywowany światłem LED/Vis i RMF o $f = 50$ Hz spowodował usunięcie 100% bakterii *E. coli* z wody po 3h prowadzenia procesu. Indukowane magnetycznie przyspieszenie reakcji fotokatalitycznej rozkładu alkoholu *tert*-butylowego do acetonu i metanu zostało opisane przez Wakasa i in. [277]. Stwierdzono, że wydajność rozkładu acetonu zwiększyła się o ok. 10% wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego w zakresie od 0 do 1,5 T. Autorzy wyjaśnili obserwowane efekty indukowanym magnetycznie blokowaniem rekombinacji elektronów i dziur w półprzewodniku. Według Kiwi [278] prawdopodobieństwo rekombinacji fotogenerowanych rodników zależy od siły zewnętrznego pola magnetycznego, które będzie zakłócać reaktywność rodników. Warunkiem koniecznym jest jednak różnica współczynników rozszczepienia spektroskopowego g ($\Delta g \neq 0$) występująca pomiędzy rodnikami [278].

Kolejnym etapem było zbadanie właściwości 7 fotokatalizatorów otrzymanych na bazie HomoP25, który domieszkowano metalami Cu (0.5. Cu@Homo@P25, 2.0Cu@HomoP25, 5.0Cu@HomoP25), Au (2.0Au@HomoP25), Ag (2.0Ag@HomoP25) i Pt (0.5Pt@HomoP25, 2.0Pt@HomoP25). Wszystkie fotokatalizatory zostało zsyntetyzowane i przetestowane pod kątem ich fotokatalitycznej degradacji różnych zanieczyszczeń obecnych w powietrzu i wodzie [229 – 231]. Fotokatalizatory zostały zaprojektowane w celu osiągnięcia wyższej aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym.

Wszystkie należą do tzw. fotokatalizatorów plazmonowych. Oznacza to, że na ich powierzchni następuje oscylacja swobodnych elektronów wywołana padającą falą elektromagnetyczną. Powstająca siła kulombowska przywraca równowagę elektryczną w nanocząstce metalicznej, a przemienne zmiany ładunków tworzą dipol emitujący fale elektromagnetyczne. Opisane zjawisko nazywa się zlokalizowanym powierzchniowym rezonans plazmonowym LSPR (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*). Najczęściej do uzyskania fotokatalizatorów plazmonowych wykorzystuje się metale szlachetne (Au, Ag, Pt, Pd), osadzone na matrycy półprzewodnika. O właściwościach plazmonowych nanocząstek metalicznych decyduje ich skład, rozmiar, kształt. Udowodniono, że fotokatalizatory plazmonowe charakteryzują się lepszą absorpcją promieniowania słonecznego, a reakcje chemiczne wspomagane LSPR mogą osiągnąć nawet o dwa rzędy większą wydajność kwantową niż typowe wartości podawane dla konwencjonalnej fotokatalizy [68, 230]. Nanocząstki metali szlachetnych (np. Pt, Pd, Au, Ag) działają jako współkatalizatory zwiększające aktywność fotokatalityczną materiałów półprzewodnikowych. Wynika to przede wszystkim z hamowania procesu rekombinacji par elektron-dziura [278]. Fotokatalizatorem, który okazał się najbardziej skuteczny w dezynfekcji wody zawierającej bakterie Gram-ujemne *Escherichia coli* lub Gram-dodatnie *Staphylococcus epidermidis* jest 5.0Cu@HomoP25, modyfikowany 5% miedzią. Jego aktywacja światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 5, 25 lub 50 Hz pozwoliła na dezynfekcję wody już po 1 h. Podobną skuteczność dezynfekcji wody rzecznej, zawierającej *E. coli*, stosując TiO₂ domieszkowany 10% CuCl₂ uzyskał Khraisheh i in. [279].

Fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25 charakteryzuje się rozbudowaną powierzchnią właściwą (powierzchnia właściwa obliczona metodą BET = 238,3 m²/g¹) i duże krystality Cu_xO (ok. 68 nm). Wang i in. [231] stwierdzili, że w czasie aktywacji światłem widzialnym o $\lambda = 400 - 650$ nm następuje rekombinacją elektronów (e⁻) z TiO₂ i dziur z Cu₂O (h⁺), co znacząco zwiększa efektywność reakcji redoks, zachodzących na jego powierzchni. Na podstawie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS stwierdzono, że w czasie reakcji znaczna część miedzi (ok. 24%) ulega redukcji do miedzi zero wartościowej [231]. Na podstawie badań własnych prowadzonych z wykorzystaniem fotokatalizatorów domieszkowanych miedzią, uzyskanych poprzez impregnację powierzchni TiO₂ różnymi wodnymi roztworami soli miedzi ogrzewanymi w temperaturze 500 °C w atmosferze argonu, stwierdzono, że wykazują one zwiększoną aktywność fotokatalityczną w zakresie UVB i światła widzialnego (sztuczne światło słoneczne). Głównym czynnikiem wpływającym na przeciwdrobnoustrojowe właściwości fotokatalizatora miał rodzaj użytego prekursora

miedzi. Użycie siarczynu miedzi(II) jako prekursora umożliwiło dezynfekcję wody, zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis* w ciągu zaledwie 30 minut. O wysokiej aktywności przeciwbakteryjnej decydowała zarówno zawartość miedzi (ok. 1,68% wag.), wielkość krystalitów anatazu (23 nm) i potencjał zeta nanocząstek 6,91 mV (lepsz adhezja do ujemnie naładowanych komórek bakterii) [14]. Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej rozprawie stwierdzono, że fotokatalizatory plazmonowe zawierające w swoim składzie metale szlachetne (Au, Ag i Pt), charakteryzowały się niższą skutecznością dezynfekcji wody podczas aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym. Wśród tej grupy fotokatalizatorów najlepsze rezultaty uzyskano dla fotokatalizatora zawierającego 2% srebra (2.0Ag@HomoP25), który aktywowano światłem i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 25 Hz (woda zawierająca bakterie *S. epidermidis*) i częstotliwości 5 Hz lub 50 Hz. (woda zawierająca bakterie *E. coli*). Pełną dezynfekcję wody uzyskano jednak dopiero po 3 h procesu. Niższa aktywność fotokatalizatorów zawierających srebro w stosunku do fotokatalizatorów zawierających miedź jest dość zaskakująca. Z badań Rahmawati i in. [280] nad dezynfekcją wody, zawierającą bakterie *E. coli* wynika, że kompozyty Ag-TiO₂/G charakteryzowały się istotnie wyższą aktywnością od kompozytów zawierających miedź Cu-TiO₂/G. Ze względu na liczne dane wskazujące na znaczną obecność nanocząstek srebra (AgNP) w środowisku oraz niepewność związaną z ich toksycznością lub wywołaniem oporności u bakterii, wydaje się, że miedzi zamiast srebra będzie korzystną alternatywą [281]. Ponadto wykorzystanie miedzi w dezynfekcji wody pozwoli uniknąć wysokich kosztów, związanych z ceną metali szlachetnych.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono optymalizację procesu dezynfekcji wody zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis* z wykorzystaniem fotokatalizatorów plazmonowych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym. Zastosowano metodą powierzchni odpowiedzi (RSM), która pozwala na randomizację zmiennych wpływających na wyniki eksperymentów. Ponadto umożliwia uzyskanie modelu, który jest dopasowywany do danych eksperymentalnych uzyskanych w laboratorium. Metoda RSM pozwala na określenie obszaru, w którym znajdują się optymalne warunki prowadzenia procesu. Celem RSM jest jednoczesna optymalizacja poziomów kilku zmiennych w celu osiągnięcia najwyższej wydajności. W części „optymalizacyjnej” nie tylko należy odkryć optymalny region, ale także znaleźć optymalny punkt dla prowadzonego procesu [282]. Metoda ta jest powszechnie stosowana do optymalizacji procesów usuwania zanieczyszczeń z wody [282 – 284]. Wykorzystanie metody RSM pozwoliło wyznaczyć optymalne parametry procesów dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis* z wykorzystaniem

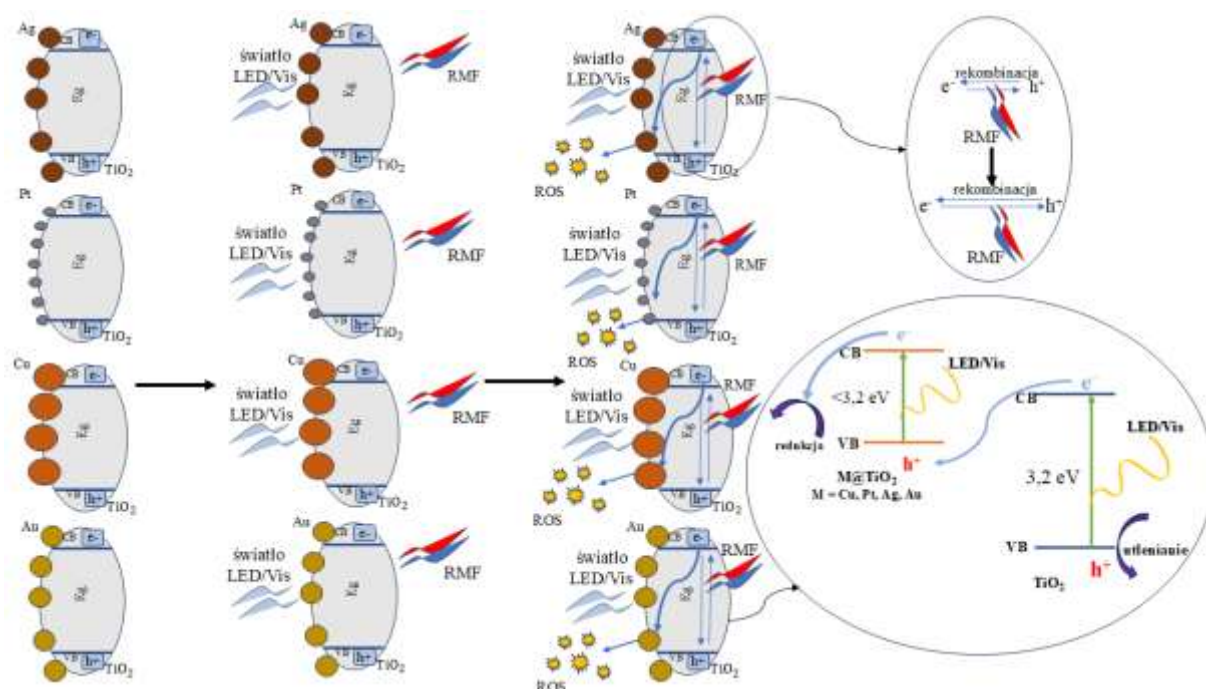
fotokatalizatorów plazmonowych, uzyskanych przez modyfikację HomoP25 srebrem, złotem, miedzią i platyną. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najkrótszą dezynfekcję wody tj. w czasie 3 h możemy uzyskać stosując fotokatalizator o zawartości miedzi 5% do którego aktywacji wykorzystamy światło LED/Vis i wirujące pole magnetyczne o częstotliwości 50 Hz. Dla wody zawierającej bakterie *S. epidermidis* ten sam efekt zostanie uzyskany po 1,3 h i użyciu fotokatalizatora o zawartości 2,5 % miedzi, który będzie aktywowany wirującym polem magnetycznym o częstotliwości 26,6 Hz.

Kolejnym istotnym zadaniem badawczym, jakie podjęto w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej była uzyskanie danych umożliwiających zaproponowanie mechanizmu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym z wirującym polem magnetycznym. W pierwszym etapie określono ilość rodników tworzących się na powierzchni badanych fotokatalizatorów plazmonowych oraz aktywności katalazy produkowanej przez bakterie *E. coli* lub *S. epidermidis*. Dla fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, zawierającego 5% miedzi wykonano dodatkowe badania przeżywalności bakterii z zastosowaniem błękitu metylenowego (MB) i cytometrii przepływowej (FC).

Zaproponowano mechanizm fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej w hybrydowym reaktorze z wirującym polem magnetycznym. Modyfikacja HomoP25 miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) oraz złotem (Au), umożliwiło aktywację fotokatalizatorów nie tylko w zakresie promieniowania ultrafioletowego, ale również w spektrum widzialnym dzięki wywołaniu lokalnego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) [285, 286].

Na podstawie dostępnej literatury i uzyskanych w rozprawie wyników stwierdzono, że pierwszym etapem fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z wykorzystaniem fotokatalizatorów uzyskanych przez modyfikację HomoP25 metalami (Au, Ag, Cu i Pt) jest absorpcja światła prowadząca do przemieszczenia się elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz powstanie dziur elektronowych. Obecność nanocząstek metali poprzez efekt lokalnego powierzchniowego rezonansu plazmowego (LSPR) umożliwia efektywną aktywację fotokatalizatorów w świetle widzialnym, emitowanym przez wbudowane w reaktor hybrydowy, diody LED. Zastosowanie wirującego pola magnetycznego (RMF) powoduje wprowadzenie dodatkowej energii, modyfikującej trajektorie ruchu nośników ładunku poprzez oddziaływanie siły Lorentza. Wyniki badań nad wpływem pola magnetycznego na fotokatalityczny proces rozkładu alkoholu *tert*-butylowego, opisany w pracach Wakasa i współpracowników [277] oraz opisana przez Kiwi [278] aktywacja TiO₂ polem magnetycznym, wskazują, że wspomaganie fotokatalizy polem magnetycznym

przyczynia się do wydłużenia czasu życia fotogenerowanych elektronów i dziur, poprzez hamowanie ich rekombinacji. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 66.



Rys. 66. Schemat blokowania rekombinacji na powierzchni fotokatalizatorów plazmonowych w wyniku działania wirującego pola magnetycznego (RMF) i zachodzących reakcji redukcji – utleniania na ich powierzchni.

Skutkiem zahamowania procesu rekombinacji pomiędzy e^- i h^+ może być produkcja większej ilości rodników hydroksylowych ($\bullet OH$). Potwierdzają to wyniki badań własnych, wykonywane zarówno przy aktywacji fotokatalizatorów światłem LED/Vis, RMF oraz jednocześnie LED/Vis i RMF (Rys. 59 – 61).

Największym potencjałem wytwarzania rodników $\bullet OH$ zarówno w świetle LED/Vis, jak i pod wpływem RMF o $f = 50$ Hz oraz przy jednoczesnej aktywacji LED/Vis i RMF (50 Hz), charakteryzowały się fotokatalizatory modyfikowane 0.5% platyną (0.5Pt@HomoP25) oraz 2% złotem (2.0Au@HomoP25). Z pracy Choi i in. [287] wynika, że wyższa zdolność tworzenia rodników na powierzchni fotokatalizatorów plazmonowych zawierających nanocząstki złota może być również spowodowana przez transfer energii rezonansu plazmonowego (PRET). Jednym z kluczowych czynników wyższej aktywności fotokatalitycznej fotokatalizatorów plazmonowych zawierających Au może być również zjawisko ogrzewania plazmonicznego, które może prowadzić do lokalnego wzrostu temperatury lub zwiększać prawdopodobieństwo rozszczepienia wiązań chemicznych

utlenianych związków [288]. Na podstawie uzyskanych w niniejszej pracy wyników można stwierdzić, że fotokatalizator modyfikowane 2% złotem (2.0Au@HomoP25) oraz 0,5% platyną (0.5Pt@HomoP25), aktywowane światłem LED/Vis, RMF oraz LED/Vis i RMF, charakteryzowały się bardzo niską aktywnością przeciwdrobnoustrojową pomimo dużej ilości tworzonych rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$ (Rys. 59 – 61). Duża ilość powstających rodników wynika z małej wielkości krystalitów Au i Pt (odpowiednio 17,0 nm i 1,0 nm) oraz dużej wartości LSPR (Tabela 4). Należy zaznaczyć, że ze względu na toksyczność kwasu 2- hydroksytereftalowego (2-HTA) dla bakterii pomiar ilości tworzonych rodników był przeprowadzony w oddzielnym eksperymencie.

Zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 2.2, fotokatalityczna inaktywacja bakterii rozpoczyna się uszkodzeniem ściany komórkowej i leżącej pod nią błony komórkowej (cytoplazmatycznej) przez fotogenerowane ROS, głównie rodniki hydroksylowe $\bullet\text{OH}$ [9, 10, 62, 67, 72, 91, 100, 103].

Najlepszą aktywnością przeciwdrobnoustrojową charakteryzował się fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25, aktywowany światłem LED/Vis oraz wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości 50 Hz. Na podstawie uzyskanych wyników dotyczących generowania rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$ trudno wytłumaczyć wysoką aktywność przeciwbakteryjną fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis (Rys. 27, Rys. 59). Największą aktywność przeciwdrobnoustrojową względem testowanych bakterii *E. coli* i *S. epidermidis* była obserwowana, gdy fotokatalizator 5.0Cu@HomoP25, był aktywowany światłem LED/Vis i RMF o $f = 50$ Hz.

Miedź i jej związki były używane jako środki dezynfekujące przez wiele stuleci. W 2008 roku EPA oficjalnie uznała miedź i jej stopy za pierwszy skuteczny metaliczny środek przeciwdrobnoustrojowy. Miedź może spowodować eliminację 99,9% bakterii chorobotwórczych w ciągu 2 godzin. Mechanizm tego procesu nie jest jednak w pełni poznany [289]. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki wskazują, że aktywowanie fotokatalizatorów, domieszkowanych 2% i 5% miedzi (2.0Cu@homoP25 i 5.0Cu@HomoP25), prowadzi do znacznego zwiększenia generowanych rodników $\bullet\text{OH}$ (Rys. 61). Na podstawie uzyskanych dla fotokatalizatorów domieszkowanych złotem i platyną wyników można stwierdzić, że wysoka ilość tworzonych rodników hydroksylowych nie zawsze oznacza dobrą aktywność przeciwbakteryjną. Może to świadczyć o alternatywnym modelu działania miedzi, w którym skuteczność przeciwdrobnoustrojowa jest powiązana z uwolnieniem jonowych form miedzi. Wyniki te potwierdzają spostrzeżenia Mathews i in. [290], tj. szybką eliminację bakterii na płytkach wykonanych z żelaza i pokrytych miedzią wynika z redukcji Cu^{2+} do Cu^+ .

Ponadto wykazano, że jony Cu^+ są znacznie bardziej toksyczne dla komórek niż Cu^{2+} [291]. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej polem magnetycznym mamy do czynienia z podobnym mechanizmem. Jony miedzi Cu(I) uwolnione z fotokatalizatora mogą przenikać przez częściowo uszkodzone osłony bakterii (ściany i błony komórkowe), a następnie powodować stres oksydacyjny i uszkodzenia DNA. Inny mechanizm toksyczności miedzi dla bakterii został zaproponowany przez Macomber i Imlay [292]. Wykazano, że miedź powoduje inaktywację enzymów z kofaktorami żelazowo-siarkowymi, co prowadzi do uszkodzenia centralnych szlaków katabolicznych i biosyntezy białek [292]. Wydaje się prawdopodobne, że w procesach fotokatalitycznych, prowadzonych z wykorzystaniem pól magnetycznych może zwiększać wydajności transportu jonów miedzi do wnętrza bakterii [292, 293]. Zarówno bakterie Gram-ujemne, jak i Gram-dodatnie posiadają różne mechanizmy obronne, pozwalające na utrzymanie homeostazy miedzi w komórkach, co jest niezwykle istotne z powodu wbudowania tego pierwiastka w centrum aktywne wielu białek enzymatycznych, w tym biorących w obronie przed stresem oksydacyjnym np. dysmutazy nadtlenkowej (SOD). Nie stwierdzono jak dotąd całkowitej odporności bakterii na przetrwanie w przedłużonej ekspozycji na miedź. [294].

Na podstawie wyników eksperymentalnych, uzyskanych przy użyciu fotokatalizatora modyfikowanego 5% miedzią (5.0Cu@HomoP25), aktywowanego światłem LED/Vis i RMF o $f = 50 \text{ Hz}$ przez 3 h, stwierdzono inaktywację enzymu katalazy (CAT), produkowanej przez bakterie *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis*. Katalazy bakteryjne (CAT) odgrywają kluczową rolę w obronie przed stresem oksydacyjnym poprzez rozkład H_2O_2 do tlenu i wody. Biorą one również udział w wielu procesach komórkowych, takich jak rozwój i różnicowanie komórek, a także produkcja metabolitów [295]. Gao i in. [296] wykazali, że w wyniku stresu oksydacyjnego spowodowanego obecnością ROS, bakterie wytwarzają enzymy ochronne np. dysmutazy nadtlenkowe (SOD), których aktywność wpływa na różną odporność komórek na atak ROS, powstających w wyniku fotokatalizy. Bakterie pozostają dłużej żywotne gdy początkowe aktywności SOD i (CAT) są wyższe [296]. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, duża ilość rodników $\bullet\text{OH}$, wytwarzanych egzo i endogennie w obecności fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym RMF mogła spowodować bardzo szybkie uszkodzenie enzymów oksydacyjnych i zaburzenia homeostazy komórkowej. Całkowite zahamowanie katalazy nastąpiło już po 1 h procesu fotokatalitycznego. Oprócz systemów enzymatycznych reaktywne formy tlenu mogą również spowodować uszkodzenia materiału genetycznego bakterii

np. pęknięcia DNA, dimeryzację zasad pirymidynowych, zahamowanie replikacji oraz transkrypcji itp. [297].

Wpływ pól magnetycznych na mikroorganizmy zostały opisane szczegółowo w rozdziale 4.1. Podobnie jak podczas procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody, pola magnetyczne mogą spowalniać tempo wzrostu bakterii, wywoływać nieodwracalne uszkodzenia mechaniczne ściany i błony komórkowej, zakłócenia homeostazy w komórkach bakterii, zmiany w aktywności enzymatycznej bakterii oraz zmiany w strukturze kwasów nukleinowych [150, 172]. Pomimo rosnącej liczby badań, znajomość mechanizmów oddziaływania pola magnetycznego na mikroorganizmy wydaje się mniej rozpoznana niż w badaniach nad fotokatalizą [298]. Jednym z powodów wydaje się ogromna liczba różnych rozwiązań inżynierskich dotyczących konstrukcji generatorów pól magnetycznych. Ponadto poważnym problemem jest niezadowalająca zadowalającej redukcja mikroorganizmów, zwłaszcza w procesach konserwacji żywności [299]. Z tego powodu technologię oparte na użyciu pól magnetycznych łączy się innymi metodami, umożliwiającymi zwiększenie skuteczności działania pola. Na przykład Lin i in [300] zaobserwowali zwiększoną skuteczność bakteriobójczą pulsacyjnego pola magnetycznego (PMF) przeciwko *E. coli* O157:H7, gdy był on połączony z olejkiem eterycznym werbeny egzotycznej (*Litsea cubeba*) podczas sterylizacji soków warzywnych. Podobne wyniki uzyskano w badaniach własnych. Przeciwdrobnoustrojową skuteczność olejków sosny, tymianku i rozmarynu zwiększono stosując wirujące pole magnetyczne o niskiej częstotliwości [166, 301].

W celu określenia wpływu wirującego pola magnetycznego na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej Gram-ujemne bakterie *Escherichia coli* i Gram-dodatnie bakterie *Staphylococcus epidermidis* dla fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, charakteryzującego się najlepszą aktywnością przeciwdrobnoustrojową wykonano dodatkowe badania żywotności bakterii z wykorzystaniem metody spektroskopowej z błękitem metylenowym (MB) i cytometrii przepływowej (FC). Badania wykonano dla zoptymalizowanych parametrów pola RMF o $f = 50$ Hz dla bakterii *E. coli* i o $f = 26,6$ Hz dla bakterii *S. epidermidis*. Na podstawie analizy cytogramów otrzymanych dla zawiesin obu gatunków bakterii, które poddano działaniu światła LED/Vis i RMF oraz otrzymanych dla zawiesin do których dodano 5.0Cu@HomoP25, stwierdzono znaczący wzrost ilości martwych komórek bakterii w zawiesinach z fotokatalizatorem. Obserwowano również przesunięcie punktów w stronę fluorescencji jodku propidyny (PI) wskazujące na uszkodzenie zewnętrznych struktur komórkowych bakterii. Ponadto stwierdzono, że znaczna część populacji bakterii wykazywała fluorescencję charakterystyczną dla barwnika SYTO9, łączącego się z DNA

i RNA, również . komórek w stanie VBNC. Carre i in. [302] zastosowali cytometrię kapilarną do ilościowego określenia stopnia uszkodzenia błon komórkowych i kwasów nukleinowych w obecności fotokatalizatora TiO_2 aktywowanego promieniowaniem UVA. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że cytometria kapilarna, połączona z metodą podwójnego barwienia w celu uwidocznienia integralności ścian i błon bakterii jako wskaźnika ich żywotności, pozwala na szybką i w pełni zautomatyzowaną ocenę skuteczności fotokatalizy.

Podobne wnioski sformułowali Goñi-Ciauriz i in. [303], którzy zastosowali metodę barwienia Live/Dead do oceny toksyczności nanocząsteczek TiO_2 , zmodyfikowanych kompleksami β -cyklodekstryny, kwasu sorbinowego i benzooesowego, aktywowanych światłem UV do zastosowań jako konserwantów żywności.

Stosując metodę spektroskopową z błękitem metylenowym wykazywano obecność żywych drobnoustrojów po 3 h procesu fotokatalitycznego, prowadzonego z użyciem $5.0\text{Cu}@\text{HomoP25}$ aktywowanego światłem LED/Vis i RMF o $f = 50 \text{ Hz}$. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w wodzie pozostało około 11% żywych Gram-ujemnych bakterii *E. coli* i około 20% Gram-dodatnich bakterii *S. epidermidis*. Określenie żywotności komórek jest najczęściej stosowaną metodą oceny wpływu różnych rodzajów czynników chemicznych i fizycznych stosowanych w mikrobiologii sanitarnej i przemysłowej. Żywotność jest definiowana jako procent żywych komórek w całej populacji i może być wyrażona jak w niniejszej rozprawie w %. Śmierć komórek bakterii jest konsekwencją szeregu zmian komórkowych, które są wywołane działaniem czynników chemicznych, fizycznych lub biologicznych. Zdarza się jednak, że pomimo iż czynniki te osłabiają zdolność komórek do podziału lub wzrostu na podłożach mikrobiologicznych nie prowadzą do śmierci komórki [304]. Żywotność komórek można określić różnymi metodami. Pierwsza kategoria obejmuje metody oparte na zdolności komórek do wzrostu na stałych lub płynnych podłożach mikrobiologicznych mikrobiologiach i jest analiza liczby kolonii CFU (ang. *Colony-Forming Unit*). Umożliwia ona oszacowanie stopnia zahamowania wzrostu ale nie pozwala na oszacowanie liczby żywych komórek bakterii znajdujących się w stanie bardzo niskiej aktywności metabolicznej i niedzielących się, określanych jako żywych, ale nie hodowlanych VBNC (ang. *Viable but Non-Culturable*) [253, 305]. Druga kategoria metod pomiaru żywotności obejmuje metody oparte na barwieniu. W tym przypadku stosuje się zarówno barwniki kolorymetryczne, jak i fluorescencyjne. Mechanizm działania tych barwników zależy od budowy osłon zewnętrznych mikroorganizmów: ściany komórkowej i błony komórkowej. Według Trinh i Lee [306] uszkodzenie błony komórkowej zwykle prowadzi do śmierci

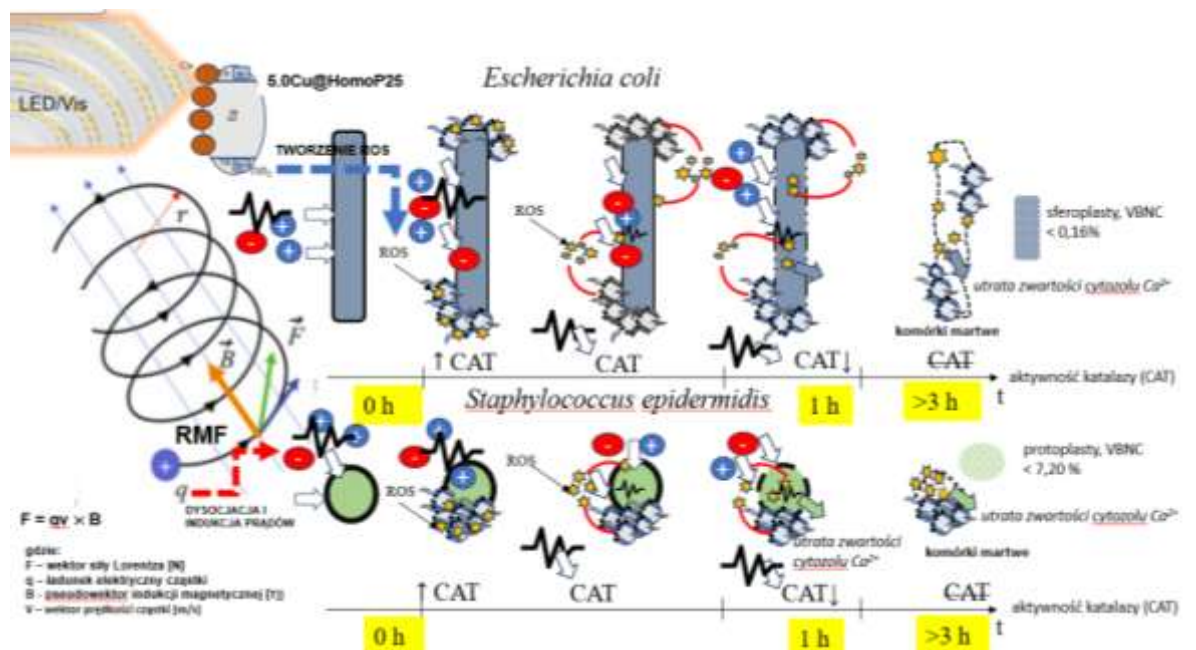
komórki. Barwniki, które są używane do oszacowania żywotności komórek mogą być zależne od zmian w integralności i funkcjonalności błony komórkowej lub mogą wnikać do żywych i martwych komórek niezależnie od stanu błony. Do pierwszej grupy zaliczamy barwniki anionowe, które nie wnikają do żywych komórek (ze względu na ujemny ładunek błony komórkowej). Są one blokowane przez nienaruszoną błonę żywych komórek i wnikają tylko do martwych lub znacznie uszkodzonych komórek, barwiąc jądro komórkowe, struktury komórkowe lub ich fragmenty (w tym artefakty). Obecność barwników wewnątrz komórek wskazuje na uszkodzenie błony komórkowej i śmierć komórki. Do powszechnie stosowanych barwników z tej grupy należą wiążące DNA barwniki fluorescencyjne, takie jak jodek propidyny (PI) lub bromek etyldyny, błękit trypanu lub erytrozyna B [304]. Do barwników, które wnikają zarówno do żywych, jak i martwych komórek należy błękit metylenowy MB. Żywe komórki są w stanie „wypompować barwnik” i dlatego pozostają bezbarwne. Według Netuschil i in. [307] podział barwników stosowanych do barwienia bakterii powinien być stosowany z odpowiednią ostrożnością. Według autorów żaden rodzaj barwnika nie może wskazywać na „żywotność” bakterii, gdyż na intensywność barwienia wpływają inne czynniki np. stężenie barwnika oraz zjawisko podwójnego barwienia komórek przy zastosowaniu barwników SYTO9/PI. Oznacza to, że gdy ocenia się substancje przeciwbakteryjne zaburzające integralność ściany komórkowej, stosowanie tych kluczowych technik barwienia do oceny skuteczności działania środków dezynfekujących może być mylące. Z tego powodu nie jest również zasadne porównywanie wyników otrzymanych na podstawie zliczenia jednostek tworzących kolonie (JKT lub CFU). Jak wynika z pracy Cai i in. [308] stosując tę metodę można czasami niedoszacować liczbę żywych komórek bakterii, co spowodowane jest ich agregacją [308]. Potwierdzają to również wyniki otrzymane w niniejszej rozprawie. Na podstawie wyników wzrostu komórek na podłożach mikrobiologicznych po 1 h procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z użyciem fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis i RMF 5, 25 lub 50 Hz, stwierdzono całkowite zahamowanie wzrostu bakterii *E. coli* i *S. epidermidis*. Wyniki badań, prowadzonych metodą spektrofotometryczną z błękitem metylenowym i cytometrii przepływowej wskazują, że po 3h procesu w wodzie pozostawało jeszcze od 0,16% do 11,0 % żywych bakterii *E. coli* i od 11,35% do 20% żywych bakterii *S. epidermidis*. Wskazuje to na istnienie form żywych, ale nie hodowlanych VBNC. Podobne obserwacje zostały dokonane przez Carré in. [302]. Komórki VBNC stanowią ogromne zagrożenie dla zdrowia publicznego i bezpieczeństwa żywności i wody, bo nie można ich wykryć standardowymi metodami badania żywności i wody. Według Guo i in. [309] w wodzie po chlorowaniu liczba patogenów w stanie VBNC

może wynosić od $10^1 - 10^2$ komórek/ 100 cm^3 wody. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że użycie metody cytometrii przepływowej również nie daje pewności co do stanu komórek bakterii po procesie dezynfekcji. Biorąc pod uwagę koszty aparatury i odczynników niezbędnych do tego typu badań, istnieje potrzeba poszukiwania szybkich i tanich metod identyfikacji komórek w stanie VBNC. Wydaje się, że najlepszą strategią będzie połączenie metod barwienia z metodami amplifikacji DNA, w tym reakcją łańcuchową polimerazy (PCR) i jej odmianami. Jedną z obiecujących metod wykrywania żywych komórek w mieszaninie komórek żywych i martwych jest zastosowanie monoazydku propidyny (PMA) w połączeniu z ilościową reakcją PCR (qPCR). PMA tworzy silne wiązania kowalencyjne z dwuniciowym DNA, przy czym struktura cząsteczki barwnika i ładunki dodatnie uniemożliwiają jego wnikiwanie do komórek bakteryjnych z nienaruszonymi błonami. DNA związane z PMA hamuje polimerazy DNA, zapobiegając jego replikacji. Umożliwia to różnicowanie żywych i martwych komórek. W związku z tym liczbę komórek VBNC można oszacować, odejmując liczbę komórek hodowanych od całkowitej liczby żywych komórek określonej za pomocą PMA-qPCR. Ta technika została użyta do wykrywania różnych komórek bakteryjnych VBNC, takich jak *Escherichia coli* i *Vibrio parahaemolyticus* [309].

Pozostanie komórek bakterii w stanie VBNC wiąże się z ryzykiem ponownego wzrostu (ang. *regrowth*) i zasiedlenia dezynfekowanego środowiska [310]. Co niepokojące, bakterie chorobotwórcze VBNC mogą zachować żywotność przez lata w środowisku oligotroficznym, zanim ponownie się uaktywnią [309]. Stan VBNC jest uważany za strategię przetrwania stosowaną przez bakterie w niesprzyjających warunkach środowiskowych. Często posiadają one zwiększoną odporność na czynniki fizyczne i chemiczne w porównaniu do komórek hodowanych. Interesujące jest to, że nie tylko stres środowiskowy może wywołać stan VBNC, ale także różne procesy (np. pasteryzacja mleka) i substancje bakteriobójcze np. związki chloru, benzoesan sodu itp. [305]. Na podstawie porównania cytogramów otrzymanych dla zawiesin bakterii bez fotokatalizatora, poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF (Rys. 64 a, 65 a) oraz danych uzyskanych metodą płytkową (Rys. 38 i 40) można stwierdzić, że wirujące pole magnetyczne również może powodować powstanie komórek VBNC, a nie sferoplastów czy protoplastów pozbawionych ściany komórkowej. Według najnowszej pracy Zhu i in. [311] naprzemienne pole magnetyczne o wartości $B = 0,5 \text{ mT}$ (czas procesu 4 h) nie powodowało uszkodzeń ściany komórkowej, a komórki Gram-dodatniej bakterii *Listeria monocytogenes* bardzo szybko odzyskiwały zdolność do wzrostu. Mogły więc znajdować się w stanie przejściowej, mniejszej aktywności metabolicznej, która jest charakterystyczna dla stanu VBNC. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że bakteriobójcze działanie pola

wynika z przyspieszania dysocjacji elektrolitycznej oraz przyspieszenia ruchu jonów. Według Zhu i in. [311] powstające aniony i kationy przenikają przez ścianę komórkową bakterii i oddziałują z substancjami wewnątrzkomórkowymi, zakłócając homeostazę i hamując wzrost drobnoustrojów. Dochodzi również do powstania wewnętrznych prądów indukowanych i wypływu zawartości cytozolu [311]. Z przeglądowej pracy Chibowskiego i Szcześ [145] wynika, że nie można zaproponować prostego mechanizmu działania pola magnetycznego na cząsteczki wody i/lub powstające jony. Według autorów można rozważyć co najmniej kilka różnych podejść. nadal brakuje spójnej teorii działania mechanizmu pola. Wiele wskazuje jednak na to siła Lorentza przyspiesza ruch jonów, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo kontaktu jon-jon, w przeciwieństwie do oddziaływań jon-woda [145].

Na podstawie danych literaturowych i eksperymentalnych zaproponowano mechanizm fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie gram-ujemne *E. coli* i Gram-dodatnie *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (Rys. 67).



Rys. 67. Mechanizm fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie Gram-ujemne *E. coli* i Gram-dodatnie *S. epidermidis*, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (Rys. 67).

Zanieczyszczenie wody szkodliwymi mikroorganizmami jest poważnym problemem, gdyż bezpośrednio wpływa na zdrowie publiczne ludzi. Każdego roku jest przyczyną milionów zgonów oraz zachorowań. Aby rozwiązać ten poważny problem, trwają szeroko zakrojone

badania mające na celu opracowanie zaawansowanych metod eliminacji niebezpiecznych organizmów ze środowiska. Zgodnie z analizą ekonomiczną każdy 1 \$ USD zainwestowany w dezynfekcję wody pitnej przyniosłby potencjalny zwrot ekonomiczny w wysokości 74 \$ USD [312]. Projekt fotokatalitycznego reaktora wspomaganego wirującym polem magnetycznym do dezynfekcji wody byłby ekonomicznie opłacalny (w porównaniu z klasycznymi fotoreaktorami wyposażonymi w lampy rtęciowe UVA). Jak wynika z obliczeń wykonanych przez Meyera i in. [313] maksymalny koszt energii dla zastosowanego generatora pola magnetycznego wynosi około 3 euro za 24 godziny pracy. Zapotrzebowanie na energię 250 m³ bioreaktora waha się w granicach 2-10 kWh·m⁻³. Można przyjąć, że zużycie energii dla zaprojektowanego reaktora hybrydowego wyposażonego w diody LED/Vis i generator pola RMF nie przekroczyłoby podanej kwoty. Według Basak [299] generatory stosowane do wytwarzania pulsacyjnego pola elektromagnetycznego, stosowane komercyjnie w technologii żywności zużywają energię o mocy 50 – 100 W. Pole magnetyczne to przyjazna dla środowiska metoda, która nie generuje odpadów ani szkodliwego promieniowania. Pozwala ona ograniczyć wykorzystanie związków chemicznych, a poprzez ułatwienie procesu mieszania zapewnia równomierną dezynfekcję [299].

Wspomaganie procesów fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zewnętrznym polem magnetycznym może przynieść wiele korzyści ekonomicznych i ekologicznych, otwiera również ścieżkę poszukiwania wydajnych i wszechstronnych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, które będzie można z łatwością odzyskiwać. Pewnym wyzwaniem jest również konstrukcja reaktorów pracujących w większej skali. Otrzymane wyniki zachęcają również do dalszych badań nad metodami wykrywania bakterii w stanie VBNC, oraz sposobem ich unieszkodliwiania.

10. Wnioski

- [1] Zaprojektowany hybrydowy reaktor fotokatalityczny, wyposażony w generator wirującego pola magnetycznego (RMF) oraz źródła światła LED/Vis, stanowi nowatorskie rozwiązanie w zakresie oczyszczania wody z mikroorganizmów.
- [2] Skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej w reaktorze hybrydowym zależy od rodzaju fotokatalizatora oraz parametrów procesu (stężenie fotokatalizatora, częstotliwość pola i czas prowadzenia procesu).
- [3] Dostępne fotokatalizatory komercyjne HomoP25, KRONOClean7000 i anataz (Sigma), aktywowane światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym charakteryzują się małą skutecznością dezynfekcyjną wobec Gram-ujemnych bakterii *Escherichia coli* i Gram-dodatnich bakterii *Staphylococcus epidermidis*.
- [4] Kluczowymi parametrami determinującymi skuteczność fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z wykorzystaniem fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku modyfikacji HomoP25 metalami (Cu, Ag, Pt i Au) jest rodzaj metalu, jego zawartość (% wag.) oraz częstotliwość zastosowanego wirującego pola magnetycznego (RMF).
- [5] Najwyższą skuteczność dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* uzyskano stosując fotokatalizator otrzymany w wyniku modyfikacji 5% miedzią (5.0CuHomoP25), który aktywowano światłem LED/Vis oraz RMF o częstotliwości 50 Hz.

11. Bibliografia

1. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> [data dostępu: 10.01.2024].
2. Ohtani, B., Photocatalysis A to Z – what we know and what we do not know in a scientific sense. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **2010**, 11, 157 – 178.
3. Foster, H.A.; Ditta, I.B.; Varghese, S.; Steele, A., Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. Appl. Microbiol. Biotechnol., **2011**, 90, 1847 – 1868.
4. He, R.L.; Wei, Y.; Cao, W., Sterilization of *E. coli* by Fe-doped TiO₂ modified photocatalytic paint under visible light irradiation. Key Eng. Mater. **2008**, 368, 1493 – 1496.
5. Kangwansupamonkon, W.; Lauruengtana, V.; Surassmo, S.; Ruktanonchai, U., Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications. Nanomedicine **2009**, 5, 240 – 249.
6. Yoon, H.; Joshi, B.; Na, S.-H.; Yoonz, S.S., Antibacterial activity and photocatalysis of electrosprayed titania films. J. Electrochem. Soc. **2012**, 159, H823 – H827.
7. Ishiguro, H.; Nakano, R.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y., Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO₂-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation. Photochem. Photobiol. Sci. **2011**, 10, 1825 – 1829.
8. Wong, M.S.; Chu, W.C.; Sun, D.S.; Huang, H.S.; Chen, J.H.; Tsai, P.J.; Lin, N.T.; Yu, M.S.; Hsu, S.F.; Wang, S.L.; Et Al., Visible-light-induced bactericidal activity of a nitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens. Appl. Environ. Microbiol. **2006**, 72, 6111 – 6116.
9. Kühn, K.P.; Chaberny, I.F.; Massholder, K.; Stickler, M.; Benz, V.W.; Sonntag, H.G.; Erdinger, L., Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. Chemosphere **2003**, 53, 71 – 77.
10. Chakhtouna, H.; Ouhssain, A.; Kadmiri, I.M.; Benzeid, H.; Zari, N.; Qaiss, A. El Kacem; Bouhfid, R., Photocatalytic and bactericidal behaviors of Ag/TiO₂ doped biochar through ball – milling approach. J. Photochem. Photobiol. A Chem. **2023**, 444, 114971.
11. Siddique, A.B.; Amr, D.; Abbas, A.; Zohra, L.; Irfan, M.I.; Alhoshani, A.; Ashraf, S.; Amin, H.M.A., Synthesis of hydroxyethylcellulose phthalate-modified silver nanoparticles and their multifunctional applications as an efficient antibacterial, photocatalytic and mercury-selective sensing agent. Int. J. Biol. Macromol. **2024**, 256, 128009.

12. Chokesawatankit, N.; Thammasang, S.; Phanthanawiboon, S.; Knijnenburg, J.T.N.; Theerakulpisut, S.; Kamwilaisak, K., Enhancing the multifunctional properties of cellulose fabrics through in situ hydrothermal deposition of TiO₂ nanoparticles at low temperature for antibacterial self-cleaning under UV – Vis illumination. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, 256, 128321.
13. Endo-Kimura, M.; Wang, K.; Bielan, Z.; Janczarek, M.; Markowska-Szczupak, A.; Kowalska, E., Antibacterial activity of core-shell Cu₂O@TiO₂ photocatalyst under UV, Vis and dark. *Surf. Inter.* **2022**, 32.
14. Rychtowski, P.; Paszkiewicz, O.; Román-Martínez, M.C.; Lillo-Ródenas, M.Á.; Markowska-Szczupak, A.; Tryba, B., Impact of TiO₂ reduction and Cu doping on bacteria inactivation under artificial solar light irradiation. *Molecules* **2022**, 27, 9032.
15. Zhou, M.; Zhang, X.; Quan, Y.; Tian, Y.; Chen, J.; Li, L., Visible light-induced photocatalytic and antibacterial adhesion properties of superhydrophilic TiO₂ nanoparticles. *Sci. Rep.* **2024**, 14, 1 – 14.
16. Vaskina, I.; Roi, I.; Plyatsuk, L.; Vaskin, R.; Yakhnenko, O., Study of the magnetic water treatment mechanism. *J. Ecol. Eng.* **2020**, 21, 251 – 260.
17. Mohapatra, S., Sterilization and disinfection. *Essentials of Neuroanesthesia* **2017**, 929.
18. Padmanabhan, P.V.A.; Sreekumar, K.P.; Thiyagarajan, T.K.; Satpute, R.U.; Bhanumurthy, K.; Sengupta, P.; Dey, G.K.; Warriar, K.G.K., Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. *Vacuum* **2006**, 80, 1252 – 1255.
19. Ślaska, P., Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* **2013**, 16, 1.
20. <https://www.wigo.pl/oferta/oferta-dla-przemyslu/uzdatnianie-wody/lampy-uv-sterylizatory-do-dezynfekcji-wody> [data dostępu: 26.03.2024].
21. Yang, H.; Cheng, H., Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 56, 392 – 396.
22. Lu, J.; Zhang, T.; Ma, J.; Chen, Z., Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162, 140 – 145.
23. Branz, A.; Levine, M.; Lehmann, L.; Bastable, A.; Ali, S.I.; Kadir, K.; Yates, T.; Bloom, D.; Lantagne, D., Chlorination of drinking water in emergencies: a review of knowledge to develop recommendations for implementation and research needed. *Waterlines* **2017**, 36, 4 – 39.

24. Mishra, N.; Reddy, R.; Kuila, A.; Rani, A.; Nawaz, A.; Pichiah, S., A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Curr. World Environ.* **2017**, 12, 469 – 489.
25. Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Rodrigo, M.A., New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* **2017**, 195.
26. Hübner, U.; Spahr, S.; Lutze, H.; Wieland, A.; Rüting, S.; Gernjak, W.; Wenk, J., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – guidance for systematic future research. *Heliyon* **2024**, 10.
27. Martinelli, M.; Giovannangeli, F.; Rotunno, S.; Trombetta, C.M.; Montomoli, E., Water and air ozone treatment as an alternative sanitizing technology. *J. Prev. Med. Hyg.* **2017**, 58, 48.
28. Ren, G.; Han, H.; Wang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Meng, X.; Li, Z., Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. *Nanomaterials (Basel)* **2021**, 11, 1804.
29. Al-Nuaim, M.A.; Alwasiti, A.A.; Shnain, Z.Y., The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chem. Pap.* **2023**, 77, 677 – 701.
30. Mishra, S.; Sundaram, B., A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Mater. Today Proc.* **2024**, 102, 393 – 409.
31. Bahadoran, A.; De Lile, J.R.; Masudy-Panah, S.; Sadeghi, B.; Li, J.; Sabzalian, M.H.; Ramakrishna, S.; Liu, Q.; Cavaliere, P.; Gopinathan, A., Photocatalytic materials obtained from e-waste recycling: review, techniques, critique, and update. *J. Manuf. Mater. Process.* **2022**, 6, 69.
32. Herrmann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top Catal.* **2005**, 34, 49 – 65.
33. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69 – 96.
34. Zhong, L.; Haghighat, F., Photocatalytic air cleaners and materials technologies – abilities and limitations. *Build Environ.* **2015**, 91, 191 – 203.
35. Bahnemann, D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *J. Sol. Energy* **2004**, 77, 445 – 459.
36. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D.W., Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9919 – 9986.

37. Zhang, H.; Liu, J.; Xu, T.; Ji, W.; Zong, X., Recent advances on small band gap semiconductor materials (≤ 2.1 eV) for solar water splitting. *Catalysts* **2023**, 13, 728.
38. Lee, S.Y.; Park, S.J., TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 1761 – 1769.
39. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* **2009**, 147, 1 – 59.
40. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32, 33 – 177.
41. Anpo, M., Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1265 – 1270.
42. Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L., Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts* **2013**, 3, 36 – 73.
43. Li, Z.; Cong, S.; Xu, Y., Brookite vs anatase TiO₂ in the photocatalytic activity for organic degradation in water. *ACS Catal.* **2014**, 4, 3273 – 3280.
44. Eddy, D.R.; Permana, M.D.; Sakti, L.K.; Sheha, G.A.N.; Solihudin, G.A.N.; Hidayat, S.; Takei, T.; Kumada, N.; Rahayu, I., Heterophase polymorph of TiO₂ (anatase, rutile, brookite, TiO₂ (B)) for efficient photocatalyst: fabrication and activity. *Nanomaterials (Basel)* **2023**, 13, 704.
45. Herrmann, J.M., Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B* **2010**, 99, 461 – 468.
46. Gupta, S.M.; Tripathi, M., A review of TiO₂ nanoparticles. *Sci. Bull.* **2011**, 56, 1639 – 1657.
47. Xia, X.H.; Liang, Y.; Wang, Z.; Fan, J.; Luo, Y.S.; Jia, Z.J., Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures. *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 2187 – 2195.
48. Ceballos-Chuc, M.C.; Ramos-Castillo, C.M.; Rodríguez-Pérez, M.; Ruiz-Gómez, M.Á.; Rodríguez-Gattorno, G.; Villanueva-Cab, J., Synergistic correlation in the colloidal properties of TiO₂ nanoparticles and its impact on the photocatalytic activity. *Inorganics* **2022**, 10, 125.
49. Vilas Vilela, L.; Ruiz-Rubio, L.; Wang, H.; Armakovi' Carmakovi'C, S.J.; Savanovi'Csavanovi'C, M.M.; Armakovi'C, S.A., Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: an overview. *Catalysts* **2023**, 13, 26.
50. Jain, A.; Vaya, D., Photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterial. *J. Chil. Chem. Soc.* **2017**, 62, 3683 – 3690.

51. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515 – 582.
52. Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* **2010**, 44, 2997 – 3027.
53. Byrne, J.A.; Fernandez-Ibañez, P.A.; Dunlop, P.S.M.; Alrousan, D.M.A.; Hamilton, J.W.J., Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water: a review. *Int. J. Photoenergy* **2011**.
54. Yu, Y.; Yu, J.C.; Yu, J.G.; Kwok, Y.C.; Che, Y.K.; Zhao, J.C.; Ding, L.; Ge, W.K.; Wong, P.K., Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 289, 186 – 196.
55. Mazierski, P.; Mikolajczyk, A.; Grzyb, T.; Caicedo, P. N. A.; Wei, Z.; Kowalska, E.; Pinto, H. P.; Zaleska-Medynska, A.; Nadolna, J. On the excitation mechanism of visible responsible Er-TiO₂ system proved by experimental and theoretical investigations for boosting photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 527, 1–11.
56. Parangi, T.; Mishra, M.K., Titania nanoparticles as modified photocatalysts: a review on design and development. *Comments Inorg. Chem.* **2019**, 39, 90 – 126.
57. Loeb, S.K.; Alvarez, P.J.J.; Brame, J.A.; Cates, E.L.; Choi, W.; Crittenden, J.; Dionysiou, D.D.; Li, Q.; Li-Puma, G.; Quan, X., The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset? *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 2937 – 2947.
58. Farhana Jaafar, N.; Farhana Jaafar, N.; Khairuddean, M.; Nordin, N., A review on recent progression of modifications on titania morphology and its photocatalytic performance. *Acta Chim. Slov.* **2020**, 67, 361 – 374.
59. Aba Guevara, C.G.; Cordero García, A.; Ramos Delgado, N.A.; Aguirre López, M.A.; Reyes González, M.A.; Sanjuan Galindo, R., Chitosan and TiO₂ – C,N nanocomposite membranes: synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial efficacy. *Mater. Chem. Phys.* **2024**, 322.
60. Garg, A.; Chauhan, A.; Agnihotri, C.; Singh, B.P.; Mondem, V.; Basu, S.; Agnihotri, S., Sunlight active cellulose/G-C₃N₄/TiO₂ nano-photocatalyst for simultaneous degradation of methylene blue dye and atenolol drug in real wastewater. *Nanotechnology* **2023**, 34.
61. Huang, H.; Zhang, J.; Tang, C.; Li, A.; Zhang, T.; Xue, H.; Zhang, D., Efficient visible-light-photocatalytic sterilization by novel z-scheme Mxene/TiO₂/Bi₂S₃. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 108654.

62. Rokicka-Konieczna, P.; Markowska-Szczupak, A.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A.W., Photocatalytic water disinfection under the artificial solar light by fructose-modified TiO₂. J. Chem. Eng. **2019**, 372, 203 – 215.
63. Zhang, D.; Hu, H.; Wei, J. An; Xu, X.; Chen, L.; Wu, X.; Yu, Q.; Zhang, B. Xing; Wang, L.G., Zr-doped TiO₂ ceramic nanofibrous membranes for enhancing photocatalytic organic pollutants degradation and antibacterial activity. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. **2023**, 665, 131231.
64. Thakur, I.; Verma, A.; Örmeci, B., Visibly active Fe-TiO₂ composite: a stable and efficient catalyst for the catalytic disinfection of water using a once-through reactor. J. Environ. Chem. Eng. **2021**, 9, 106322.
65. Rychtowski, P.; Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Leniec, G.; Tryba, B., Sulphated TiO₂ reduced by ammonia and hydrogen as an excellent photocatalyst for bacteria inactivation. Materials **2023**, 17, 66.
66. Jiang, Y.; Ding, M.; Liu, L.; Cao, J.; Chen, L.; Huang, G.; Huo, Y.; Dai, X. , Antibacterial effect of Cu₂O/TiO₂ photocatalytic composite on *Pseudomonas marginalis* pv. Arch. Microbiol. **2022**, 204, 1 – 13.
67. Martín, I.; Reñones, P.; Rodríguez-Chueca, J.; De La Peña O'Shea, V.A.; Fresno, F.; García-Muñoz, P., Independent and simultaneous photocatalytic decontamination and disinfection of water over In₂O₃/TiO₂ heterojunctions. Catal. Today **2024**, 426, 114397.
68. Endo-Kimura, M.; Karabiyik, B.; Wang, K.; Wei, Z.; Ohtani, B.; Markowska-Szczupak, A.; Kowalska, E., Vis-responsive copper-modified titania for decomposition of organic compounds and microorganisms. Catalysts **2020**, 10, 1194.
69. Butkovskiy, A.; Leal, L.H.; Zeeman, G.; Rijnaarts, H.H.M., Micropollutants in source separated wastewater streams and recovered resources of source separated sanitation. Environ. Res. **2017**, 156.
70. Zhu, Z.; Cai, H.; Sun, D.W., Titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods. Trends Food Sci. Technol. **2018**, 75, 23 – 35.
71. Jang, J.; Hur, H.G.; Sadowsky, M.J.; Byappanahalli, M.N.; Yan, T.; Ishii, S., Environmental *Escherichia coli*: ecology and public health implications – a review. J. Appl. Microbiol. **2017**, 123, 570 – 581.
72. Pigeot-Rémy, S.; Simonet, F.; Errazuriz-Cerda, E.; Lazzaroni, J.C.; Atlan, D.; Guillard, C., Photocatalysis and disinfection of water: identification of potential bacterial targets. Appl. Catal. B **2011**, 104, 390 – 398.

73. Paspaltsis, I.; Kotta, K.; Lagoudaki, R.; Grigoriadis, N.; Poullos, I.; Sklaviadis, T., Titanium dioxide photocatalytic inactivation of prions. *J. Gen. Virol.* **2006**, 87, 3125 – 3130.
74. Rodríguez-Chueca, J.; Ormad, M.P.; Mosteo, R.; Sarasa, J.; Ovelleiro, J.L., Conventional and advanced oxidation processes used in disinfection of treated urban wastewater. *Water Environ. Res.* **2015**, 87, 281 – 288.
75. Mccullagh, C.; Robertson, J.M.C.; Bahnemann, D.W.; Robertson, P.K.J., The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms: a review. *Res. Chem. Intermed.* **2007**, 33, 359 – 375.
76. Dalrymple, O.K.; Stefanakos, E.; Trotz, M.A.; Goswami, D.Y., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Appl. Catal. B* **2010**, 98, 27 – 38.
77. Saravanan, A.; Kumar, P.S.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; Kiruthika, A.R., Photocatalytic disinfection of microorganisms: mechanisms and applications. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 24, 101909.
78. Lofrano, G.; Ubaldi, F.; Albarano, L.; Carotenuto, M.; Vaiano, V.; Valeriani, F.; Libralato, G.; Gianfranceschi, G.; Fratoddi, I.; Meric, S., Antimicrobial effectiveness of innovative photocatalysts: a review. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, 12, 2831.
79. Wanag, A.; Rokicka, P.; Kusiak-Nejman, E.; Kapica-Kozar, J.; Wrobel, R.J.; Markowska-Szczupak, A.; Morawski, A.W., Antibacterial properties of TiO₂ modified with reduced graphene oxide. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 147, 788 – 793.
80. Liou, J.W.; Chang, H.H., Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria. *Arch. Immunol. Ther. Exp.* **2012**, 60, 267 – 275.
81. Cheng, C.L.; Sun, D.S.; Chu, W.C.; Tseng, Y.H.; Ho, H.C.; Wang, J. Bin; Chung, P.H.; Chen, J.H.; Tsai, P.J.; Lin, N.T., The effects of the bacterial interaction with visible-light responsive titania photocatalyst on the bactericidal performance. *J. Biomed. Sci.* **2009**, 16, 7.
82. Regmi, C.; Joshi, B.; Ray, S.K.; Gyawali, G.; Pandey, R.P., Understanding mechanism of photocatalytic microbial decontamination of environmental wastewater. *Front. Chem.* **2018**, 6, 331121.
83. Del Rio, D.; Stewart, A.J.; Pellegrini, N., A review of recent studies on malondialdehyde as toxic molecule and biological marker of oxidative stress. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* **2005**, 15, 316 – 328.

84. Xia, D.; Shen, Z.; Huang, G.; Wang, W.; Yu, J.C.; Wong, P.K., Red phosphorus: an earth-abundant elemental photocatalyst for “green” bacterial inactivation under visible light. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 6264 – 6273.
85. Kiwi, J.; Nadtochenko, V., New evidence for TiO₂ photocatalysis during bilayer lipid peroxidation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17675 – 17684.
86. Mcguigan, K.G.; Joyce, T.M.; Conroy, R.M.; Gillespie, J.B.; Elmore-Meegan, M., Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *J. Appl. Microbiol.* **1998**, 84, 1138 – 1148.
87. Chaúque, B.J.M.; Rott, M.B., Solar disinfection (SODIS) technologies as alternative for large-scale public drinking water supply: advances and challenges. *Chemosphere* **2021**, 281, 130754.
88. Azamzam, A.A.; Rafatullah, M.; Yahya, E.B.; Ahmad, M.I.; Lalung, J.; Alharthi, S.; Alosaimi, A.M.; Hussein, M.A., Insights into solar disinfection enhancements for drinking water treatment applications. *Sustainability* **2021**, 13, 10570.
89. Reed, R.H., The inactivation of microbes by sunlight: solar disinfection as a water treatment process. *Adv. Appl. Microbiol.* **2004**, 54, 333 – 365.
90. Berney, M.; Weilenmann, H.U.; Simonetti, A.; Egli, T., Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio cholerae*. *J. Appl. Microbiol.* **2006**, 101, 828 – 836.
91. Giannakis, S.; Watts, S.; Rtimi, S.; Pulgarin, C., Solar light and the photo-Fenton process against antibiotic resistant bacteria in wastewater: a kinetic study with a streptomycin-resistant strain. *Catal. Today* **2018**, 313, 86 – 93.
92. Sinha, R.P.; Häder, D.P., UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 225 – 236.
93. Castro-Alfárez, M.; Polo-López, M.I.; Fernández-Ibáñez, P., Intracellular mechanisms of solar water disinfection. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1 – 10.
94. García-Gil, Á.; Feng, L.; Moreno-Sansegundo, J.; Giannakis, S.; Pulgarín, C.; Marugán, J., Mechanistic modelling of solar disinfection (SODIS) kinetics of *Escherichia coli*, enhanced with H₂O₂ – Part 2: Shine on you, crazy peroxide. *J. Chem. Eng.* **2022**, 439, 135783.
95. Nelson, K.L.; Boehm, A.B.; Davies-Colley, R.J.; Dodd, M.C.; Kohn, T.; Linden, K.G.; Liu, Y.; Maraccini, P.A.; McNeill, K.; Mitch, W.A., Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: a review of mechanisms and modeling approaches. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2018**, 20, 1089 – 1122.

96. Giannakis, S.; Darakas, E.; Escalas-Cañellas, A.; Pulgarin, C., Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater. J. Chem. Eng. **2015**, 281, 588 – 598.
97. Mosteo, R.; Varon Lopez, A.; Muzard, D.; Benitez, N.; Giannakis, S.; Pulgarin, C. , Visible light plays a significant role during bacterial inactivation by the photo-Fenton process, even at sub-critical light intensities. Water Res. **2020**, 174, 115636.
98. Feng, L.; Peillex-Delphe, C.; Lü, C.; Wang, D.; Giannakis, S.; Pulgarin, C., Employing bacterial mutations for the elucidation of photo-Fenton disinfection: focus on the intracellular and extracellular inactivation mechanisms induced by UVA and H₂O₂. Water Res. **2020**, 182, 116049.
99. Hessling, M.; Spellerberg, B.; Hoenes, K., Photoinactivation of bacteria by endogenous photosensitizers and exposure to visible light of different wavelengths – a review on existing data. FEMS Microbiol. Lett. **2017**, 364, 270.
100. Rincón, A.G.; Pulgarin, C., Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. Catal. Today **2007**, 124, 204 – 214.
101. Wang, M.; Ateia, M.; Awfa, D.; Yoshimura, C., Regrowth of bacteria after light-based disinfection – what we know and where we go from here. Chemosphere **2021**, 268, 128850.
102. Valero, P.; Giannakis, S.; Mosteo, R.; Ormad, M.P.; Pulgarin, C., Comparative effect of growth media on the monitoring of *E. coli* inactivation and regrowth after solar and photo-Fenton treatment. J. Chem. Eng. **2017**, 313, 109 – 120.
103. Gelover, S.; Gómez, L.A.; Reyes, K.; Leal, M.T., A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. Water Res. **2006**, 40, 3274 – 3280.
104. Porley, V.; Chatzisymeon, E.; Meikap, B.C.; Ghosal, S.; Robertson, N., Field testing of low-cost titania-based photocatalysts for enhanced solar disinfection (SODIS) in rural India. Environ. Sci. **2020**, 6, 809 – 816.
105. Méndez-Hermida, F.; Ares-Mazás, E.; McGuigan, K.G.; Boyle, M.; Sichel, C.; Fernández-Ibáñez, P., Disinfection of drinking water contaminated with *Cryptosporidium parvum* oocysts under natural sunlight and using the photocatalyst TiO₂. J. Photochem. Photobiol. B **2007**, 88, 105 – 111.
106. Shekoohiyan, S.; Rtimi, S.; Moussavi, G.; Giannakis, S.; Pulgarin, C., Enhancing solar disinfection of water in PET bottles by optimized in-situ formation of iron oxide films. From heterogeneous to homogeneous action modes with H₂O₂ vs. O₂ – Part 2: Direct use of (natural) iron oxides. J. Chem. Eng. **2019**, 360, 1051 – 1062.

107. Martínez-García, A.; Nahim-Granados, S.; Berruti, I.; Oller, I.; Polo-López, M.I., Assessment of solar water disinfection enhancement with H₂O₂ and dissolved oxygen on inactivating different waterborne pathogens. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 111145.
108. Gutiérrez-Alfaro, S.; Acevedo, A.; Rodríguez, J.; Carpio, E.A.; Manzano, M.A., Solar photocatalytic water disinfection of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp. and *Clostridium perfringens* using different low-cost devices. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, 91, 2026 – 2037.
109. Pratap Reddy, M.; Venugopal, A.; Subrahmanyam, M., Hydroxyapatite-supported Ag – TiO₂ as *Escherichia coli* disinfection photocatalyst. *Water Res.* **2007**, 41, 379 – 386.
110. Ma, D.; Yin, R.; Liang, Z.; Liang, Q.; Xu, G.; Lian, Q.; Wong, P.K.; He, C.; Xia, D.; Lu, H., Photo-sterilization of groundwater by tellurium and enhancement by micro/nano bubbles. *Water Res.* **2023**, 233, 119781.
111. Cowie, B.E.; Porley, V.; Robertson, N., Solar disinfection (SODIS) provides a much underexploited opportunity for researchers in photocatalytic water treatment (PWT). *ACS Catal.* **2020**, 10, 11779 – 11782.
112. Feynmann, R.; Leighton, R.; Sands M., Feynmana wykłady z fizyki. Tom 2. Elektrodynamika, Fizyka Ośrodków Ciągłych; Wydawnictwo Naukowe PWN **2014**, 3.
113. Jabłońska, J.; Dubrowska, K.; Gliźniewicz, M.; Paszkiewicz, O.; Augustyniak, A.; Grygorcewicz, B.; Konopacki, M.; Markowska-Szczupak, A.; Kordas, M.; Dołęgowska, B., The use of the electromagnetic field in microbial process bioengineering. *Adv. Appl. Microbiol.* **2022**, 121, 27 – 72.
114. Austin, E.; Geisler, A.N.; Nguyen, J.; Kohli, I.; Hamzavi, I.; Lim, H.W.; Jagdeo, J., Visible light. Part I: properties and cutaneous effects of visible light. *J. Am. Acad. Dermatol.* **2021**, 84, 1219 – 1231.
115. <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum> [data dostępu: 16.06.2024].
116. <https://www.uwagaslone.pl/pl/promieniowanie-uv/> [data dostępu 16.06.2024].
117. Han, C.; Kundu, B.K.; Liang, Y.; Sun, Y., Near-infrared light-driven photocatalysis with an emphasis on two-photon excitation: concepts, materials, and applications. *Adv. Mat.* **2024**, 36, 2307759.
118. Miñano, H.L.A.; De Sousa Silva, A.C.; Souto, S.; Costa, E.J.X., Magnetic fields in food processing perspectives, applications and action models. *Processes* **2020**, 8, 814.

119. Waldorff, E.I.; Zhang, N.; Ryaby, J.T., Pulsed electromagnetic field applications: a corporate perspective. *J. Orthop. Translat.* **2017**, *9*, 60 – 68.
120. Huang, P.; Xu, L.; Xie, Y., Biomedical applications of electromagnetic detection: a brief review. *Biosensors* **2021**, *11*, 225.
121. Lin, L.; Jiang, W.; Xu, X.; Xu, P., A critical review of the application of electromagnetic fields for scaling control in water systems: mechanisms, characterization, and operation. *Npj Clean Water* **2020**, *3*, 1 – 19.
122. Ayesha, S.; Abideen, Z.; Haider, G.; Zulfiqar, F.; El-Keblawy, A.; Rasheed, A.; Siddique, K.H.M.; Khan, M.B.; Radicetti, E., Enhancing sustainable plant production and food security: understanding the mechanisms and impacts of electromagnetic fields. *Plant Stress* **2023**, *9*, 100198.
123. Konopacki, M.; Jędrzejczak-Silicka, M.; Szymańska, K.; Mijowska, E.; Rakoczy, R., Effect of rotating magnetic field on ferromagnetic structures used in hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **2021**, *518*, 167418.
124. Konopacka, A.; Rakoczy, R.; Konopacki, M., The effect of rotating magnetic field on bioethanol production by yeast strain modified by ferrimagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *473*, 176 – 183.
125. Gajšek, P.; Ravazzani, P.; Grellier, J.; Samaras, T.; Bakos, J.; Thuróczy, G. , Review of studies concerning electromagnetic field (EMF) exposure assessment in Europe: low frequency fields (50 Hz – 100 Khz). *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2016**, *13*, 875.
126. Ziegelberger, G.; Croft, R.; Feychting, M.; Green, A.C.; Hirata, A.; d’Inzeo, G.; Jokela, K.; Loughran, S.; Marino, C.; Miller, S., Guidelines for limiting exposure to electromagnetic fields (100 Khz to 300 Ghz). *Health Phys.* **2020**, *118*, 483 – 524.
127. Roman, A.; Drabik, M., Oddziaływania pól elektromagnetycznych na środowisko człowieka. *Prace naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Edukacja Techniczna i Informatyczna* **2012**, *T. 7*.
128. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 grudnia 2019 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/docdetails.xsp?id=WDU20190002448> [data dostępu: 20.06.2024].
129. García Díaz, F.J., Basic electric and electromagnetic magnitudes and units. *Encyclopedia of electrical and electronic power engineering.* **2023**, *1*, 513 – 520.
130. Frankel, J.; Wilén, J.; Hansson Mild, K., Assessing exposures to magnetic resonance imaging’s complex mixture of magnetic fields for *in vivo*, *in vitro*,

- and epidemiologic studies of health effects for staff and patients. *Front. Public Health* **2018**, 6, 313433.
131. <https://www.falowniki24.info.pl/artykuly/art-66.html> [data dostępu: 20.06.2024].
 132. Rakoczy, R.; Masiuk, S., Studies of a mixing process induced by a transverse rotating magnetic field. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 2298 – 2308.
 133. Vermeiren, T., Magnetic treatment of liquids for scale and corrosion prevention. *Anti-Corros.* **1958**, 5, 215 – 219.
 134. Kobe, S.; Dražić, G.; Cefalas, A.C.; Sarantopoulou, E.; Stražisar, J., Nucleation and crystallization of CaCO_3 in applied magnetic fields. *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, 5, 243 – 253.
 135. Vermeiren T.; Isi S., Magnetic treatment device for liquids. Patent amerykański US2652925A. Zarejestrowany 16.08.1949 i wydany 22.09.1953.
 136. Alabi, A.; Chiesa, M.; Garlisi, C.; Palmisano, G., Advances in anti-scale magnetic water treatment. *Environ. Sci.* **2015**, 1, 408 – 425.
 137. Nakamura, K.; Okuno, K.; Ano, T.; Shoda, M., Effect of high magnetic field on the growth of *Bacillus subtilis* measured in a newly developed superconducting magnet biosystem. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1997**, 43, 123 – 128.
 138. Dutta, S.K.; Verma, M.; Blackman, C.F., Frequency-dependent alterations in enolase activity in *Escherichia coli* caused by exposure to electric and magnetic fields. *Bioelectromagnetics* **1994**, 15, 377 – 383.
 139. Romanova, Y.N.; Maryutina, T.; Musina, N.S.; Yurtov, E. V.; Spivakov, B.Y., Demulsification of water-in-oil emulsions by exposure to magnetic field. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, 179, 600 – 605.
 140. Bidin, N.; Azni, S.R.; Islam, S.; Abdullah, M.; Ahmad, M.F.S.; Krishnan, G.; Johari, A.R.; Bakar, M.A.A.; Sahidan, N.S.; Musa, N.F., The effect of magnetic and optic field in water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 16325 – 16332.
 141. Mascolo, M.C., Effect of magnetic field on calcium carbonate precipitated in natural waters with prevalent temporary hardness. *J. Water Process Eng.* **2021**, 41, 102087.
 142. Gamayunov, N., Coagulation of suspensions after magnetic treatment. *J. Appl. Chem.* **1983**, 56, 975 – 982.
 143. Mateus-Vargas, R.H.; Kemper, N.; Volkmann, N.; Kietzmann, M.; Meissner, J.; Schulz, J., Low-frequency electromagnetic fields as an alternative to sanitize water of drinking systems in poultry production? *Plos One* **2019**, 14.

144. Liu, X.; Pollner, B.; Paulitsch-Fuchs, A.H.; Fuchs, E.C.; Dyer, N.P.; Loiskandl, W.; Lass-Flörl, C., Investigation of the effect of sustainable magnetic treatment on the microbiological communities in drinking water. *Environ. Res.* **2022**, 213, 113638.
145. Chibowski, E.; Szcześ, A., Magnetic water treatment-a review of the latest approaches. *Chemosphere* **2018**, 203, 54 – 67.
146. Ambashta, R.D.; Sillanpää, M., Water purification using magnetic assistance: a review. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180, 38 – 49.
147. Dan, L.; Trofimova, L., An analysis of the prospects of the use of magnetic water treatment in foundry engineering. *JCME* **2023**, 7, 22 – 26.
148. Nathanail, A.V.; Gibson, B.; Han, L.; Peltonen, K.; Ollilainen, V.; Jestoi, M.; Laitila, A., The lager yeast *Saccharomyces pastorianus* removes and transforms *Fusarium trichothecene* mycotoxins during fermentation of brewer's wort. *Food Chem.* **2016**, 203, 448 – 455.
149. Yeung, A.T.; Gu, Y.Y., A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 195, 11 – 29.
150. Beretta, G.; Mastorgio, A.F.; Pedrali, L.; Saponaro, S.; Sezenna, E., The effects of electric, magnetic and electromagnetic fields on microorganisms in the perspective of bioremediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2019**, 18, 29 – 75.
151. Sincak, M.; Luptakova, A.; Matusikova, I.; Jandacka, P.; Sedlakova-Kadukova, J., Application of a magnetic field to enhance the environmental sustainability and efficiency of microbial and plant biotechnological processes. *Sustainability* **2023**, 15, 14459.
152. Zaidi, N.S.; Sohaili, J.; Muda, K.; Sillanpää, M., Magnetic field application and its potential in water and wastewater treatment systems. *Sep. Purif. Rev.* **2014**, 43, 206 – 240.
153. Lu, L.L.; Li, D.W.; Wei, X.D.; Liao, C.J.; Jiang, J.L.; Su, L., The effects of static magnetic field in leaching cadmium and arsenic by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Appl.Mech. Mat.* **2014**, 675 – 677, 90 – 93.
154. Luo, J.; He, W.; Yang, D.; Wu, J.; Sophie. Gu, X.W., Magnetic field enhance decontamination efficiency of *Noccaea caerulea* and reduce leaching of non-hyperaccumulated metals. *J. Hazard. Mater.* **2019**, 368, 141 – 148.
155. Rakoczy, R.; Konopacki, M.; Kordas, M.; Grygorcewicz, B. , Two-stage bacteriophage production process supported by the electromagnetic field. *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. Proces.* **2022**, 43, 491 – 506.

156. Fijałkowski, K.; Zywicka, A.; Drozd, R.; Niemczyk, A.; Junka, A.F.; Peitler, D.; Kordas, M.; Konopacki, M.; Szymczyk, P.; El-Fray, M., Modification of bacterial cellulose through exposure to the rotating magnetic field. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 133, 52 – 60.
157. Fijałkowski, K.; Żywicka, A.; Drozd, R.; Junka, A.F.; Peitler, D.; Kordas, M.; Konopacki, M.; Szymczyk, P.; Rakoczy, R., Increased water content in bacterial cellulose synthesized under rotating magnetic fields. *Electromagn. Biol. Med.* **2017**, 36, 192 – 201.
158. Jabłońska, J.; Dubrowska, K.; Augustyniak, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Application of magnetically assisted reactors for modulation of growth and pyocyanin production by *Pseudomonas aeruginosa*. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2022**, 10, 795871.
159. Rekena, A.; Didrihsone, E.; Vegere, K., The role of magnetic field in the biopharmaceutical production: current perspectives. *Biotechnol. Rep.* **2019**, 22.
160. Saiyed, Z.M.; Telang, S.D.; Ramchand, C.N., Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine. *Biomagn Res Technol.* **2003**, 1, 1 – 8.
161. Junka, A.F.; Rakoczy, R.; Szymczyk, P.; Bartoszewicz, M.; Sedghizadeh, P.P.; Fijałkowski, K., Application of rotating magnetic fields increase the activity of antimicrobials against wound biofilm pathogens. *Sci. Rep.* **2018**, 8.
162. Gualdi, G.; Costantini, E.; Reale, M.; Amerio, P., Wound repair and extremely low frequency-electromagnetic field: insight from in vitro study and potential clinical application. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 5037.
163. Ciecholewska-Juśko, D.; Żywicka, A.; Junka, A.; Woroszyło, M.; Wardach, M.; Chodaczek, G.; Szymczyk-Ziółkowska, P.; Migdał, P.; Fijałkowski, K. , The effects of rotating magnetic field and antiseptic on in vitro pathogenic biofilm and its milieu. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 1 – 19.
164. Chansoria, P.; Liu, H.; Christiansen, M.G.; Schürle-Finke, S.; Zenobi-Wong, M., Untethered: using remote magnetic fields for regenerative medicine. *Trends Biotechnol.* **2023**, 41, 615 – 631.
165. Sun, J.; Tong, Y.; Jia, Y.; Jia, X.; Wang, H.; Chen, Y.; Wu, J.; Jin, W.; Ma, Z.; Cao, K., Effects of extremely low frequency electromagnetic fields on the tumor cell inhibition and the possible mechanism. *Sci. Rep.* **2023**, 1 – 12.
166. Markowska-Szczupak, A.; Wesołowska, A.; Borowski, T.; Sołoducha, D.; Paszkiewicz, O.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Effect of pine essential oil and rotating magnetic field on antimicrobial performance. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 1 – 9.

167. Broekman, S.; Pohlmann, O.; Beardwood, E.S.; De Meulenaer, E.C., Ultrasonic treatment for microbiological control of water systems. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17, 1041 – 1048.
168. Yadollahpour, A.; Jalilifar, M.; Rashidi, S., Antimicrobial effects of electromagnetic fields: a review of current techniques and mechanisms of action. *J. Pure. Appl. Microbiol.* **2014**, 8, 5, 4031 – 4043.
169. Cellini, L.; Grande, R.; Di Campli, E.; Di Bartolomeo, S.; Di Giulio, M.; Robuffo, I.; Trubiani, O.; Mariggiò, M.A., Bacterial response to the exposure of 50 Hz electromagnetic fields. *Bioelectromagnetics* **2008**, 29, 302 – 311.
170. Saraeva, I.; Zayarny, D.; Tolordava, E.; Nastulyavichus, A.; Khmelnitsky, R.; Khmelenin, D.; Shelygina, S.; Kudryashov, S., Locally enhanced electric field treatment of *E. coli*: TEM, FT-IR and Raman spectrometry study. *Chemosensors* **2023**, 11, 361.
171. Bayir, E.; Bilgi, E.; Sendemir-Ürkmez, A.; Hameş-Kocabaş, E.E., The effects of different intensities, frequencies and exposure times of extremely low-frequency electromagnetic fields on the growth of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* O157:H7. *Electromagn. Biol. Med.* **2015**, 34, 14 – 18.
172. Masood, S.; Saleem, I.; Smith, D.; Chu, W.K., Growth pattern of magnetic field-treated bacteria. *Curr. Microbiol.* **2020**, 77, 194 – 203.
173. Zheng, B.; Li, K.; Liu, H.; Gu, T., Effects of magnetic fields on microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 48 – 54.
174. Aoyama, N.; Kanematsu, H.; Barry, D.M.; Miura, H.; Ogawa, A.; Kogo, T.; Kawai, R.; Hagio, T.; Hirai, N.; Kato, T., AC electromagnetic field controls the biofilms on the glass surface by *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermidis* inhibition effect. *Materials* **2023**, 16, 7051.
175. Shi, J.; Jiang, C.; Yang, Y., Effective removal of antibiotic resistance genes by high-frequency electromagnetic field combined with chlorine disinfection. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* **2023**, 5, 213 – 219.
176. Aldahoun, M.A.; Jaafar, M.S.; Al-Akhras, M.A.H.; Bououdina, M., Enhanced nanocurcumin toxicity against (PC3) tumor and microbial by using magnetic field *in vitro*. *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.* **2017**, 45, 843 – 853.
177. Nagy, N., The effect of low inductivity static magnetic field on some plant pathogen fungi. *J. Cent. Eur. Agric* **2005**, 6, 167 – 172.

178. Anaya, M.; Gámez-Espinosa, E.; Borrego, S.; Barbará, E., Magnetotropism: a tropic response of *Candida guillemondii* by the effect of the oscillating magnetic field of extremely low frequency. *Air Qual. Atmos. Health* **2023**, 16, 2367 – 2376.
179. Gorczyca, A.; Janas, P.; Kasprowicz, M.J., Impact of the pulsed high magnetic field on *Fusarium culmorum* (W.G. Smith) Sacc. *Ecol. Chem. Eng. A* **2011**, 18, 1477 – 1483.
180. Eng, M.J.A.; Abdelhameed, A.E., Growth rate inhibition of some spoilage fungi of food by magnetic field. *Misr J. Agric. Eng.* **2014**, 31, 299 – 308.
181. Novickij, V.; Grainys, A.; Novickij, J.; Markovskaja, S., Irreversible magnetoporation of microorganisms in high pulsed magnetic fields. *IET Nanobiotechnol.* **2014**, 8, 157 – 162.
182. Xiao, Y.; Zhao, L.; Peng, R., Effects of electromagnetic waves on pathogenic viruses and relevant mechanisms: a review. *Virol J.* **2022**, 19, 1 – 7.
183. Potenza, L.; Ubaldi, L.; De Sanctis, R.; De Bellis, R.; Cucchiaroni, L.; Dachà, M., Effects of a static magnetic field on cell growth and gene expression in *Escherichia coli*. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen* **2004**, 561, 53 – 62.
184. Ishizaki, Y.; Horiuchi, S.I.; Okuno, K.; Ano, T.; Shoda, M. , Twelve hours exposure to inhomogeneous high magnetic field after logarithmic growth phase is sufficient for drastic suppression of *Escherichia coli* death. *Bioelectrochemistry* **2001**, 54, 101 – 105.
185. Kielbasa, P.; Drózd, T.; Miernik, A., Influence of alternating electromagnetic field on somatic reactions of pathogens. *J. Phys. Conf. Ser.* **2022**, 2408, 012005.
186. Jabłońska, J.; Augustyniak, A.; Kordas, M.; Dubrowska, K.; Sołoducha, D.; Borowski, T.; Konopacki, M.; Grygorcewicz, B.; Roszak, M.; Dołęgowska, B. , Evaluation of ferrofluid-coated rotating magnetic field-assisted bioreactor for biomass production. *J. Chem. Eng.* **2022**, 431, 133913.
187. Da Motta, M.A.; Ferreira Muniz, J.B.; Schuler, A.; Da Motta, M., Static magnetic fields enhancement of *Saccharomyces cerevisiae* ethanolic fermentation. *Biotechnol. Prog.* **2004**, 20, 393 – 396.
188. De Andrade, C.M.; Cogo, A.J.D.; Perez, V.H.; Dos Santos, N.F.; Okorokova-Façanha, A.L.; Justo, O.R.; Façanha, A.R., Increases of bioethanol productivity by *S. cerevisiae* in unconventional bioreactor under ELF-magnetic field: new advances in the biophysical mechanism elucidation on yeasts. *Renew. Energy* **2021**, 169, 836 – 842.
189. Al-Hawash, A.B.; Li, S.; Zhang, X.; Zhang, X.; Ma, F., Productivity of Γ -linoleic acid by oleaginous fungus *Cunninghamella echinulata* using a pulsed high magnetic field. *Food Biosci.* **2018**, 21, 1 – 7.

190. Zhang, J.; Zeng, D.; Xu, C.; Gao, M., Effect of low-frequency magnetic field on formation of pigments of *Monascus purpureus*. Eur. Food Res. Technol. **2015**, 240, 577 – 582.
191. Konopacki, M.; Rakoczy, R., The analysis of rotating magnetic field as a trigger of Gram-positive and Gram-negative bacteria growth. Biochem. Eng. J. **2019**, 141, 259 – 267.
192. Brkovic, S.; Postic, S.; Ilic, D., Influence of the magnetic field on microorganisms in the oral cavity. J. Appl. Oral Sci. **2015**, 23, 179 – 186.
193. Petrini, M.; Di Lodovico, S.; Iezzi, G.; Cipollina, A.; Piattelli, A.; Cellini, L.; D’Ercole, S., Effects of complex electromagnetic fields on *Candida albicans* adhesion and proliferation on polyacrylic resin. Appl. Sci. **2021**, 11, 6786.
194. Ruiz-Gómez, M.J.; Prieto-Barcia, M.I.; Ristori-Bogajo, E.; Martínez-Morillo, M., Static and 50 Hz magnetic fields of 0.35 and 2.45 mT have no effect on the growth of *Saccharomyces cerevisiae*. Bioelectrochemistry **2004**, 64, 151 – 155.
195. Ruiz-Gómez, M.J.; Ristori-Bogajo, E.; Prieto-Barcia, M.I.; Martínez-Morillo, M., No evidence of cellular alterations by millitesla-level static and 50 Hz magnetic fields on *S. cerevisiae*. Electromagn. Biol. Med. **2010**, 29, 154 – 164.
196. Molinari, R., Photoreactor. Encyclopedia of membranes **2015**, 1 – 2.
197. Benner, P.; Meier, L.; Pfeffer, A.; Krüger, K.; Oropeza Vargas, J.E.; Weuster-Botz, D., Lab-scale photobioreactor systems: principles, applications, and scalability. Bioprocess Biosyst. Eng. **2022**, 45, 791 – 813.
198. Brożek, P.; Janus, M.; Morawski, A.W.; Mozia, S., Reaktory fotokatalityczne do oczyszczania wody i ścieków. Przem. Chem. **2013**, T. 92, Nr 10, 1929 – 1936.
199. Mozia, S.; Tomaszewska, M.; Morawski, A.W., Photodegradation of azo dye acid red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed. Dyes Pigm. **2007**, 75, 60 – 66.
200. Lim, L.L.P.; Lynch, R.J.; In, S.I., Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures. Appl. Catal. A Gen. **2009**, 365, 214 – 221.
201. <https://www.wigo.pl/artykuly/zastosowanie-lamp-uv-w-technologii-oczyszczania-wody> [data dostępu: 07.07.2024].
202. Bertagna Silva, D.; Buttiglieri, G.; Babić, T.; Ćurković, L.; Babić, S., Impact of UV-LED photoreactor design on the degradation of contaminants of emerging concern. Process Saf. Environ. Prot. **2021**, 153, 94 – 106.

203. Garnuszek, M.; Szczepanik, B., Budowa i zastosowanie laboratoryjnych reaktorów fotochemicznych. *Apar. Badaw. Dydakt.* **2011**, 16, 19 – 28.
204. Rani, C.N.; Karthikeyan, S.; Prince Arockia Doss, S., Photocatalytic ultrafiltration membrane reactors in water and wastewater treatment - a review. *Chem. Eng. Process.* **2021**, 165, 108445.
205. Mozia, S., Photocatalytic membrane reactors (PMRS) in water and wastewater treatment. A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 73, 71 – 91.
206. Romay, M.; Diban, N.; Rivero, M.J.; Urtiaga, A.; Ortiz, I., Critical issues and guidelines to improve the performance of photocatalytic polymeric membranes. *Catalysts* **2020**, 10, 570.
207. Zheng, X.; Shen, Z. Peng; Cheng, C.; Shi, L.; Cheng, R.; Yuan, D. H., Photocatalytic disinfection performance in virus and virus/bacteria system by Cu-TiO₂ nanofibers under visible light. *Environ. Pollut.* **2018**, 237, 452 – 459.
208. Li, X.L.; Yao, K.L.; Liu, H.R.; Liu, Z.L., The investigation of capture behaviors of different shape magnetic sources in the high-gradient magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 311, 481 – 488.
209. Busch, K.W.; Busch, M.A.; Parker, D.H.; Darling, R.E.; Mcatee, J.L., Studies of a water treatment device that uses magnetic fields. *Corrosion* **1986**, 42, 211 – 221.
210. Madsen, H.E.L., Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water. *J. Cryst. Growth* **2004**, 267, 251 – 255.
211. Alimi, F.; Tlili, M.M.; Amor, M. Ben; Maurin, G.; Gabrielli, C., Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: influence of the pipe material. *Chem. Eng. Process.* **2009**, 48, 1327 – 1332.
212. Cho, Y.I.; Lane, J.; Kim, W., Pulsed-power treatment for physical water treatment. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **2005**, 32, 861 – 871.
213. Gilart, F.; Deas, D.; Ferrer, D.; López, P.; Ribeaux, G.; Castillo, J., High flow capacity devices for anti-scale magnetic treatment of water. *Chem. Eng. Process.* **2013**, 70, 211 – 216.
214. Piyadasa, C.; Ridgway, H.F.; Yeager, T.R.; Stewart, M.B.; Pelekani, C.; Gray, S.R.; Orbell, J.D., The application of electromagnetic fields to the control of the scaling and biofouling of reverse osmosis membranes - a review. *Desalination* **2017**, 418, 19 – 34.

215. Hurum, D.C.; Agrios, A.G.; Gray, K.A.; Rajh, T.; Thurnauer, M.C., Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4545 – 4549.
216. Rejek, M.; Grzechulska-Damszel, J.; Schmidt, B., Synthesis, characterization, and evaluation of Degussa P25/chitosan composites for the photocatalytic removal of sertraline and acid red 18 from water. *J. Polym. Environ.* **2021**, 29, 3660 – 3667.
217. Tobaldi, D.M.; Seabra, M.P.; Otero-Irurueta, G.; De Miguel, Y.R.; Ball, R.J.; Singh, M.K.; Pullar, R.C.; Labrincha, J.A., Quantitative XRD characterisation and gas-phase photocatalytic activity testing for visible-light (indoor applications) of KronoCLEAN 7000®. *RSC Adv.* **2015**, 5, 102911 – 102918.
218. Selishchev, D.S.; Filippov, T.N.; Lyulyukin, M.N.; Kozlov, D. V., Uranyl-modified TiO₂ for complete photocatalytic oxidation of volatile organic compounds under UV and visible light. *J. Chem. Eng.* **2019**, 370, 1440 – 1449.
219. Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; Li, D.; Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, 216, 179 – 182.
220. https://www.silica-specialist.com/en/product/pr_52000356 [data dostępu: 21.07.2024].
221. <https://www.knowde.com/stores/kronos-worldwide-inc/products/kronoclean-7000> [data dostępu: 21.07.2024].
222. <https://www.sigmaaldrich.com/pl/pl/product/aldrich/637254> [data dostępu: 21.07.2024].
223. Coleman, H.M.; Marquis, C.P.; Scott, J.A.; Chin, S.S.; Amal, R., Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *J. Chem. Eng.* **2005**, 113, 55 – 63, doi:10.1016/J.CEJ.2005.07.015.
224. Armelao, L.; Barreca, D.; Bottaro, G.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Maragno, C.; Tondello, E.; Štangar, U.L.; Bergant, M.; Mahne, D., Photocatalytic and antibacterial activity of TiO₂ and Au/TiO₂ nanosystems. *Nanotechnology* **2007**, 18, 375709.
225. Xu, J.; Yu, C.; Wang, S.; Xiong, L.; Geng, F.; Lv, J.; Zhao, L.; Wang, Y., Quantitative generation of ROS and their effective photocatalytic antibacterial activity of high-intensity universal P25 network films: the role of ROS. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 110915.

226. Podporska-Carroll, J.; Panaitescu, E.; Quilty, B.; Wang, L.; Menon, L.; Pillai, S.C., Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes. *Appl. Catal. B* **2015**, 176 – 177, 70 – 75.
227. Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak A., Badania antybakteryjnych właściwości komercyjnych fotokatalizatorów TiO₂. *Przem. Chem.* **2019**, 1, 162 – 166.
228. Wang, K.; Wei, Z.; Ohtani, B.; Kowalska, E., Interparticle electron transfer in methanol dehydrogenation on platinum-loaded titania particles prepared from P25. *Catal. Today* **2018**, 303, 327 – 333.
229. Paszkiewicz, O.; Wang, K.; Rakoczy, R.; Kordas, M.; Leniec, G.; Kowalska, E.; Markowska-Szczupak, A., Antimicrobial properties of pristine and Pt-modified titania P25 in rotating magnetic field conditions. *Chem. Eng. Process.* **2022**, 178.
230. Kowalska, E.; Yoshiiri, K.; Wei, Z.; Zheng, S.; Kastl, E.; Remita, H.; Ohtani, B.; Rau, S., Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds. *Appl. Catal. B* **2015**, 178, 133 – 143.
231. Wang, K.; Bielan, Z.; Endo-Kimura, M.; Janczarek, M.; Zhang, D.; Kowalski, D.; Zielińska-Jurek, A.; Markowska-Szczupak, A.; Ohtani, B.; Kowalska, E., On the mechanism of photocatalytic reactions on Cu_xO@TiO₂ core- shell photocatalysts. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2021**, 9, 10135 – 10145.
232. <https://www.atcc.org/products/25922> [data dostępu: 09.02.2024].
233. <https://www.atcc.org/products/49461> [data dostępu: 09.02.2024].
234. Escherich, T., Die Darmbakterien des Neugeborenen und Säuglings. *Fortschr. Med.* **1885**, 547 – 554.
235. Kaper, J.B.; Nataro, J.P.; Mobley, H.L.T., Pathogenic *Escherichia coli*. *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, 2, 123 – 140.
236. Nowicki, S.; Delaurent, Z.R.; De Villiers, E.P.; Githinji, G.; Charles, K.J., The utility of *Escherichia coli* as a contamination indicator for rural drinking water: evidence from whole genome sequencing. *Plos One* **2021**, 16.
237. Taj, M.; Samreen, Z.; Ling, J.; Taj, I.; Hassani, T.M.; Wei, Y., *Escherichia coli* as a model organism. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **2014**, 3,2, 1-8.
238. Poolman, J.T.; Geurtsen, J.; Weerdenburg, E., *Escherichia coli*. *International Encyclopedia of Public Health (Third Edition)*, Academic Press, **2025**, 345-357.

239. Martínez-Santos, V.I.; Torres-Añorve, D.A.; Echániz-Aviles, G.; Parra-Rojas, I.; Ramírez-Peralta, A.; Castro-Alarcón, N., Characterization of *Staphylococcus epidermidis* clinical isolates from hospitalized patients with bloodstream infection obtained in two time periods. *PEERJ* **2022**, 10.
240. Otto, M., *Staphylococcus epidermidis* – the “accidental” pathogen. *Nat. Rev. Microbiol.* **2009**, 7, 555.
241. Lagièrre, J.; Labarthe, S.; Dubourg, K.; Bauduer, F., Influence of hydrotherapy pool water recirculation regime on *Staphylococcus* species concentration at subsurface: preliminary experimental data from a pilot. *Environ. Int.* **2020**, 136, 105382.
242. Okoruwa, A.I.; Isibor, C.N.; Ukpene, A.O., Bacterial associated with swimming pool water in Benin city, Nigeria. *AJHSE* **2023**, 4, 1 – 9.
243. Charoenga, N.; Fujioka, R.S., Association of Staphylococcal skin infections and swimming. *Water Sci. Technol.* **1995**, 31, 11 – 17.
244. Khamesi, F.; Ehrampoush, M.H.; Dad, V.; Jambarsang, S.; Ghaneian, M.T., Prevalence of MRSA as an infectious agent in sanitary swimming pools and jacuzzis. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **2022**, 20, 139 – 146.
245. Morka, A.; Jackowska, B., Numeryczna analiza optymalizacji na przykładzie uderzenia cylindra w nieodkształcalną przeszkodę. *Biuletyn Wat* **2010**, LIX, 3.
246. Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Wspomagany magnetycznie reaktor. Patent polski PL244338, zarejestrowany 13.07.2021 i wydany 18.07.2023.
247. Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Przepływowy reaktor elektromagnetyczny. Patent polski PL243774, zarejestrowany 13.07.2021 i wydany 25.10.2023.
248. Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Wspomagany magnetycznie reaktor. Patent polski PL244339, zarejestrowany 13.07.2021 i wydany 25.10.2023.
249. Ishibashi, K.I.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2, 207 – 210.
250. Nandi, A.; Yan, L.J.; Jana, C.K.; Das, N., Role of catalase in oxidative stress- and age-associated degenerative diseases. *Oxid. Med. Cell Longev.* **2019**, 9613090.
251. Hadwan, M.H.; Abed, H.N., Data supporting the spectrophotometric method for the estimation of catalase activity. *Data Brief* **2016**, 6, 194 – 199.

252. Matsumoto, A.; Terashima, I.; Uesono, Y., A rapid and simple spectroscopic method for the determination of yeast cell viability using methylene blue. *Yeast* **2022**, 39, 607 – 616.
253. Olszewska M.; Łaniewska-Trokenheim Ł., Badania stanu „niehodowalności” komórek bakterii fermentacji mlekowej w niesprzyjających warunkach rozwoju. *Med. Weter* **2011**, 67, 2, 105-109.
254. <https://www.saidaglass.com/pl/news/what-is-borosilicate-glass-and-its-characteristics/?srsltid=afmboooqqccdd3-jijktvp9voamol50e8j8ceax-0y1-xgszyb-iug0e> [data dostępu: 23.02.2025].
255. <https://help.autodesk.com/view/arendering/plk/?guid=guid-50a91891-ec13-4a50-9d9f-95e532904fc7> [data dostępu: 23.02.2025].
256. Paszkiewicz, O.; Wang, K.; Kordas, M.; Rakoczy, R.; Kowalska, E.; Markowska-Szczupak, A., A new magnetic-hybrid photoreactor for photocatalytic water disinfection. *Chem. Process Eng.-N. F.* **2023**, 44.
257. Sari Y.; Lobo Gareso P.; Armynah B.; Tahir D., A review of TiO₂ photocatalyst for organic degradation and sustainable hydrogen energy production. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2024**, 55, 984 –996.
258. Hassaan, M.A., El-Nemr, M.A., Elkatory, M.R., principles of photocatalysts and their different applications: a review. *Top Curr. Chem.* **2023**, 381, 31.
259. Chakravorty A.; Roy S., A review of photocatalysis, basic principles, processes and materials. *SCENV* **2024**, 8.
260. Yamaguchi, M., Tanimoto, Y., *Magneto-Science*. Springer Series in Materials Science, Berlin Heidelberg **2006**, 89.
261. Polska Norma PN-EN 60529:2003 Stopnie ochrony zapewnianej przez obudowy (Kod IP).
262. <https://elektronikab2b.pl/technika/56643-podstawy-technologii-led-uv> [data dostępu: 06.03.2025].
263. Johnson, B.D., High-power short-wave LED purifies air. *Photon. Spectra* **2003**, 37, 1.
264. Mir, S.; Vaishampayan, A.; Dhawan, N., A review on recycling of end-of-life Light-emitting diodes for metal recovery. *JOM* **2022**, 74, 599 – 611.
265. Wan-Kuen J.; Tayade J.R., New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 6, 2073 – 2084.

266. Leung, Y.H.; Xu, X.; Ma, A.P.Y.; Liu, F.; Ng, A.M.C.; Shen, Z.; Gethings, L.A.; Guo, M.Y.; Djurišić, A.B.; Lee, P.K.H., Toxicity of ZnO and TiO₂ to *Escherichia coli* cells. Sci. Rep. **2016**, 6.
267. Rincón, A.G.; Pulgarin, C., Photocatalytical Inactivation of *E. coli*: effect of (continuous – intermittent) light intensity and of (suspended – fixed) TiO₂ concentration. Appl. Catal. B **2003**, 44, 263 – 284.
268. Maness P.; Smolinski S.; Blake D.M.; Huang Z; Wolfrum E.J.; Jacoby W.A., Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. Appl. Environ. Microbiol. **1999**, 65, 4094 – 4098.
269. Benabbou A.K., Derriche Z., Felix C., Lejeune P., Guillard C., Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. Appl. Catal. B: Environ. **2007**, 76, 3, 257 – 263.
270. Ouyang, K.; Dai, K.; Walker, S.L.; Huang, Q.; Yin, X.; Cai, P., efficient photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* O157:H7 using C70-TiO₂ hybrid under visible light irradiation. Sci. Rep. **2016**, 6, 1, 1 – 8.
271. Li, D.; Xiong, K.; Yang, Z.; Liu, C.; Feng, X.; Lu, X., Process intensification of heterogeneous photocatalysis with static mixer: enhanced mass transfer of reactive species. Catal. Today **2011**, 175, 322 – 327.
272. Munaz A.; Kamble H.; Shiddikyand Nam-Trung Nguyen M.J.A., Magnetofluidic micromixer based on a complex rotating magnetic field. RSC Adv. **2017**, 7, 52465 – 52474.
273. Nouri D.; Zabihi-Hesari A.; Passandideh-Fard M., Rapid mixing in micromixers using magnetic field. Sens. Actuators A: Phys. **2017**, 255, 79 – 86.
274. Rakoczy R.; Kordas M.; Markowska-Szczupak A.; Konopacki M.; Augustyniak A.; Jabłońska J., Studies of a mixing process induced by a rotating magnetic field with the application of magnetic particles. Chem. Process Eng. – Inz. Chem. Proces. **2021**, 42, 2, 157 – 72.
275. Wang K.; Wei Z.; Colbeau-Justin C.; Nitta A., Kowalska E., P25 and its components - electronic properties and photocatalytic activities. Surf. Interfaces. **2022** 31, 102057.
276. Cheng, T. C.; Yao, K. S.; Yeh, N.; Chang, C. I.; Hsu, H. C.; Gonzalez, F.; Chang, C.Y., Bactericidal effect of blue LED light irradiated TiO₂/Fe₃O₄ particles on fish pathogen in seawater. Thin Solid Films **2011**, 519, 5002

277. Wakasa M.; Suda S.; Hayashi H.; Ishii N.; Okano M., Magnetic field effect on the photocatalytic reaction with ultrafine TiO₂ particles. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11882 – 11885.
278. Kiwi J., Magnetic field effects on photosensitized electron transfer reactions in the presence of titanium dioxide- and cadmium sulfide-loaded particles. *J. Phys. Chem. A* **1983**, 87, 227.
279. Khraisheh, M.; Wu, L.; Al-Muhtaseb, A.H.; Al-Ghouti, M.A., Photocatalytic Disinfection of *Escherichia coli* using TiO₂ P25 and Cu-Doped TiO₂. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 28, 369 – 376.
280. Rahmawati, F.; Kusumaningsih, T.; Hapsari, A.; Hastuti, A., Ag and Cu loaded on TiO₂/Graphite as a catalyst for *Escherichia coli* – contaminated water disinfection. *Chem. Pap.* **2010**, 64, 557 – 565.
281. Zhu K.; Liu J.; Zhao M.; Fu L.; Du Z.; Meng F.; Gu L.; Liu P.; Liu Y.; Zhang C.; Zhang X.; Li J., An intrusion and environmental effects of man-made silver nanoparticles in cold seeps. *Sci. Total Environ.* **2024**, 912, 168890.
282. Nodehi R. N.; Sheikhi R.; Gholami M., Application of response surface methodology in the photocatalytic removal of pollutants – a systematic review: characteristics, common mistakes, and qualitative evaluation of articles. *Results Chem.* **2024** 8, 101584.
283. El Mouchtari E. M.; Claeys-Bruno M.; Rafqah S.; Manzon D.; Anane H.; Lebarillier S.; Wong-Wah-Chung P., Optimisation of a photocatalytic water treatment using response surface methodology and quality by design approach. *J. Environ. Anal. Chem.* **2022**, 103, 20, 9466 – 9482.
284. Khataee A.; Kasiri M.; Alidokht L., Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts. *Environ. Technol.* **2011** 32, 15, 1669-1684
285. Endo-Kimura M.; Kowalska E., Plasmonic photocatalysts for microbiological applications. *Catalysts* **2020**, 10, 824.
286. Liu, B.; Li, J.; Wu, Y.; Han, X.; Liu, S.; Zhang, J.; Shi, H., Plasmonic Ag supported on Ni-doped TiO₂ nanospheres for rapid microbial inactivation under visible light. *J. Alloys Compd.* **2021**, 882, 160717.
287. Choi, Y.; Kang, T.; Lee, L.P., Plasmon resonance energy transfer (PRET)-based molecular imaging of cytochrome c in living cells. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1, 85-90.

288. Chen, X.; Zhu, H.Y.; Zhao, J.C.; Zheng, Z.F.; Gao, X.P., Visible-light-driven oxidation of organic contaminants in air with gold nanoparticle catalysts on oxide supports. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 29, 5353-6.
289. Vincent, M.; Duval, R.E.; Hartemann P.; Engels-Deutsch M., Contact killing and antimicrobial properties of copper. *J. Appl. Microbiol.* **2017**, 124, 1032-1046
290. Mathews, S.; Kumar, R.; Solioz, M., Copper reduction and contact killing of bacteria by iron surfaces. *Appl. Environ. Microbiol.* **2015**, 81, 6399 – 6403.
291. Yuan Wang, Y.; Wang S.; Wu, Y.; Wang, Z.; Zhang, H.; Cao, Z.; He, J.; Li, W.; Yang, Z.; Zheng, L.; Feng, D.; Pan, P.; Bi, J.; Li, H.; Zhao, J.; Zhang, K., A α -Fe₂O₃/rGO magnetic photocatalyst: Enhanced photocatalytic performance regulated by magnetic field. *J. Alloys Compd.* **2021**, 851, 156733.
292. Macomber, L.; Imlay, J.A., The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 8344 – 8349.
293. Zhou, T.; Su, X.; Ou, Y.; Min, R.; Zhang, G.; Zhang, M., Mechanisms and recent advances in external magnetic field assisted photocatalysis: A mini review. *Mater. Today Commun.* **2025**, 44, 111969.
294. Liu, S.; Zhang, X.X., Small colony variants are more susceptible to copper-mediated contact killing for *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *J. Med. Microbiol.* **2016**, 65, 1143 – 1151.
295. Yuan, F.; Yin, S.; Xu, Y.; Xiang, L.; Wang, H.; Li, Z.; Fan, K.; Pan, G., The richness and diversity of catalases in bacteria. *Front Microbiol.* **2021**, 19, 12, 645477.
296. Gao, M.; Ng, T. W.; An, T.; Li, G.; Yip, H.Y.; Zhao, H.; Wong, P.K., The role of catalase and H₂O₂ in photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Genetic and biochemical approaches. *Cat. Today* **2016**, 266, 205 – 211.
297. Bono, N.; Ponti, F.; Punta, C.; Candiani, G., Effect of UV Irradiation and TiO₂-photocatalysis on airborne bacteria and viruses: an overview. *Materials (Basel)*. **2021** 14, 5, 1075. Al-Mayyahi, R.B.; Park, S-G.; Jadhav, D.A.; Hussien, M.; Mohamed, H.O.; Castaño, P.; Al-Qaradawi, S.Y.; Chae, K.-Y., Unraveling the influence of magnetic field on microbial and electrogenic activities in bioelectrochemical systems: A comprehensive review, *Fuel*, 2023, 331, 2, 125889.
298. Basak, S., The potential of pulsed magnetic field to achieve microbial inactivation and enzymatic stability in foods: A concise critical review. *Future Foods* **2023**, 7, 100230.

299. Lin, L.; Wang, X.; He, R.; Cui, H., Action mechanism of pulsed magnetic field against *E. coli* O157:H7 and its application in vegetable juice, *Food Control*, **2019**, 95, 150–156.
300. Markowska-Szczupak, A.; Paszkiewicz, O.; Wesołowska, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Optimization of antimicrobial properties of essential oils under rotating magnetic field. *Chem. Eng. Process. – Process Intens.* **2024**, 1, 205.
301. Carré, G.; Benhamida, D.; Peluso, J.; Muller, C.D.; Lett, M.-C.; Gies, J.-P., Keller, V.; Keller, N., Andre, P., On the use of capillary cytometry for assessing the bactericidal effect of TiO₂. Identification and involvement of reactive oxygen species. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, 12, 610–620.
302. Goñi-Ciauriz, L.; Rosas-Val, P.; Gamazo, C.; Vélaz, I., Photocatalytic and antibacterial performance of β -Cyclodextrin-TiO₂ nanoparticles loading sorbic and benzoic acids. *Colloid Interface Sci. Commun.* **2023**, 57, 100747.
303. Kwolek-Mirek, M.; Zadrag-Tecza, R., Comparison of methods used for assessing the viability and vitality of yeast cells, *FEMS Yeast Research*, **2014**, 14, 1068–1079.
304. Pazos-Rojas, L.A.; Cuellar-Sánchez, A.; Romero-Cerón, A.L.; Rivera-Urbalejo, A.; Van Dillewijn, P.; Luna-Vital, D.A.; Muñoz-Rojas, J.; Morales-García, Y.E.; Bustillos-Cristales, M.D.R., The viable but non-culturable (VBNC) state, a poorly explored aspect of beneficial bacteria. *Microorganisms* **2024**, 12, 39.
305. Trinh, K.T.L.; Lee, NY., Recent methods for the viability assessment of bacterial pathogens: advances, challenges, and future perspectives. *Pathogens*. **2022**, 11, 9, 1057.
306. Netuschil, L.; Auschill, T.M.; Sculean, A.; Arweiler N.B., Confusion over live/dead stainings for the detection of vital microorganisms in oral biofilms – which stain is suitable? *BMC Oral Health* **2014**, 14, 2.
307. Cai, Y.; Strømme, M.; Welch, K., Bacteria viability assessment after photocatalytic treatment. *3 Biotech.* **2014**, 4, 2, 149 – 157.
308. Guo, L.; Wan, K.; Zhu, J.; Ye, Ch.; Chabi, K.; Yu, X. Detection and distribution of vbnc/viable pathogenic bacteria in full-scale drinking water treatment plants, *J. Hazard. Mat.* **2021**, 406, 124335,
309. İzgördü, Ö.K., Gurbanov, R.; Darcan, C., Understanding the transition to viable but non-culturable state in *Escherichia coli* W3110: a comprehensive analysis of potential spectrochemical biomarkers. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2024**, 40, 203.
310. Zhu, H.; Wang, Y.; Peng, S.; Zhang, J.; Li, H.; Mo, H.; Hu, L., Physical fields reverse FeSO₄-induced VBNC state in *Listeria monocytogenes* and facilitate ferroptosis. *Food Microbiol.* **2025**, 104796.

311. Noga, J.; Wolbring, G., The economic and social benefits and the barriers of providing people with disabilities accessible clean water and sanitation. *Sustainability* **2012**, 4, 3023-3041.
312. Meyer, H.P.; Minas, W.; Schmidhalter, D. Industrial-scale fermentation. *Industrial biotechnology: products and processes* **2017**, 3–53, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. K.

Spis rysunków

Rys. 1. Mechanizm procesu fotokatalitycznego [2].	20
Rys. 2. Typy uszkodzeń komórki bakteryjnej w czasie procesu fotokatalitycznego [82].	26
Rys. 3. Rodzaje pól elektromagnetycznych [113].	30
Rys. 4. Spektrum promieniowania elektromagnetycznego [115, 116].	31
Rys. 5. Schemat rozkładu linii wirującego pola magnetycznego przy zasilaniu trójfazowym, na podstawie [131].	33
Rys. 6. Liczba publikacji (na podstawie bazy Scopus) na temat projektowania: a) fotoreaktorów; b) reaktorów do fotokatalitycznej dezynfekcji wody w świetle słonecznym; c) reaktorów magnetycznych; d) reaktorów do magnetycznej dezynfekcji wody.	41
Rys. 7. Klasyfikacja reaktorów fotokatalitycznych na podstawie [198].	42
Rys. 8. Schemat parabolicznego reaktora rynnowego PTR [35].	44
Rys. 9. Budowa reaktora magnetycznego wytwarzającego pole magnetyczne: a) trwałe; b) zmienne na podstawie [121].	46
Rys. 10. Zdjęcia SEM fotokatalizatorów komercyjnych: a) HomoP25; b) anataz (Sigma); c) KRONOClean7000.	50
Rys. 11. Zdjęcia SEM fotokatalizatora: a) 0.5@HomoP25; b) 2.0Cu@HomoP25; c) 5.0Cu@HomoP25; d) 2.0Au@HomoP25; e) 2.0Ag@HomoP25.	53
Rys. 12. Schemat reaktora z generatorem wirującego pola magnetycznego [229]; 1 – zbiornik, 2 – generator pola elektromagnetycznego, 3 – podpora uzwojenia, 4 – dno zbiornika, 5 – pokrywa zbiornika, 6 – komora procesowa reaktora, 7 – kołnierz montażowy, 8 – dno komory, 9 – źródło światła, 10 – wylot zbiornika, 11 – wymiennik ciepła, 12 – pompa obiegowa chłodziwa generatora pola elektromagnetycznego, 13 – wlot zbiornika, 14 – zasilanie źródła światła, 15 – zasilanie generatora pola elektromagnetycznego, 16 – przegroda, 17 – wlot komory reaktora, 18 – wylot komory reaktora, 19 – pompa obiegowa termostatu, 20 – termostat.	61
Rys. 13. Fotoreaktor hybrydowy z generatorem pola elektromagnetycznego w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej ZUT w Szczecinie.	62
Rys. 14. Zależność między uśrednionymi wartościami indukcji magnetycznej B (wartości obliczone), a częstotliwością f wirującego pola magnetycznego.	62
Rys. 15. a) Wnętrze pustej komory procesowej; b) sposób umieszczenia diod LED/Vis.	64
Rys. 16. Uchwyt do umieszczania próbek w reaktorze.	65
Rys. 17. Schemat przygotowania próbek do pomiarów absorbancji [252].	68

Rys. 18. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> po 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora 0.5Pt@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis.	73
Rys. 19. Wpływ mieszania na zmiany liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w procesie fotokatalitycznej dezynfekcji wody z wykorzystaniem fotokatalizatora 0.5Pt@HomoP25, prowadzonej z mieszaniem lub bez mieszania w reaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego.	74
Rys. 20. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych aktywowanych światłem LED/Vis.	76
Rys. 21. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych aktywowanych światłem LED/Vis.	76
Rys. 22. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	79
Rys. 23. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	79
Rys. 24. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	80
Rys. 25. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	81
Rys. 26. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	81
Rys. 27. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	82
Rys. 28. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w trakcie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag i Ag), aktywowanych światłem LED/Vis.	84
Rys. 29. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w trakcie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag i Ag), aktywowanych światłem LED/Vis.	85

Rys. 30. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis, wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	88
Rys. 31. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	88
Rys. 32. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	89
Rys. 33. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	90
Rys. 34. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	90
Rys. 35. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych platyną, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	91
Rys. 36. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	92
Rys. 37. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	92
Rys. 38. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	93
Rys. 39. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	94

Rys. 40. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	95
Rys. 41. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	95
Rys. 42. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	96
Rys. 43. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	97
Rys. 44. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	97
Rys. 45. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	98
Rys. 46. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	99
Rys. 47. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego srebrem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	99
Rys. 48. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	100
Rys. 49. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	101
Rys. 50. Zmiana liczby bakterii <i>E. coli</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	101

Rys. 51. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 5$ Hz.	102
Rys. 52. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 25$ Hz.	103
Rys. 53. Zmiana liczby bakterii <i>S. epidermidis</i> w czasie 3 h fotokatalitycznej dezynfekcji wody z zastosowaniem fotokatalizatora modyfikowanego złotem, aktywowanych światłem LED/Vis i wspomaganej wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz.	103
Rys. 54. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku platyny do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie <i>E. coli</i> : a) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego; b) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości platyny c) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny.....	106
Rys. 55. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku platyny do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie <i>S. epidermidis</i> : a) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego; b) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości platyny c) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości platyny.....	107
Rys. 56. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku miedzi do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie <i>E. coli</i> : a) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości miedzi; b) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi; c) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego.	111
Rys. 57. Wykresy 3D przedstawiające wpływ dodatku miedzi do fotokatalizatora HomoP25 [%], czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie <i>S. epidermidis</i> : a) liczba bakterii jako funkcja czasu zawartości miedzi; b) liczba bakterii jako funkcja częstotliwości wirującego pola magnetycznego i zawartości miedzi; c) liczba bakterii jako funkcja czasu i częstotliwości wirującego pola magnetycznego.	112

Rys. 58. Wykresy 3D przedstawiające wpływ czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie a) <i>E. coli</i> ; b) <i>S. epidermidis</i> prowadzonego z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego srebrem.	115
Rys. 59. Wykresy 3D przedstawiające wpływ czasu procesu [h] i częstotliwości wirującego pola magnetycznego [Hz] na proces fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie: a) <i>E. coli</i> ; b) <i>S. epidermidis</i> prowadzonego z zastosowaniem fotokatalizatora HomoP25 modyfikowanego złotem.	118
Rys. 60. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników •OH na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis....	122
Rys. 61. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników •OH na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.	123
Rys. 62. Fluorescencja kwasu 2-hydroksytrefalowego (2-HTA) w obecności rodników •OH na powierzchni HomoP25 i fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku jego modyfikacji miedzią (Cu), platyną (Pt), srebrem (Ag) lub złotem (Au) w czasie aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (RMF) o częstotliwości $f = 50$ Hz.	124
Rys. 63. Wpływ fotokatalizatora modyfikowanego 5% miedzi, aktywowanego światłem LED/Vis, wirującym polem magnetycznym o częstotliwości $f = 50$ Hz lub poddawane mu jednoczesnej aktywacji światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym o $f = 50$ Hz na żywotność bakterii <i>E. coli</i> i <i>S. epidermidis</i> a) po 1 h b) po 3 h procesu.....	127
Rys. 64. Cytogram: a) zawiesiny bakterii <i>E. coli</i> poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz; b) zawiesiny bakterii <i>E. coli</i> i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 aktywowanego światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 50$ Hz; c) kontroli pozytywnej (zawiesina bakterii inkubowana bez dostępu światła); d) kontroli negatywnej (komórki bakterii poddane działaniu gentamycyny).....	129
Rys. 65. Cytogram: a) zawiesiny bakterii <i>S. epidermidis</i> poddanych działaniu światła LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz; b) zawiesiny bakterii <i>S. epidermidis</i> i fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25 aktywowanych światłem LED/Vis i RMF o częstotliwości $f = 26,6$ Hz; c) kontroli pozytywnej (zawiesina bakterii inkubowana bez dostępu światła) ; d) kontroli negatywnej (komórki bakterii poddane działaniu gentamycyny).....	130

Rys. 66. Schemat blokowania rekombinacji na powierzchni fotokatalizatorów plazmonowych w wyniku działania wirującego pola magnetycznego (RMF) i zachodzących reakcji redukcji – utleniania na ich powierzchni.....	141
Rys. 67. Mechanizm fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie Gram-ujemne <i>E. coli</i> i Gram-dodatnie <i>S. epidermidis</i> , prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatora 5.0Cu@HomoP25, aktywowanego światłem LED/Vis i wirującym polem magnetycznym (Rys. 67).....	148

Spis tabel

Tabela 1. Przykładowe zastosowanie modyfikowanych fotokatalizatorów na bazie TiO ₂ , aktywowanych różnymi rodzajami światła do usuwania mikroorganizmów z wody.....	22
Tabela 2. Charakterystyka zastosowanych fotokatalizatorów komercyjnych.....	49
Tabela 3. Charakterystyka wyjściowego (HomoP25) i modyfikowanych platyną fotokatalizatorów [229].....	52
Tabela 4. Charakterystyka fotokatalizatorów uzyskanych w wyniku domieszkowania HomoP25 złotem lub srebrem [230] lub miedzią [231].....	52
Tabela 5. Skład podłoży płynnych i stałych stosowanych do przechowywania i hodowli szczepów bakteryjnych.....	56
Tabela 6. Składy podłoży stałych.....	57
Tabela 7. Maksymalne i uśrednione wartości indukcji magnetycznej wytwarzanej przez generator wirującego pola magnetycznego (RMF).....	63
Tabela 8. Średnia skuteczność procesu fotokatalitycznej dezynfekcji oraz czas potrzebny do jej osiągnięcia w zależności od stężenia fotokatalizatorów 5.0Cu@HomoP25 i HomoP25.....	71
Tabela 9. Analiza statystyczna skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody, prowadzonej z zastosowaniem fotokatalizatorów 5.0Cu@HomoP25 oraz HomoP25 w różnych stężeniach. .	71
Tabela 10. Redukcja liczby bakterii <i>E. coli</i> i <i>S. epidermidis</i> po 3 h inkubacji w obecności fotokatalizatorów komercyjnych.....	75
Tabela 11. Redukcja liczby bakterii po 3 h procesu prowadzonego z użyciem fotokatalizatorów komercyjnych, aktywowanych wirującym polem magnetycznym o $f = 5, 25, 50$ Hz.	77
Tabela 12. Redukcja liczby bakterii <i>E. coli</i> i <i>S. epidermidis</i> po 3 h inkubacji w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych metalami (Cu, Pt, Ag, Au).	83
Tabela 13. Wpływ wirującego pola magnetycznego o różnej częstotliwości na aktywność przeciwdrobnoustrojową fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku modyfikacji HomoP25	

metalami Cu, Au, Ag i Pt wobec Gram-ujemnych bakterii <i>E. coli</i> oraz Gram-dodatnich bakterii <i>S. epidermidis</i>	86
Tabela 14. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie <i>E. coli</i> lub <i>S. epidermidis</i> , prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego platyną i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.....	108
Tabela 15. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie <i>E. coli</i> lub <i>S. epidermidis</i> , prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego miedzią i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.....	113
Tabela 16. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie <i>E. coli</i> lub <i>S. epidermidis</i> , prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego srebrem i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.....	116
Tabela 17. Istotność wpływu poszczególnych parametrów procesowych fotokatalitycznej dezynfekcji wody zawierającej bakterie <i>E. coli</i> lub <i>S. epidermidis</i> , prowadzonej z zastosowaniem HomoP25 modyfikowanego złotem i ich interakcje określone na podstawie analizy ANOVA.....	119
Tabela 18. Aktywność katalazy [kU] bakterii <i>E. coli</i> i <i>S. epidermidis</i> w czasie fotokatalitycznej dezynfekcji wody prowadzonej z wykorzystaniem 5.0Cu@HomoP25, który aktywowano światłem LED/Vis, RMF o $f = 50$ Hz i jednocześnie światłem i RMF o $f = 50$ Hz.	126

12. Dorobek naukowy

Lista publikacji:

1. Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A., Study on antibacterial properties of commercial TiO₂ photocatalysts. *Przem. Chem.* **2019**, 98, 11.
2. Onyszko, M.; Markowska-Szczupak, A.; Rakoczy, R.; Paszkiewicz, O.; Janusz, J.; Gorgon-Kuza, A.; Wenelska, K.; Mijowska, E., Few layered oxidized H-BN as nanofiller of cellulose-based paper with superior antibacterial response and enhanced mechanical/thermal performance. *Intern. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 15, 1 – 15.
3. Markowska-Szczupak, A.; Endo-Kimura, M.; Paszkiewicz, O.; Kowalska, E., Are titania photocatalysts and titanium implants safe? Review on the toxicity of titanium compounds. *Nanomaterials* **2020**, 10, 10, 1 – 34.
4. Rakoczy, R.; Kordas, M.; Markowska-Szczupak, A.; Konopacki, M.; Augustyniak, A.; Jabłońska, J.; Paszkiewicz, O.; Dubrowska, K.; Story, G.; Story, A.; Ziętarska, K.; Sołoducha, D.; Borowski, T.; Roszak, M.; Grygorcewicz, B.; Dołęgowska, B., Studies of a mixing process induced by a rotating magnetic field with the application of magnetic particles. *Chem. Proc. Eng. – Inż. Chem. i Proc.* **2021**, 42, 2, 157 – 72.
5. Markowska-Szczupak, A.; Paszkiewicz, O.; Michalkiewicz, B.; Kamińska, A.; Wróbel, R.J., Fabrication of antibacterial metal surfaces using magnetron-sputtering method. *Materials* **2021**, 14, 23.
6. Jabłońska, J.; Dubrowska, K.; Gliźniewicz, M.; Paszkiewicz, O.; Augustyniak, A.; Grygorcewicz, B.; Konopacki, M.; Markowska-Szczupak, A.; Kordas, M.; Dołęgowska, B.; Rakoczy, R., The use of the electromagnetic field in microbial process bioengineering. *Adv. Appl. Micro.* **2022**, 1, 121, 27 – 72.
7. Onyszko, M.; Markowska-Szczupak, A.; Rakoczy, R.; Paszkiewicz, O.; Janusz, J.; Gorgon-Kuza, A.; Wenelska, K.; Mijowska, E., The cellulose fibers functionalized with star-like zinc oxide nanoparticles with boosted antibacterial performance for hygienic products. *Sci. Rep.* **2022**, 1, 12.
8. Serafin, J.; Sreńscek-Nazzal, J.; Kamińska, A.; Paszkiewicz, O.; Michalkiewicz, B., Management of surgical mask waste to activated carbons for CO₂ capture. *J. of CO₂ Utiliz.* **2022**, 1, 59.

9. Markowska-Szczupak, A.; Wesołowska, A.; Borowski, T.; Sołoducha, D.; Paszkiewicz, O.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Effect of pine essential oil and rotating magnetic field on antimicrobial performance. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 1.
10. Paszkiewicz, O.; Wang, K.; Rakoczy, R.; Kordas, M.; Leniec, G.; Kowalska, E.; Markowska-Szczupak, A., Antimicrobial properties of pristine and Pt-modified titania P25 in rotating magnetic field conditions. *Chem. Eng. Proces. – Process Intens.* **2022**, 1, 178.
11. Wang,, K.; Paszkiewicz O.; Vincent, M.; Henkiel, P.; Kowalski, D.; Kowalska, E.; Markowska-Szczupak A., Evaluation of antifungal properties of titania P25. *Micromachines (Basel)* **2022**, 13, 11.
12. Rychtowski, P.; Paszkiewicz, O.; Román-Martínez, M.C.; Lillo-Ródenas, M.Á.; Markowska-Szczupak, A.; Tryba, B., Impact of TiO₂ reduction and Cu doping on bacteria inactivation under artificial solar light irradiation. *Molecules*, 27, 24.
13. Paszkiewicz, O.; Wang, K.; Kordas, M.; Rakoczy, R.; Kowalska, E.; Markowska-Szczupak, A., A new magnetic-hybrid photoreactor for photocatalytic water disinfection. *Chem. Proc. Eng.: N. F.* **2023**, 44, 3.
14. Markowska-Szczupak, A.; Paszkiewicz, O.; Yoshiiri, K.; Wang, K; Kowalska, E., Can photocatalysis help in the fight against COVID-19 pandemic? *Curr. Opp. Green and Sustain. Chem.* **2023**, 1, 40.
15. Horszczaruk, E.; Strzałkowski, J.; Głowacka, A.; Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A., Investigation of durability properties for lightweight structural concrete with hemp shives instead of aggregate. *Appl. Sci. (Switzerland)*. **2023**, 13, 14.
16. Malinowska, I.; Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Zielińska-Jurek, A., New trifunctional acrylic water-based paint with self-cleaning, biocidal and magnetic properties. *Ceramics Intern.* **2024**, 50, 1, 819 – 28.
17. Rychtowski, P.; Paszkiewicz, O.; Markowska-Szczupak, A.; Leniec, G.; Tryba, B., Sulphated TiO₂ reduced by ammonia and hydrogen as an excellent photocatalyst for bacteria inactivation. *Materials* **2024**, 17, 1.
18. Honselmann genannt Humme,, J.; Dubrowska K.; Grygorcewicz, B.; Gliźniewicz, M.; Paszkiewicz, O.; Głowacka, A.; Musik, D.; Story, G.; Rakoczy, R.; Augustyniak, A., Optimised

stress – intensification of pyocyanin production with zinc oxide nanoparticles. *Microbial Cell Fact.* **2024**, 23, 1.

19. Markowska-Szczupak, A.; Paszkiewicz, O.; Wesołowska, A.; Kordas, M.; Rakoczy, R., Optimization of antimicrobial properties of essential oils under rotating magnetic field. *Chem. Eng. Process. – Process Intens.* **2024**, 1, 205.

20. Tarnowski, K. J.; Bering, S.; Głowacka, A.; Paszkiewicz, O.; Mazur, J. Effect of parameters of biogenic hydrogen sulfide emission on degradation of concrete wells in sanitary sewage systems. *Desalin. Water Treat.* **2025**, 322.

Zgłoszenia patentowe i patenty:

Patenty:

1. Markowska-Szczupak A. (50%), Rakoczy R. (40%), Paszkiewicz O. (10%). Metoda zwalczania azolli drobnolistnej (*Azolla filiculoides* L.) – numer prawa P.241240;
2. Paszkiewicz O. (25%), Markowska- Szczupak A. (25%), Kordas M. (25%), Rakoczy R. (25%). Wspomagany magnetycznie reaktor – numer prawa P. 244338;
3. Paszkiewicz O. (25%), Markowska- Szczupak A. (25%), Kordas M. (25%), Rakoczy R. (25%). Przepływowy reaktor elektromagnetyczny – numer prawa P.438454, P.438453.
4. Paszkiewicz O. (25%), Markowska- Szczupak A. (25%), Kordas M. (25%), Rakoczy R. (25%). Sposób dezynfekcji wody zawierającej bakterie z grupy coli – numer zgłoszenia 438441.

Zgłoszenia:

1. Wróbel R.J. (18%), Markowska-Szczupak A. (16%), Michalkiewicz B. (16%), Rakoczy R. (16%), Kordas M. (16%), Paszkiewicz O. (16%), Kałamaga A. (1%), Maciejewska N (1%). Element z tworzywa sztucznego oraz sposób wytwarzania bariery antyhydroboustrojowej – numer zgłoszenia 438138.

Projekty badawcze i nagrody:

Kierownik: PRELUDIUM 20 „Zastosowanie wspomaganego zmiennym polem elektromagnetycznym hybrydowego reaktora fotokatalitycznego do oczyszczania wody.” finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, suma finansowania: 133 400 zł (2021/41/N/ST8/00482); czas trwania: 18.01.2022 – 17.01.2024.

Wykonawca:

1. „Bariery antydrobnoustrojowe otrzymywane magnetronowo”, Projekt „Odpowiedzialny Proto-Lab – komponent I” realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Zachodniopomorskiego 2014-2020 (01.08.2020 – 21.10.2020).
2. „Długopis o trwałych właściwościach antybakteryjnych”, Projekt „Odpowiedzialny Proto-Lab – komponent II” realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Zachodniopomorskiego 2014-2020 (15.04.2021 – 30.09.2021).
3. „Opracowanie i wdrożenie technologii produkcji wysokobarielowego biodegradowalnego papieru opakowaniowego” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (16.02.2021 – 30.09.2021)

Laureatka w konkursach:

1. NAWA „Prom” – finansowanie wyjazdu na konferencję 18th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21);
2. Grant Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie – Edycja I, 2022 r.;
3. Najlepszy doktorant – rok akademicki 2022/2023
4. Wyróżnienie publikacji “Antimicrobial properties of pristine and Pt-modified titania P25 in rotating magnetic field conditions” w czasopiśmie Chemical Engineering and Processing - Process Intensification – publikacja wybrana jako okładka czasopisma.

Wystąpienia konferencyjne:

1. 18th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21), poster „Effect of rotating magnetic field on photocatalytic water purification process using modified titanium photocatalysts.”; (06.07 – 09.07.2021, Saloniki, Grecja)
2. 2nd International Conference on Sustainable, Environmentally Friendly Construction Materials, poster “Visible light photocatalytic bacterial inactivation on titanium dioxide paints” (31.08 – 02.09.2021, Szczecin, Polska);
3. VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, prezentacja „Wpływ pola elektromagnetycznego na procesy oczyszczania wody z zastosowaniem katalizatorów tytanowych modyfikowanych platyną.” (10 – 14.05.2021 Szczecin, Polska)
4. X Kongres Technologii Chemicznej TeChem10, poster „Badanie aktywności przeciwdrobnoustrojowej fotokatalizatorów tytanowych modyfikowanych metalami z

zastosowaniem fotokatalizy wspomaganej wirującym polem magnetycznym” (11 – 14.05.2022 Wrocław, Polska);

5. The 5th International Conference on Applied Surface Science, poster „Antimicrobial activity of modified titania photocatalysts under LED light and rotating magnetic field conditions”, (25 – 28. 04.2022, Palma, Majorka, Hiszpania);

6. Modeling and Design of Molecular Materials 2022, poster “Effect of Process Conditions on Photocatalytic Water Disinfection in a Hybrid Photoreactor with a Rotating Magnetic Field Generator”. (19 – 22.09.2022, Gdańsk, Polska);

7. 10. Międzyuczelniane Sympozjum Biotechnologiczne “Symbioza”, poster „Study of ATP bioluminescence metres in assessing decontamination of biotechnological laboratories”. (12 – 14.05.2023, Warszawa, Polska);

8. VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, poster „Ocena przydatności komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów tytanowych do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym” (16.05.2023, Szczecin, Polska);

9. The 24th Polish Conference of Chemical and Process Engineering, poster „Effectiveness of photocatalytic disinfection conducted in a new hybrid photoreactor” (13 – 16.06.2023, Szczecin, Polska).

Działalność pozanaukowa:

1. Sekretarz Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia” w latach 2022-2024;
2. Organizator Balu Doktoranta i Promotora – czerwiec 2022 i kwiecień 2023;
3. Organizator I Seminarium Doktoranckiego w Winnicy Turnau – 25.11.2022;
4. Członek komitetu organizacyjnego 24. Polskiej Konferencji Inżynierii Chemicznej i Procesowej – 13 – 16.07.202, Szczecin.