

Л. И. Антоновская, аспирант; И. С. Петреня, студент; Н. А. Белясова, доцент;
Г. А. Браницкий, зав. лабораторией НИИ ФХП БГУ;
В. А. Тарасевич, зав. лабораторией ИХНМ НАН Беларуси

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Working characteristics and the antimicrobial properties of empty-fiber ultrafiltering membranes with various biocidal additives, injected into composition of fibrils by the alternative means are explored. For an assessment of the antimicrobial properties of membrane samples, which have high extent of porosity and the difficult character of a surface, the adsorption method was used. This method allowing to estimate the degree of membrane resistance for bacterial colonization. It is shown, that the greatest productivity and the best stopping power are typical for membrane samples which were received by volume allocation of benzoate polyhexamethylenguanides in form mixture. However the best antimicrobial properties have membrane samples which were exposed to the long-term photochemical reduction on its surfaces of ions of silver. The SEM analyses of membrane samples is revealed the decrease of their microporosity as a result of sedimentation of the disperse deposits of silver on its surfaces.

Введение. Мембранная технология является одной из самых прогрессивных и современных технологий выделения и очистки веществ, она находит все большее применение в химической, пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Мембранные процессы отличаются относительной простотой аппаратного оформления и большой производительностью. Определяющие характеристики эффективной работы мембранных ультрафильтрационных систем – гидродинамическая проницаемость и молекулярно-массовый предел задержания. Еще одним, не менее важным, свойством ультрафильтрационных систем, обеспечивающим их длительную и эффективную эксплуатацию, является способность противостоять биообрастаниям. Чтобы добиться этого в состав полволоконных мембран вводят различные антимикробные добавки.

Целью данной работы являлось исследование антимикробных и эксплуатационных свойств полволоконных ультрафильтрационных мембран, содержащих различные биоцидные добавки, введенные в состав волокон несколькими альтернативными способами.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования служили полволоконные ультрафильтрационные мембранные элементы (ПВУМ), разработанные в ГНУ «Институт физико-органической химии» Национальной академии наук Беларуси. Данные элементы являются основой создания ультрафильтрационных разделительных аппаратов (рис. 1), которые широко используются для выделения и очистки пищевых и медицинских препаратов.

Производительность и задерживающую способность ПВУМ определяли стандартными методами [2], электронно-микроскопическое исследование поверхностей мембран осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа ЭМ LEO-1420.

Для исследования антимикробных свойств ПВУМ использовали разработанный ранее ад-

сорбционный метод [3], в котором в качестве тест-культуры выступали грамположительные факультативно-анаэробные молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* 411 из коллекции кафедр биотехнологии и биоэкологии БГТУ.



Рис. 1. Ультрафильтрационные разделительные аппараты

Результаты и их обсуждение. Агенты, изменяющие структуру и свойства ПВУМ, вводили в волокно двумя принципиально различающимися методами: путем их добавления в формовочный раствор (смесь полиэтиленгликоля и диметилацетамида) либо в ходе поверхностно-объемной обработки сформованного волокна.

В табл. 1 приведены эксплуатационные характеристики полволоконных ультрафильтрационных мембран с объемным (-об.) и поверхностным (-пов.) распределением различных модификаторов.

Анализируя результаты исследований, представленные в табл. 1, можно сделать заключение о том, что структура селективного слоя оказывает влияние на гидравлические характеристики исследуемых образцов. Однако действие объемной модификации ПВУМ не только проявляется в структурном изменении мембранного слоя, но и обеспечивает формирование полволоконных микрофильтров с различными конструктивными особенностями, которые сказываются на транспортных характеристиках.

Таблица 1
Сопоставительные характеристики образцов ПВУМ с разными модификаторами

Образец ПВУМ	Модификатор	Производительность по воде, л/(м ² ·ч)	Задерживающая способность по ПВП40000, %
К	Отсутствует	480	10
1-об.	АС-300	710	20
2-об.	АС-300, серебро	260	60
3-об.	БПГМГ	750	15
4-пов.	АС + Ag ⁺ , CH ₂ O	120	60
5-пов.	БПГМГ + Ag ⁺ + свет	–	–

Примечание. Для объемного распределения в качестве модификаторов использовали аэросил (АС-300) с удельной поверхностью 300 м²/г; БПГМГ – 1,25% бензоат полигексаметиленгуанидина. В качестве контроля (К) взяли исходное волокно, сформованное фильерным методом из раствора полисульфона в смеси полиэтиленгликоля и диметилацетамида. (–) – данные не получены.

На рис. 2 представлены фотографии наружной поверхности образцов 2 и 3, которые наиболее резко отличаются по фильтрующим характеристикам.

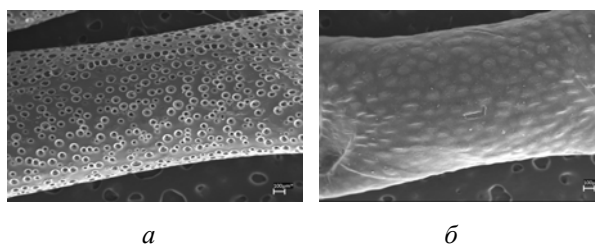


Рис. 2. Структура поверхностей пористой основы ПВУМ с объемным распределением модификаторов: *а* – модификатор БПГМГ; *б* – модификатор АС-300 и серебро

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, лучшей производительностью по воде обладает образец 3 ПВУМ, модифицированный объемным введением раствора бензоата полигексаметиленгуанидина. При формировании этого волокна в структуре пористой основы образуются многочисленные глубокие макропоры (до 75 мкм), выходящие на поверхность (рис. 2, *а*). Эти поры значительно облегчают процесс прохождения фильтрата и, таким образом, положительно влияют на производительность фильтрующей конструкции.

На рис. 2, *б* представлена структура поверхности образца ПВУМ, имеющего минимальную производительность (табл. 1, образец 2). Средний размер пор, наблюдаемых на его поверхности, примерно в 10 раз меньше, чем на поверхности образца 3. Очевидно, что микрофильтр с подобной структурой поверхности не способен обеспечить высокую производительность, однако он имеет наиболее эффективную задерживающую способность по поливинилпирролидону ПВП40000 (табл. 1).

Поверхностная модификация полых волокон на основе полисульфона в растворах, содержащих ионы Ag⁺, проводилась с целью придания ПВУМ бактерицидных свойств, для предотвращения их микробиологического обрастания при длительной эксплуатации.

Исследование способности образцов ПВУМ противостоять биообрастаниям производили с помощью разработанного ранее адсорбционного метода [3], который, однако, был существенно модифицирован в части определения метаболической активности тест-культуры. Вместо косвенного способа регистрации количества накопленной в культуральной жидкости молочной кислоты в данном исследовании разработали иной подход, заключающийся в титрометрическом определении содержания лактата.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о закономерном увеличении содержания лактата в клеточных суспензиях при росте в них численности бактериальных клеток. При этом следует напомнить, что, согласно условиям эксперимента [3], определяемые в суспензиях жизнеспособные клетки являются «потомками» адсорбированных на поверхности образцов ПВУМ бактерий. Иными словами, усиление антимикробных свойств исследуемых волокон коррелирует с уменьшением числа жизнеспособных бактерий на их поверхности и, следовательно, со снижением численности свободно суспендированных клеток, которые образуются в процессе деления иммобилизованных на волокне бактерий.

Пропорционально снижению численности жизнеспособных клеток тест-культуры уменьшается и содержание лактата в культуральных жидкостях, что отражает процесс ингибирования метаболической активности микробных популяций. Поскольку в качестве индикаторных микроорганизмов в исследовании использованы молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis*, единственным способом метаболизма которых является гомоферментативное молочнокислое брожение, можно утверждать, что различия в содержании лактата в суспензиях являются отражением степени защищенности образцов ПВУМ от микробной колонизации.

Таблица 2
Антимикробные свойства образцов
половолоконных мембран

Длительность инкубирования, ч	Образец ПВУМ	Содержание лактата в суспензии, ммоль/л	Содержание клеток в суспензии, КОЕ/мл
0	К	11,5	$8,2 \cdot 10^3$
	1	11,0	$6,5 \cdot 10^3$
	2	11,0	$3,3 \cdot 10^3$
	3	11,0	$5,1 \cdot 10^3$
	4	11,0	$2,7 \cdot 10^3$
	5	11,0	$2,4 \cdot 10^3$
5	К	18,5	$1,8 \cdot 10^8$
	1	16,5	$8,8 \cdot 10^7$
	2	12,5	$6,9 \cdot 10^4$
	3	13,0	$3,1 \cdot 10^5$
	4	12,0	$4,6 \cdot 10^4$
	5	11,5	$6,9 \cdot 10^3$

В результате проведенных на данном этапе исследований по поверхностной модификации ПВУМ с объемным распределением неорганических агентов установлено, что более перспективным является использование волокна, для получения которого в формовочный раствор вводился только аэросил (АС-300). Последующая обработка волокна, связанная с осаждением на его поверхности серебра, позволяет достичь наилучшей антимикробной активности при менее ощутимой потере производительности, связанной, прежде всего, с уменьшением микропористости мембранного слоя благодаря присутствию дисперсных осадков серебра.

Структура осадков серебра на поверхности ПВУМ, обладающего наилучшими антимикробными свойствами в сравнении с образцами данной серии, представлена на рис. 3.

Модификация поверхности (в данном случае образца 4) осуществлялась его обработкой в растворе AgNO_3 и далее – CH_2O .

Поверхностной модификации подвергались также волокна, для получения которых в формовочный раствор вводился бензоат полигексаметиленгуанидина. Следует отметить, что само по себе введение данного агента в объем волокна на стадии его получения с целью придания бактерицидных свойств ПВУМ не является эффективным. Однако конструкционные особенности получаемого волокна (рис. 2, а), обеспечивающие высокую гидродинамическую производительность (табл. 1) и

облегченный доступ комплексов серебра в объем фильтрующего материала, делают перспективным его рассмотрение в качестве основы для создания бактерицидных ПВУМ.

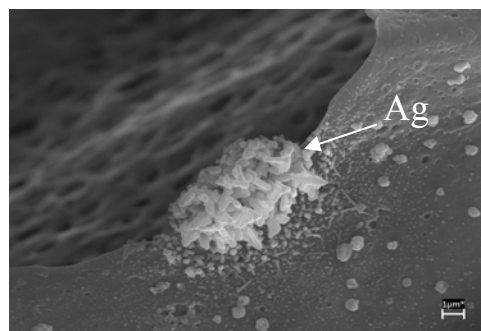


Рис. 3. Структура осадков серебра на поверхностях ПВУМ

Как показали проведенные исследования, гидродинамические характеристики ПВУМ существенно снижаются при всех исследованных способах осаждения серебра, что связано, прежде всего, со структурными изменениями селективного слоя.

Наиболее выраженными антибактериальными свойствами обладает образец 5, полученный с использованием длительного фотохимического восстановления ионов серебра на поверхности волокна. Присутствие продукта восстановления (металлического серебра) легко регистрируется с помощью сканирующей электронной микроскопии в виде агрегатов из достаточно хорошо ограниченных микрокристаллов.

Заключение. Таким образом, если сочетать антимикробную активность с приемлемыми фильтрационными характеристиками, то в качестве наиболее перспективных для практики следует рассматривать образцы ПВУМ, полученные объемным введением бензоата ПГМГ.

Работа выполнена в рамках финансируемого задания «Синтез и исследование биоцидов широкого спектра действия на основе производных гуанидина для защиты вегетирующих сельскохозяйственных растений» ГПОФИ «Биорациональные пестициды»

Литература

1. Baker, J. S. Biofouling in membrane systems – A review / J. S. Baker, L. Y. Dudley // *Desalination*. – 1998. – V. 118. – P. 81–90.
2. Лабораторный метод формования ультрафильтрационных полых волокон / Е. С. Варсло-ван [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 86–90.
3. Совершенствование методов оценки антимикробных свойств материалов и изделий / Л. И. Антоновская [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. – 2007. – Вып XV. – С. 212–215.