

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Adam Barták

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Membránová separace mikroorganismů se zaměřením na zanášení membrán

Diplomová práce

2022

Adam Barták

Prohlašuji:

Práci s názvem Membránová separace mikroorganismů se zaměřením na zanášení membrán jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 6.5.2022

Adam Barták

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval doc. Ing. Haně Jiráňkové, Dr. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytnutí cenných rad, pomoc při řešení problémů a trpělivost během zpracování této práce.

Také bych rád poděkoval Ing. Petře Peroutkové za poskytnuté informace a potřebnou odbornou pomoc během práce v mikrobiologické laboratoři.

ANOTACE

Práce je rozdělena na teoretickou, experimentální část a výsledky s diskuzí. V teoretické části je věnována pozornost popisu tlakovým membránovým procesům s detailnějším zaměřením na mikrofiltraci, základnímu přehledu mikroorganismů ve vodách a problému zanášení membrán. Experimentální část popisuje pomůcky použité při experimentech a pracovní postup. Výsledky a diskuze vyhodnocují výsledky měření pomocí grafů a tabulek hodnot.

KLÍČOVÁ SLOVA

mikrofiltrace, mikroorganismy, zanášení membrány

TITLE

Membrane separation of microorganisms with a focus on membrane fouling

ANNOTATION

This work is divided into theoretical, experimental part and results with discussion. In the theoretical part, attention is paid to the description of pressure membrane processes with a more detailed focus on microfiltration, a basic overview of microorganisms in water and also the problem of membrane fouling. The experimental part describes the tools used in the experiments and the workflow. The results and discussions evaluate the measurement results using graphs and tables of values.

KEYWORDS

microfiltration, microorganisms, membrane fouling

OBSAH

ÚVOD.....	9
1 TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 Tlakové membránové procesy.....	10
1.2 Mikrofiltrace.....	12
1.2.1 Uspořádání procesu.....	12
1.3 Membránové moduly a materiály	13
1.4 Aplikace mikrofiltrace v potravinářství	16
1.5 Aplikace mikrofiltrace v dalších odvětvích	19
1.6 Mikroorganismy ve vodách.....	20
1.6.1 <i>Echerichia coli</i>	21
1.6.2 Enterokoky	21
1.6.3 Kvasinky	22
2 Zanášení membrán při použití tlakových membránových procesů	22
2.1 Znečišťující látky a jejich klasifikace	22
2.2 Metody čištění mikrofiltračních membrán	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
3.1 Kultivační půdy	27
3.2 Roztoky a ostatní chemikálie	28
3.3 Použité přístroje.....	28
3.4 Vyšetřované vzorky	28
3.5 Mikrofiltrační jednotka	29
3.6 Vlastnosti membrány	30
3.7 Postup experimentů.....	30
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	31
4.1 Přehled výsledků jednotlivých měření.....	31

4.2	Závislost intenzity toku vody na tlakovém rozdílu.....	32
4.3	Experimenty s modelovými roztoky.....	33
4.3.1	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu	33
4.3.2	Závislost intenzity toku permeátu na čase pro modelové roztoky mikroorganismů 35	
4.3.3	Závislost intenzity toku permeátu na čase a účinnost zpětného proplachu.....	36
4.3.4	Závislost intenzity toku permeátu na čase pro různé koncentrace mikroorganismů v nástríku	38
4.3.5	Závislost intenzity toku permeátu na čase pro různé rychlosti nástríku	39
4.3.6	Závislost intenzity toku permeátu na čase pro směs mikroorganismů <i>Enterococcus</i> a <i>E. coli</i>	41
4.4	Experimenty s reálnými vzorky z pivovarů	42
	ZÁVĚR.....	45
	POUŽITÁ LITERATURA	46

SEZNAM ZKRATEK

CFU	jednotka tvořící kolonie
MF	mikrofiltrace
MO	mikroorganismus
NF	nanofiltrace
PTFE	polytetrafluorethylen
RO	reversní osmóza
UF	ultrafiltrace
USD	americký dolar

ÚVOD

Rychlá industrializace a zvyšující se počet obyvatel v posledních letech vytvořily vážný nátlak na přírodní rovnováhu. Tento jev má největší dopad na úbytek zdrojů čisté vody, zvýšené množství odpadních vod a horší kvalitu vody. Pokles zdrojů čisté vody donutil lidstvo vyvinout nové ekologičtější technologie [1]. V dnešní společnosti, která se také stále více zaměřuje na kvalitu stravy, stoupá poptávka po ovocných a zeleninové nápojích. Jedná se již o obecný trend, který pomáhá zlepšit stravovací návyky a životní styl. Nízkoalkoholické či nealkoholické víno a pivo se pro mnohé spotřebitele stává zajímavou alternativou. Analýza trhu ukazuje, že globální trh s ovocem a zeleninou je na vzestupu. Podle analýz to bylo v roce 2016 na 230,96 miliard USD s projekcí 346,05 miliard USD do roku 2022. Tento trend by nebyl možný bez použití membránových technologií. Ve skutečnosti lze tvrdit, že membrány doprovázejí výrobu limonád již od dob Egypťanů. Jde o první zdokumentovaný příklad použití jednoduchých keramických membrán pro čiření vína. A to, přestože skutečný rozvoj membránových technik byl definitivně až ve druhé polovině dvacátého století [2].

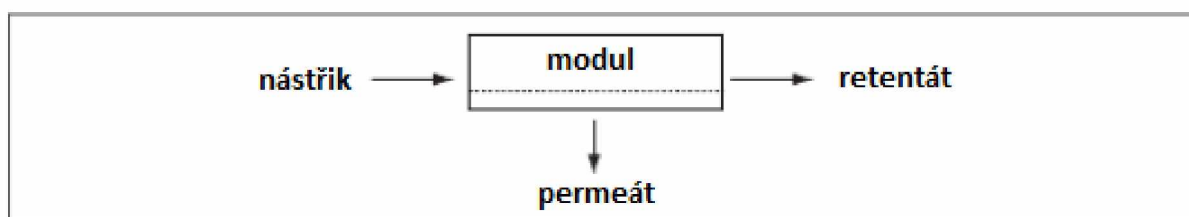
Technologie membránové separace jsou pozoruhodné. Mají několik výhod, jako je snížené množství odpadních látek a možnost úplné recyklace vody. Ve srovnání s konvenčními technologiemi vyžadují membránové technologie méně prostoru, snadněji se používají a jejich provozní náklady jsou méně náročné. Membránová separace má však vysoké investiční náklady pro malá a středně velká průmyslová odvětví. Největší výzvou pro výzkumné týmy membránových technologií je překonat problém zanášení, který snižuje výkon a životnost membrán.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Tlakové membránové procesy

Mezi tlakové membránové procesy patří tyto základní separační procesy: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) [3].

Dosažení separace přes membránu je společná vlastnost pro všechny membránové procesy. Membránu lze považovat za permselektivní bariéru vyskytující se mezi dvěma homogenními fázemi. Jak je znázorněno na obrázku 1, transport přes membránu probíhá při působení hnací síly na látky v nástríku, který vstupuje do modulu, kde je přes membránu filtrován permeát a částice (molekuly) zadrženy membránou odchází jako retentát. Ve většině membránových procesů je hnací silou rozdíl tlaku nebo rozdíl koncentrace (resp. aktivity) napříč membránou. Charakteristické pro tyto procesy je relativně nízká koncentrace dispergované složky. Velikost částic nebo molekul rozpuštěné látky a jejich chemické vlastnosti určují strukturu, velikost pórů a distribuci velikosti pórů, které jsou nezbytné pro výběr membrány [4].



Obrázek 1 Schematické znázornění membránového procesu [3]

Účinnost nebo výkon daného procesu charakterizují dvě základní kritéria, které se nazývají selektivita membrány a intenzita toku permeátu membránou. Intenzita toku permeátu (J), také nazývaná „flux“, je funkcí tlakového rozdílu ΔP , viskozity permeátu μ a odporu vůči toku R_c .

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_c} \quad (1)$$

Obecně může být hodnota intenzity toku permeátu i funkcí času, teploty, charakteru toku a vlastností separovaných složek.

Retence (rejekce) charakterizuje selektivitu procesu vzhledem k separované složce a určuje jaký podíl z částic přicházejících v nástríku je membránou zadržén.

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (2)$$

kde C_F je koncentrace separované složky ve vstupním proudu a C_P je koncentrace látky v permeátu.

Protože R je bezrozměrná veličina, nezáleží na jednotkách, ve kterých je koncentrace vyjádřena. Hodnota R se mění v rozmezí od 0 (separovaná látka i rozpouštědlo procházejí volně membránou) do 1 (úplná retence složky); v tomto případě se jedná o ideální semipermeabilní membránu [3].

Mikrofiltrace se používá v laboratorním i průmyslovém měřítku tam, kde je nutné z kapaliny odstranit částice větší než 0,1 μm . V laboratorních podmínkách jsou separace většinou založeny na dead-end principu pomocí jednoduchých membrán používaných ve všech druzích (hlavně analytických) laboratořích. U aplikací ve větším měřítku je dead-end filtrace většinou nahrazena crossflow filtrací. Jednou z hlavních průmyslových aplikací je sterilizace a čiření všech druhů nápojů a léčiv v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. To lze provést při jakékoli teplotě, dokonce i při nízkých teplotách. MF se také používá k odstranění částic při zpracování ultračisté vody v polovodičovém průmyslu. Novými oblastmi použití jsou biotechnologie a biomedicínská technologie. V biotechnologii je MF využívána při separaci buněk a jako součást membránového bioreaktoru [4].

Regenerace nátěrových hmot je ekonomicky nejvýznamnější aplikací ultrafiltrace. Oplach po barvení, obsahující zbytkové množství nátěru, je stále velmi cenným odpadem, který se díky UF recykluje zpět jako surovina. Proces výroby sýra využívá UF při zpracování mléka. V kovo zpracujícím průmyslu se maziva a chladicí kapaliny používají při řezání kovů, válcování, tažení atd. Ty obvykle tvoří emulze oleje ve vodě. Nakonec se chladicí kapalina kontaminuje, degraduje a je vyřazena. UF je hlavní technologií používanou k frakcionaci tohoto odpadu na permeát vhodný pro kanalizační zpracování a olejový retentát dostatečně kvalitní pro energetické účely nebo na regeneraci oleje [5].

Nanofiltrační membrána dobře zachytává většinu rozpuštěných organických rozpouštědel s molekulovou hmotností 100-200 g/mol a také soli při koncentracích pod 1000-2000 ppm. Membrány jsou také dvakrát až pětkrát propustnější než membrány pro reverzní osmózu brakické a mořské vody. Z těchto důvodů je jejich hlavní aplikací odstraňování nízkých koncentrací kontaminantů z již relativně čisté vody. NF je kupříkladu široce používána jako jednotka pro úpravu pitné vody v místě použití. Ve větším měřítku se podobné membrány používají ke změkčování komunální vody odstraněním síranů a dvojmocných kationtů nebo jako jednotka počáteční předúpravy pro ultračistou úpravu vody [6].

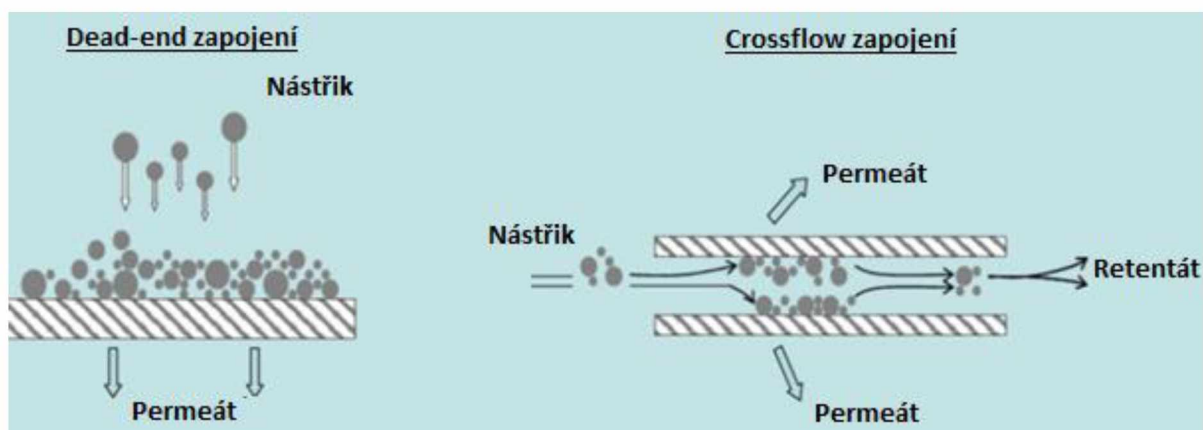
Nejrozšířenější aplikací reverzní osmózy ve světových podmínkách je odsolování mořské a brakické vody pro přípravu pitné vody. Tyto aplikace nevyžadují nutně experimentální ověření procesu, dosavadní poznatky a zkušenosti spolu s výpočtovými programy umožňují provést spolehlivý návrh zařízení i bez zkoušek [5]. Odsolování vody je hlavní, ale ne jediná důležitá aplikace RO. Z hlediska měřítka jsou její další aplikace jednoznačně menší, ale v mnoha případech jsou kvůli hodnotě produktu zastoupeny v mnoha ekonomicky významných oblastech. Aplikace RO najdou využití od kontroly znečištění až po zpracování potravin. Mezi ně patří: úprava odpadních vod papírenského průmyslu, zahuštění mléka předcházející výrobu sýra, zahuštění javorové mízy předcházející výrobu sirupu, úprava odpadních vod ze zpracování niklu a jiných povrchových úprav kovů, zahuštění kávy a další [7].

1.2 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces separace na základě síťového efektu. Používá se k zachycení částic, koloidních částic a mikroorganismů v rozmezí od 0,05 μm do 10 μm . Toto rozmezí zachytu napovídá, že tento proces je dělením suspenzí a disperzí. Mikrofiltrační membrány mohou mít organický i anorganický charakter. MF je často zařazována jako stupeň předúpravy před RO, NF a ED. Nejčastěji se využívá asymetrická a kompozitní konstrukce membrán [3].

1.2.1 Uspořádání procesu

Z hlediska procesních uspořádání, které znázorňuje obrázek 2, existují dva základní typy mikrofiltrace – dead-end a cross-flow. Při dead-end filtraci teče nástříkový proud kolmo na membránu a zachycené částice tvoří na jejím povrchu vrstvu koláče. Tloušťka filtračního koláče se s časem zvyšuje a hodnota toku permeátu rychle klesá. Při cross-flow filtraci protéká nástřík podél povrchu membrány, na němž se zachycuje jen menší část částic. [6]. Udržováním rychlosti toku podél membrány jsou částice zachycené membránou strhnuty z jejího povrchu kolmo tekoucím roztokem. Protože se na povrchu membrány akumuluje materiál v menší míře, má membrána menší tendenci se zanášet a výkon lze udržovat na vyšší úrovni, než je možné u stejného systému pracujícího jako dead-end. Crosflow zapojení je vhodné všude tam, kde se očekává vyšší zanášení membrány [5].

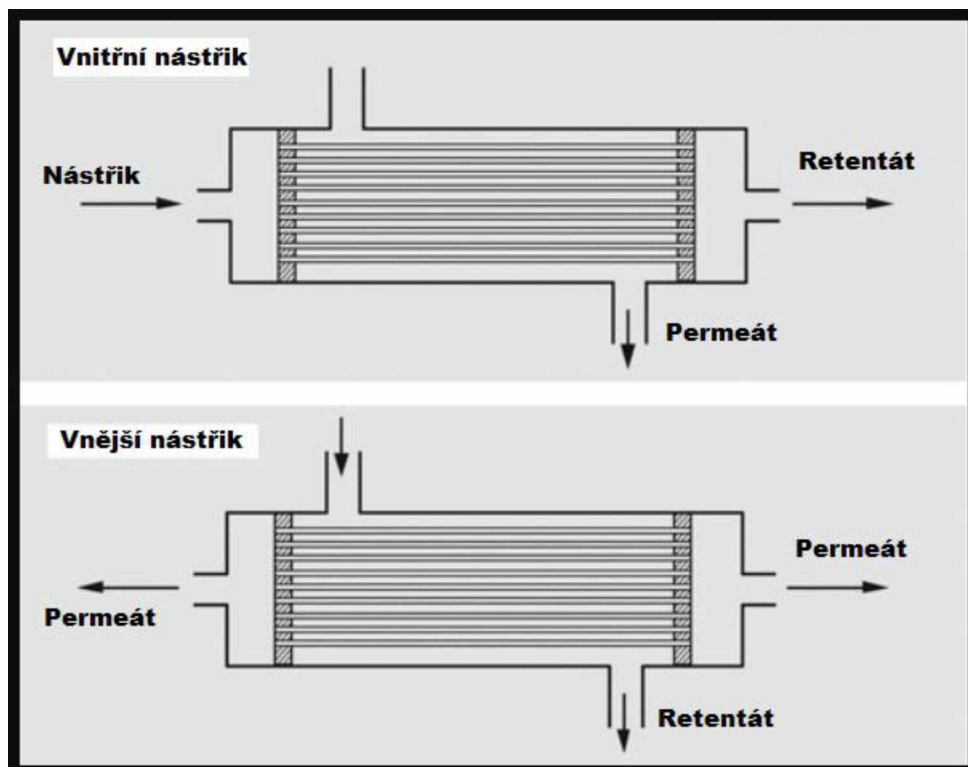


Obrázek 2 Dead-end versus crossflow zapojení

1.3 Membránové moduly a materiály

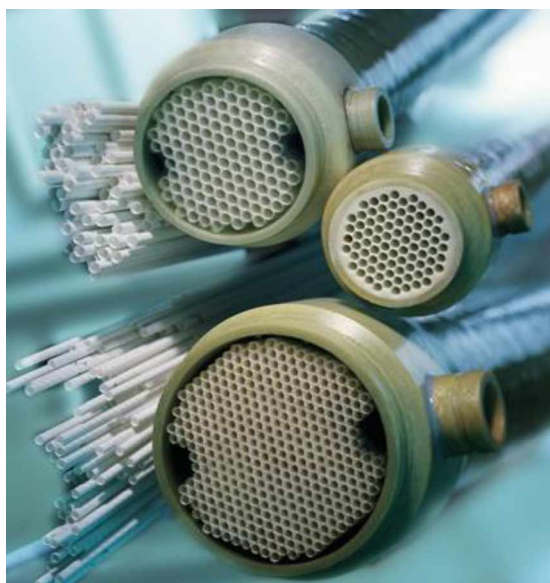
Hlavní účel modulu je umístit membránu do takové sestavy, aby byla efektivně a ekonomicky co nejvýhodnější. Důležitým bodem, kterým se řídí konstrukce modulu, je uspořádání průtoku nástříku kolem membrány. Většina membránových zařízení pracuje v režimu turbulentního proudění [7]. Konfigurace membrán je také ovlivňována cenou a snadností výměny. V současné době se nejvíce využívají pro MF membrány z dutých vláken a tubulární moduly [8]. Cross-flow separační systémy jsou obvykle více modulární. Každý výrobce cross-flow systému má k dispozici standardizované systémy s konkrétním počtem modulů. Každý modul má doporučený průtok pro konkrétní produkt nebo čistotu produktu. Velikost systému se volí vydělením požadovaného průtoku doporučeným průtokem na modul [9].

Moduly z dutých vláken, které lze vidět na obrázku 3, je nejběžnější konfigurací pro MF membrány. Dutá vlákna, které mají průměr zhruba 0,5-1,5 mm, jsou v modulu uspořádána v řádech tisíců. Nejdůležitější předností membrán z dutých vláken v aplikacích pro úpravu vody je to, že není potřeba rozsáhlé předúpravy, protože membránu lze během procesu promývat. Zpětné promývání (backflush) se provádí změnou směru proudění permeátu tak, aby došlo k vyplavení usazených částic, které vytvořily vrstvu koláče na povrchu membrány během separačního cyklu. Membránové moduly z dutých vláken mohou být provozovány ve dvou různých režimech proudění nástříku, které jsou znázorněny na obrázku 3, a tím je zevnitř nebo zvenjšku v závislosti na požadovaný směr toku separace. U konfigurace zvenjšku protéká nástřík z vnějšího povrchu dutého vlákna a permeát se získává z vnitřní strany [10].



Obrázek 3 Režimy proudění nástřiku

Tubulární konfigurace obsahuje trubičky o větším průměru (až 25 mm). Výhodou tubulární membrány je možnost zpracovávat nástřik s vysokým obsahem suspendovaných částic a systém lze snadno mechanicky čistit. Trubkové membrány jsou však dražší než membránové moduly z dutých vláken. Trubková konfigurace se široce používá v potravinářském a nápojovém průmyslu a pro čištění průmyslových odpadních vod [11].



Obrázek 5 Moduly z dutých vláken

Materiály využívané k výrobě membrán se rozdělují do těchto dvou skupin:

1. Materiály vyznačující se hydrofilností, na bázi celulózy, polyakrylonitrilu, hydrofilizovaného polysulfonu atd.
2. Materiály hydrofobní, které se vyznačují vysokou pevností a vysokou odolností, polyvinylidenfluorid, atd.

Materiály první skupiny jsou díky jejich schopnosti inhibice zanášení membrány organickými látkami ve vodě využívány pro stabilní a kvalitní separaci. Na druhou stranu materiály druhé skupiny jsou využívány pro jejich dlouhou životnost, udržení stabilní separace, vysokou mechanickou a chemickou odolnost [10]. Hydrofobní membrány zachytí více proteinů než hydrofilní membrány. Proto je volba hydrofilní membrány pro separační proces zahrnující proteiny výhodnější [12]. V současné době neexistuje optimální materiál, který by byl vhodný pro všechny aplikace.

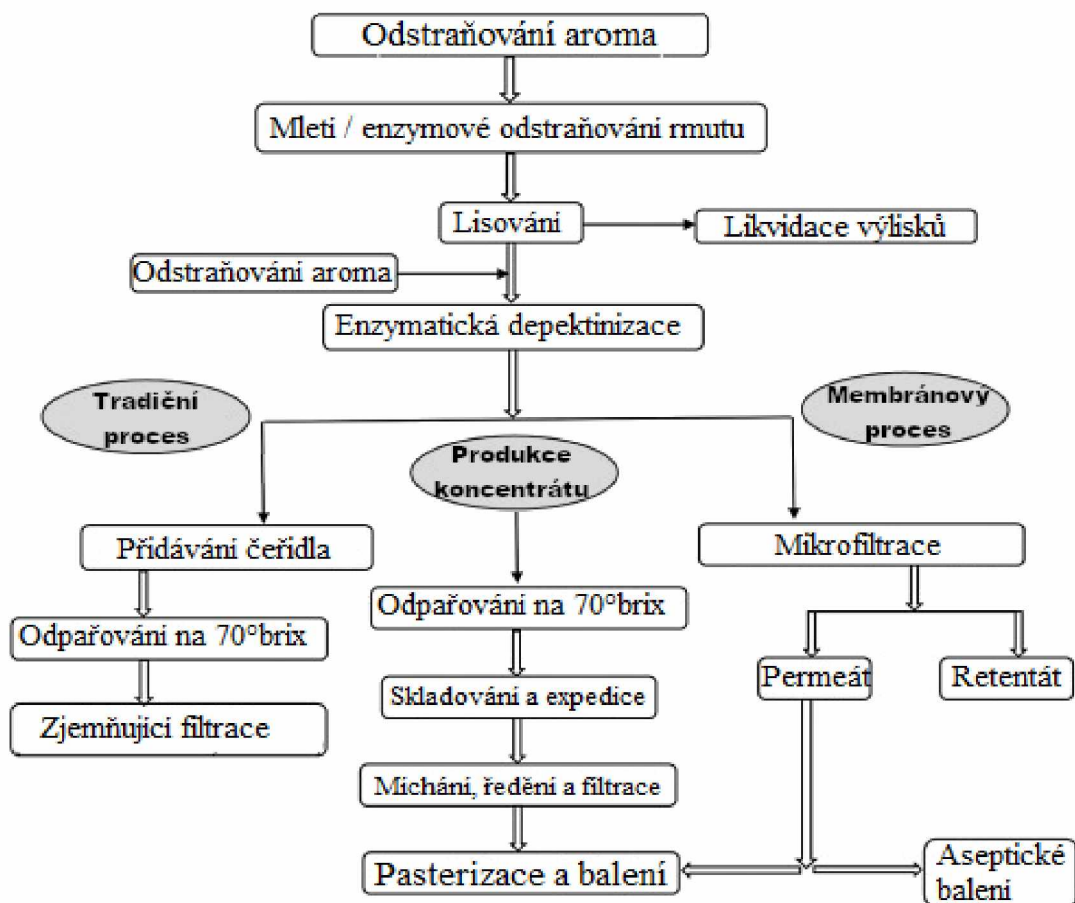
Cena keramické membrány za metr čtvereční se nyní pohybuje kolem 1950 USD a 439 USD za polymerní membrány. To ukazuje, že náklady na výrobu keramických membrán na metr čtvereční jsou asi o 75 % vyšší než náklady na výrobu polymerních membrán. Ve většině případů lze očekávat delší provozní životnost keramických membrán. Dokážou odolat vysoké teplotě, extrémní kyselosti nebo zásaditosti a vysokým provozním tlakům, díky čemuž jsou vhodné pro mnoho aplikací, pro které nelze použít polymerní a jiné anorganické membrány [11].

Organické materiály	Anorganické materiály
akrylonitrilový polymer	oxid hlinitý
acetát celulózy	oxid titaničitý
směsné estery celulózy	oxid křemičitý
regenerovaná celulóza	oxid ceřičitý
nylon	nerezová ocel
polyamid	palladium a jeho slitiny
polysulfon	
polyethersulfon	
polykarbonát	
polyethylentereftalát	
polyethylen	
polypropylen	
polytetrafluorethylen	
polyvinyllidenfluorid	
polytetrafluorethylen	
polyvinyl chlorid	

Tabulka 1 Materiály využívané pro výrobu MF membrán [10]

1.4 Aplikace mikrofiltrace v potravinářství

Membránová technologie se používá v mnoha odvětvích výroby, včetně průmyslu ovocných šťáv. Mikrofiltrace se využívá v kroku čiření procesu výroby ovocných šťáv. Ve srovnání s konvenčními procesy přináší mikrofiltrace následující výhody: separaci lze provádět bez změny teploty, pH roztoku a bez chemických přísad, čímž se snižují výrobní náklady, řeší se problém nakládání s odpady, zlepšuje se kvalita produktu a snižují se náklady na pracovní sílu. Obrázek ukazuje zjednodušení zpracování šťáv, konkrétně jablečného džusu, pomocí mikrofiltrace oproti konvenčním způsobům [11].



Obrázek 6 Sématické porovnání mikrofiltrace a tradičních procesů pro zpracování jablečného džusu [11]

Studená pasterizace piva pomocí mikrofiltrace byla zavedena v komerčním měřítku poprvé roce 1963. Proces v té době nebyl obecně akceptován, ale v poslední době se stal běžnějším. Hlavním cílem je odstranit buňky kvasinek, které jsou poměrně velké, díky tomu je produkt čirý a světlý. Žádoucí je také snížení počtu bakterií. Bylo zjištěno, že 1 μm filtry dokážou odstranit v podstatě všechny kvasinky a také zajistit snížení koncentrace běžných bakterií vyskytujících se v pivu a víně. Kvůli membránovému zanášení separační systémy obvykle zahrnují několik předúprav před finální separací [6].

Víno má vyšší koncentraci alkoholu než pivo, a proto je někdy méně náchylné k mikrobiální kontaminaci. Nicméně mikrofiltrace se rozšířila i do vinařství. Tato nadějná technologie je využívána pro její schopnost zahrnout čiření, filtraci a pasterizaci vína do jednoho jediného kroku v nepřetržitém provozu s dodržáním hygienických požadavků. Nejčastější velikost pórů membrán používaných při mikrofiltraci vína je 0,1 μm a 0,22 pro bílá vína a 0,2 μm pro červená vína. V řadě výzkumů bylo poukázáno na negativní vliv použití póru s velmi malou velikostí, protože mohou u ošetřeného vína změnit chuťové a barevné vlastnosti. Vědci zjistili, že optimální velikost pórů při mikrofiltraci vína je pravděpodobně 0,1 mm. Závisí také na

materiálu membrány a podmínkách filtrace jako je počátečním množstvím nerozpuštěných látek, odrůda vína a teplota zpracování [13].

Bylo prokázáno, že mikrofiltrace je schopna prodloužit trvanlivost mléčných výrobků. Mikrofiltrace zlepšuje sensorické vlastnosti produktu ve srovnání s konvenční tepelnou pasterizací. Mikrofiltrace má navzdory tomu velmi malé použití jako primární způsob zajištění mikrobiální stability mléčného produktu. Odstředěné mléko bylo úspěšně mikrofiltrováno při větší velikosti pórů pro odstranění bakterií a spor způsobujících stárnutí produktu. To umožnilo prodloužit životnost mikrofiltrovaného produktu. Mléko bylo ošetřeno kombinací mikrofiltrace s většími póry a tepelným zpracováním, aby se vytvořily stabilní produkty. Mléko je možné oddělit do dvou proudů. První proud prochází mikrofiltrem, zatímco druhý proud je pasterizován. První proud je typicky odstředěné mléko, ve kterém jsou tukové kuličky zadržovány mikrofiltrací. Tyto dvě frakce mléka se později spojí a mají delší trvanlivost a čerstvější chuť, než kdyby celá šarže prošla pasterizací. Nejběžnější aplikací mikrofiltrace v mlékárenském průmyslu je použití tankových od vzdušňovacích filtrů. Téměř všechny skladovací nádrže pro mléčné výrobky mají od vzdušňovací filtr nádrže. Filtr je 0,22 μm z PTFE hydrofobní membrány a zabraňuje kontaminaci nádrže přes ventilační otvor nádrže, který musí zůstat otevřený do atmosféry. Jednorázová filtrační zařízení jsou snadno dostupná a lze je účinně použít jako jednorázové od vzdušňovací filtry nádrží [9].

Potenciální výhody MF a UF procesů oproti konvenčním filtračním procesům v průmyslu ovocných šťáv jsou nepopiratelné a zahrnují zlepšenou kvalitu produktu a nižší spotřebu energie. Šťávy vyrobené membránovou filtrací mají vynikající kvalitu, potvrzenou fyzikálně-chemickými a sensorickými testy prováděnými v mnoha typech výzkumu. Šťávy čířené MF nebo UF jsou mikrobiologicky vhodné pro konzumaci. Membránové procesy jsou však obecně omezeny problémy souvisejícími se zanášením a relativně krátkou životností membrán. Použití membránových procesů spojených s vhodnou enzymatickou úpravou, mechanickými nebo elektrickými technikami vede k čířeným ovocným šťávám s vysokou nutriční a sensorickou kvalitou. Pokročilé membránové procesy umožňují zvýraznit specifické vlastnosti složek šťávy a očekává se, že otevřou nové trhy pro produkty získané ze šťávy. Lze očekávat další integraci membránových operací za předpokladu, že budou navrženy tak, aby byla v každém kroku zpracování věnována stejná pozornost konečným produktům, vedlejším produktům a odpadům [11].

1.5 Aplikace mikrofiltrace v dalších odvětvích

Vzhledem k rychlému rozvoji průmyslu především v Číně dochází k vypouštění velkého množství těžkých kovů do odpadních vod, které jsou nepřímo vypouštěny do řek nebo jezer a představují tak velkou hrozbu pro zdraví lidstva. Mezi způsoby předúpravy průmyslových odpadních vod mikrofiltrací patří především redukce, srážení a adsorpce, které přeměňují těžké kovy na nerozpustné částice s velikostí větší než $0,1 \mu\text{m}$. V systému koprecipitační mikrofiltrace vytvářejí kovové ionty v odpadní vodě sraženin, které jsou poté odstraněny mikrofiltrací. V kombinovaném procesu mikrofiltrace-adsorpce se při výskytu velkého množství organických látek v odpadních vodách těžkých kovů obvykle jako koagulant používá hydroxid železitý, který může zajistit srážení iontů těžkých kovů, ale také adsorbuje některé organické sloučeniny. Koprecipitace a adsorpce se obvykle kombinují, aby se dosáhlo zlepšení efektu separace. Vědci používají kombinovaný proces neutralizace a mikrofiltrace k čištění odpadních vod obsahujících Zn^{2+} a Pb^{2+} , po přidání flokulantu účinnost odstraňování Zn^{2+} , Pb^{2+} dosahuje 99,92 % a 99,77 %, což je uspokojivý výsledek. Vědci při výzkumu zjistili, že účinnost odstranění Cu^{2+} dosahuje 75,18 %. Za normálních okolností nemůže mikrofiltrační membrána samostatně účinně odstranit ionty těžkých kovů kvůli malé velikosti iontů. Zavedením kombinovaného procesu mikrofiltrační membrány a koprecipitace lze ionty těžkých kovů lépe odstranit [14].

Výroba polovodičů je důležitou oblastí využití mikrofiltrace. Odpadní voda v tomto průmyslu je dalším velkým problémem, protože při přeměně na čipy je křemíkový plátek je oplachován asi 10 m^3 vody. Voda pro oplach je důkladně upravována, aby se odstranily ionty a částice. Aby byla odpadní voda kvalitně zpracována, je nejprve čištěna mikrofiltrací a poté reverzní osmózou. Relativně velké póry MF membrány zjednodušují vybavení potřebné k jejímu použití v místě použití, protože tlak je nižší a propustnost je vyšší. Bez ohledu na běžná kritéria je finální úprava vody provozována v dead-end zapojení [5].

Rekultivace a opětovné použití odpadních vod je velmi zajímavé řešení pro mnoho průmyslových odvětví a zemí, které trpí problémy s nedostatkem vody. Stávající konvenční procesy čištění odpadních vod, které se skládají z koagulace, sedimentace, filtrace atd., často nestačí ke splnění kvality vody požadované pro opětovné použití. Membránové technologie jsou tedy považovány za spolehlivou alternativu pro aplikace rekultivace odpadních vod, protože by mohly hrát klíčovou roli při odstraňování různých fyzických, chemických a mikrobiologických nečistot v odpadních vodách. Pro regeneraci odpadních vod je v současnosti k dispozici široká škála membránových procesů od mikrofiltrace po reverzní osmózu v

závislosti na cílových sloučeninách, které mají být odstraněny. Membránové procesy, jako je nanofiltrace a RO, mohou odstranit i rozpuštěné ionty, ale při vysoké ceně za spotřebu energie. Průmyslové závody se tedy zdráhají přijmout takové energeticky náročné procesy. V této souvislosti se MF nebo ultrafiltrace jeví jako atraktivnější, pouze pokud jde o separaci částicových nečistot, protože umožňují vyšší průtoky při relativně nízkých tlacích. Membrány MF/UF jsou široce používány jako krok předúpravy k odsolování nebo odstraňování organických látek namísto konvenčních procesů čištění nebo pískové filtrace. V určitých případech však MF/UF samotné nebo v kombinaci s fyzikálně-chemickým nebo biologickým čištěním, jako je koagulace, adsorpce, tvorba micel a procesy aktivovaného kalu, jsou schopny zajistit regenerovanou odpadní vody, které splňují stanovená hygienická kritéria [15].

Konvenční úprava vody může zahrnovat chemická činidla (síran hlinitý, vápno, polymery), koagulaci, flokulaci, sedimentaci, filtraci a dezinfekci, obvykle chlórem. Tyto konvenční metody založené na fyzikálních a chemických principech nemohou poskytnout absolutní účinnost separace, zatímco MF mohou poskytnout úplné odstranění většiny bakterií a všech protozoálních cyst [16]. MF částečně odstraňuje patogenní mikroorganismy. MF odstraní mikronové částice v závislosti na velikosti pórů. Teoreticky tento proces může odstranit bakterie (velikosti 1-10 um), ale viry, které jsou mnohem menší (velikost 0,01 - 0,1 um), mohou projít. Studie prokázaly, že částice větší jak 2 um byly odstraněny z 98 % a u částic větších jak 5 um bylo dosaženo odstranění až 99,8 % [10].

1.6 Mikroorganismy ve vodách

Monitorování mikrobiologické kvality pitné vody se z velké části opírá o vyšetření indikátorových bakterií, jako jsou koliformní bakterie, *Escherichia coli* a *Pseudomonas aeruginosa*. Mikrobiologická kvalita pitné vody je v zájmu spotřebitelů, dodavatelů vody, regulačních orgánů a orgánů veřejného zdraví. Uvádí se, že většina sporadických případů střevních onemocnění přenášených vodou není detekována. Pokud zjištěna je, nemusí být rozpoznána jako související s kvalitou vody. Choroby přenášené MO ve vodě mohou být zodpovědné za jednu třetinu střevních infekcí na celém světě. Odhaduje se, že kvalita vody a lidská hygiena jsou zodpovědné za 40 % všech úmrtí a 5,7 % z celkové zátěže nemocí vyskytující se na celém světě. Lidé, hospodářská zvířata a divoká zvířata jsou zdrojem fekální kontaminace; obecně vzrůstá nejvyšší riziko onemocnění přenášených vodou z lidských fekálních odpadů. Ve vodě lze nalézt široké spektrum patogenních agens a rutinní sledování jejich přítomnosti je nepraktické. Tradičně byla mikrobiální bezpečnost pitné vody potvrzována sledováním nepřítomnosti mikroorganismů pocházejících z fekálií [17].

1.6.1 *Escherichia coli*

Escherichia coli patří mezi fekální koliformní bakterie a je specifitějším indikátorem fekální kontaminace než jiné fekální koliformní druhy, její výskyt naznačuje přítomnost patogenních nebo potenciálně patogenních bakterií způsobujících onemocnění a také naznačuje rozsah a povahu kontaminantů [18]. Je gramnegativní, fakultativně anaerobní, tyčinkovitá, koliformní bakterie rodu *Escherichia*, která se běžně vyskytuje v dolní části střeva teplokrevných organismů [17]. Buňky jsou typicky tyčovitěho tvaru a jsou asi 2,0 μm dlouhé a 0,25–1,0 μm v průměru, s objemem buněk 0,6–0,7 μm^3 [19]. Bakterie *E. coli* jsou schopné přežít ve vodě po dobu 4–12 týdnů a v současnosti se jeví jako indikátor pro zajištění přesné bakteriální kontaminace fekáliemi v pitné vodě, protože jsou k dispozici jednoduché, cenově dostupné, rychlé, citlivé a přesné detekční techniky [20]. *E. coli* jsou přítomny ve střevech lidí a zvířat a jsou uvolňovány do prostředí ve stolici. Kontaminace může být způsobena únikem odpadních vod, přetečením kanalizace způsobeným bouřkami a náhodným nebo záměrným únikem do přijímajících vodních útvarů, stejně jako odtékáním vody ze zemědělské půdy nebo přímo od hospodářských zvířat a ptáků. Čistírny odpadních vod mohou být také zdrojem patogenní *E. coli* a ty se mohou šířit v říčních systémech. Dokonce i nízké úrovně kontaktu s kontaminovanou vodou v řekách nebo plážích jsou významné a mohou vést k propuknutí gastroenteritidy. Při určování rizika určitých činností je však nejdůležitější množství vody, které bude pravděpodobně požit. Přestože koliformní bakterie obvykle nezpůsobují vážná onemocnění, používají se k indikaci přítomnosti více patogenních bakterií a virů [21].

1.6.2 Enterokoky

Enterococcus je velký rod bakterií mléčného kvašení z kmene *Firmicutes*. Enterokoky jsou grampozitivní koky, fakultativně anaerobní, které se často vyskytují v párech (diplokoky) nebo s krátkých řetězcích a je obtížné je odlišit od streptokoků pouze na základě fyzikálních vlastností [22,23]. Přestože enterokoky nejsou schopny tvořit spory, snášejí širokou škálu podmínek prostředí: extrémní teploty (10–45 °C), pH (4,6–9,9) a vysoké koncentrace chloridu sodného [24].

Společně s *E. coli* se enterokoky používají jako indikátor fekální kontaminace ve sladké vodě a v mořské vodě jsou enterokoky považovány dokonce za lepší indikátor fekálního znečištění než *E. coli* [25].

1.6.3 Kvasinky

Kvasinky jsou eukaryotické, jednobuněčné mikroorganismy klasifikované jako členové říše hub. První kvasinky vznikly před stovkami milionů let a v současnosti je rozpoznáno nejméně 1500 druhů [26]. Velikosti kvasinek se velmi liší v závislosti na druhu a prostředí, typicky měří 3–4 μm v průměru, ačkoli některé kvasinky mohou dorůst až do velikosti 40 μm [27]. Většina kvasinek se množí nepohlavně mitózou a mnoho z nich tak činí procesem asymetrického dělení známým jako pučení. Druh kvasinek *Saccharomyces cerevisiae* přeměňuje sacharidy na oxid uhličitý a alkoholy prostřednictvím procesu fermentace. Produkty této reakce se používají při pečení a výrobě alkoholických nápojů po tisíce let [28].

Velikost uvedených mikroorganismů se pohybuje v rozmezí cca 1-10 mikronů. To znamená, že tyto bakterie a kvasinky se mohou z vodných systémů separovat vhodným membránovým procesem. Např. mikrofiltrace je s výhodou využívána pro čiření a pasteraci nápojů. Při těchto aplikacích je hlavním problémem zanášení membrán.

2 Zanášení membrán při použití tlakových membránových procesů

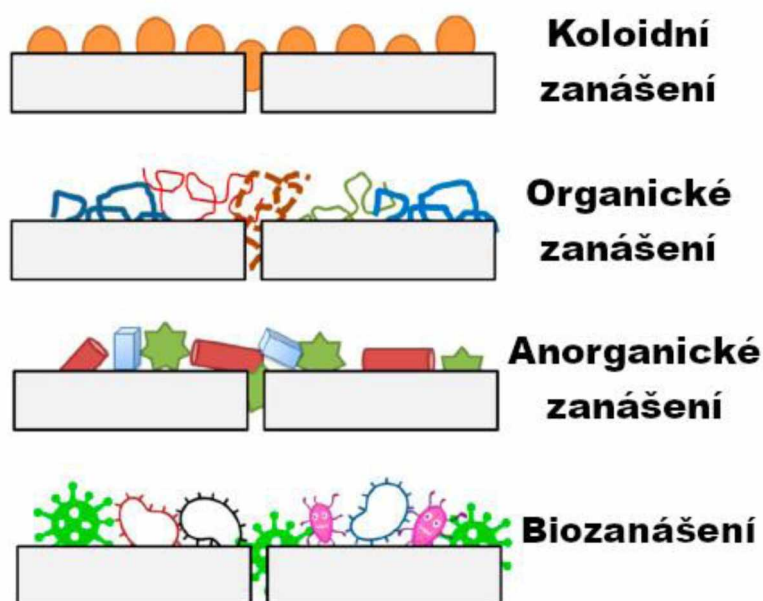
Zanášení membrán je jednou z hlavních nevýhod, se kterými se setkáváme při praktické aplikaci procesů membránové separace. Čištění membrány je důležité pro snížení zanášení a udržení výkonu membrány. V souladu s tím má účinný způsob čištění v současnosti zásadní význam pro membránové separační procesy při úpravě vody. K čištění nečistot a celkovému zlepšení celkové účinnosti membrán je zapotřebí důkladný výzkum čisticích postupů. Pro čištění membrán se dosud používají fyzikální a chemické metody.

Pojem zanášení znamená hromadění částic, makromolekul, biomolekul, solí, koloidů atd. na povrchu membrány nebo ve struktuře pórů. Pro porozumění principu seskupování znečišťujících látek na povrchu membrána a v jejích pórech je důležitá jejich charakterizace. Zanášení je komplexní jev ovlivněný různými faktory, jako je např. transmembránový tlak, rychlost příčného toku a teplota. Dále charakteristikou nástřiku jako je forma a velikost znečišťujících látek, koncentrace znečišťujících látek a pH nástřiku. A v neposlední řadě hydrofilní a hydrofobní vlastnosti membrány, drsnost, velikost a typ pórů [1].

2.1 Znečišťující látky a jejich klasifikace

Na základě chemické povahy znečišťujících látek, membránového procesu a typů znečišťujících látek a také jejich interakce s povrchem membrány se udává několik typů

znečištění membrán. Zanášení mikrofiltračních membrán může zahrnovat anorganické zanášení, koloidní zanášení, biologické zanášení a organické zanášení. Anorganické zanášení je akumulace anorganických sraženin, jako jsou hydroxidy kovů na povrchu membrány nebo v pórových strukturách. Koloidní zanášení zahrnuje řasy, bakterie, některé přírodní organické látky a koloidy. Biozanášení je tvorba biofilmů na povrchu membrány. V důsledku mikrobiální aktivity tyto biofilmy tvoří biopolymery. Organické znečištění zahrnuje proteiny, aminosacharidy, polysacharidy a polyoxyaromáty [29]. Obrázek 8 znázorňuje tyto čtyři typy znečištění a tabulka 5 ukazuje mechanismus těchto typů.



Obrázek 7 Ilustrace koloidního, organického anorganického a biozanášení [1]

Typ zanášení	Mechanismus zanášení
koloidní zanášení	zúžení pórů, zanášení pórů
organické zanášení	zúžení pórů, vznik gelu/koláče
anorganické zanášení	zúžení pórů, vznik gelu/koláče
biozanášení	zúžení pórů, zanášení pórů, vznik gelu/koláče (nejvýznamnější)

Tabulka 2 Typy a mechanismy zanášení [1]

Nečistoty interagují s povrchem membrány jak fyzikálně, tak chemicky, ale chemická interakce mezi povrchem membrány a nečistotami může degradovat materiál membrány. Hydrofobní interakce, vodíkové vazby, van der Waalsovy síly a makromolekulární interakce způsobují nevratný pokles toku permeátu. Interakce mezi nástřikem a polymerní membránou jsou často ovlivněny molekulární velikostí a nábojem polymeru. Vratný pokles toku permeátu je vyvolán

koncentračními výkyvy, které akumulují rozpuštěné látky a částice na povrchu membrány v kondenzované sekundární vrstvě nebo tekutém filmu [30].

Při koloidním znečištění mohou částice fyzicky ovlivňovat povrch membrány a blokovat póry. Může také způsobit vytvoření vrstvy koláče a zabránit transportu na povrch. Organické nečistoty by se adsorpcí dostávaly do membrány. Anorganické nečistoty jsou náchylnější k vysrážení na povrchu membrány v důsledku změny pH nebo oxidace. Bio nečistoty způsobují tvorbu biofilmu přilnutím k povrchu membrány. Proteiny jako hydrofobní sloučeniny se díky hydrofobním interakcím snadněji adsorbují na povrchu hydrofobních membrán než hydrofilní rozpuštěné látky [31].

2.2 Metody čištění mikrofiltračních membrán

Čištění membrán je nejpoužívanější metodou pro řešení problému ztráty účinnosti membrán. Čištění membrán lze provádět dvěma způsoby na základě mechanismů odstraňování nečistot: fyzikálním a chemickým čištěním.

2.2.1 Fyzikální čištění

Odstranění nečistot z povrchu membrány působením hydraulických nebo mechanických sil se nazývá fyzikální čištění. Nejpoužívanější fyzikální metody čištění jsou: hydraulické a mechanické metody. Kromě těchto metod byly v posledních letech vyvinuty inovativní metody, jako jsou čištění ultrazvukem a použití pulsního elektrického pole [32].

Zpětný tok je založen na změně směru permeátu v dopředném a zpětném směru po určitou dobu. Tato metoda se většinou používá k odstranění koloidních částic z povrchu membrány. Dopředné proplachování se provádí čerpáním permeátu do plnicí sekce při tlaku dostatečně vysokém, aby znečišťující látka opustila povrch membrány [33].

Proplachování vzduchem může být aplikováno současně během separace, aby se snížilo zanášení. Úlohou vzduchu je uvolňovat nečistoty z povrchu membrány. Touto metodou je nejvyšší účinnosti dosaženo u plochých deskových a tubulárních membrán, zatímco účinnost je nižší u membrán z dutých vláken a spirálově vinutých membrán [34].

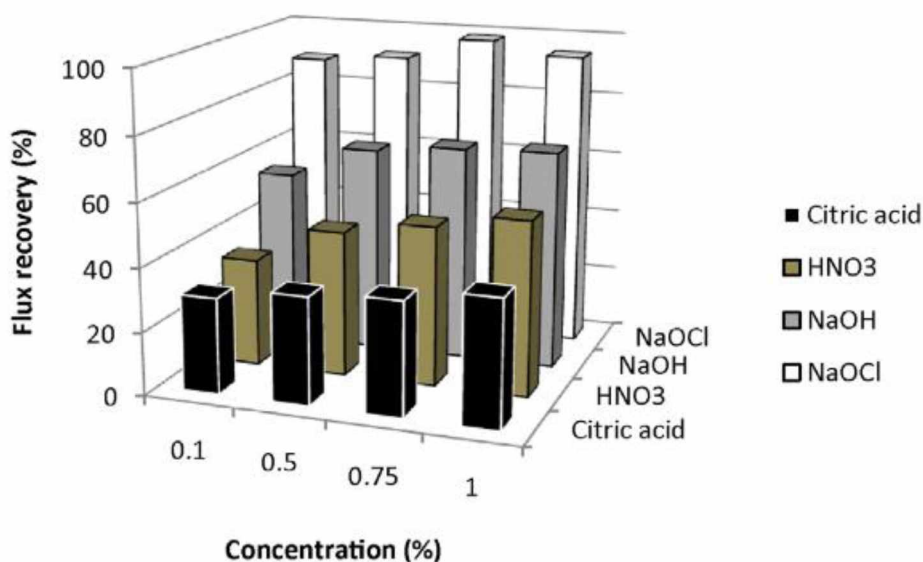
Výkon zpětného proplachu je ovlivněn použitým tlakovým rozdílem a konkrétní aplikací [35].

Fyzikální čištění se používá především pro vratné znečištění membrán, zatímco nevratné znečištění vyžaduje chemické čištění.

2.2.2 Chemické čištění

Hlavním cílem čištění membrány je obnovit původní průtok permeátu odstraněním zanášecí vrstvy inhibující tok z povrchu membrány a odstranit vysrážené látky o malé molekulové hmotnosti ze struktury membrány. Primárním rysem procesu chemického čištění je heterogenní reakce mezi roztokem detergentu a znečištěnou vrstvou [36]. Velké množství chemických čisticích prostředků je komerčně dostupných; ty běžně používané spadají do šesti kategorií: alkálie, kyseliny, chelatační činidla pro kovy, povrchově aktivní látky, oxidační činidla a enzymy. Výběr vhodného chemického čisticího prostředku je v membránovém procesu kritický, protože použití nekompatibilního čisticího prostředku by mohlo vést ke snížení toku, špatnému odstranění znečišťujících látek, dodatečným nákladům v důsledku nadměrného používání chemikálií, a dokonce i ke zkrácení životnosti membrány [37]. Při výběru čisticí látky je zapotřebí brát zřetel také na další důležité faktory, jako je snadnost, s jakou jej lze dávkovat a oplachovat, jeho chemická stabilita během použití, cena a bezpečnost.

Chemická a tepelná odolnost membrán se velmi liší v závislosti na tom, které polymery byly použity ve výrobním procesu. Polysulfonové membrány jsou odolné v rozmezí pH 1-13 a teplotám do 80°C. Jsou poměrně odolné vůči oxidačním činidlům, jako je chlornan. Na druhou stranu membrány z acetátu celulózy lze použít pouze při teplotách do 40 °C a v rozmezí pH 3-8. Mikrofiltrační membrány složené z oxidu hlinitého jsou odolné proti korozi a lze je čistit chlornanem sodným nebo hydroxidem sodným a také kyselinou dusičnou [36].



Obrázek 8 Efekt obnovy intenzity toku permeátu různých čisticích činidel při různých koncentracích [37]

V posledních desetiletích nabyly membrány na významu v separačních technologiích, zejména díky své vysoké propustnosti, snadné obsluze, nenáročnosti na prostor a snadnému rozšíření systému. Největší nevýhodou použití membrán je jejich zanášení. Nečistoty mohou na základě své struktury pronikat póry a ucpávat je nebo se mohou hromadit na povrchu a vytvářet vrstvu koláče, což může způsobit snížení propustnosti membrány. Působivého pokroku bylo dosaženo v konstrukci membrán, které jsou odolnější vůči zanášení. Pro zlepšení životnosti a propustnosti membrán je však stále zapotřebí jejich čištění. Proces čištění a výběr prostředků závisí na typu membrán a typu znečišťujících látek [1].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části diplomové práce byly proměřeny modelové vzorky vybraných mikroorganismů a ověřena schopnost jejich separace na MF keramické membráně. Přitom byl studován vliv tlakového rozdílu, rychlosti nástřiku a koncentrace mikroorganismů na rejekci a výkon MF. K jednotlivým úkonům bylo využito různých směsí agarů, chemikálie pro barvení mikroorganismů podle Grama, přípravek Savo pro čištění membrány, modelové kultury vybraných mikroorganismů ze sbírek mikroorganismů a reálné vzorky z pivovarů.

3.1 Kultivační půdy

Malt agar

Složka	g/l
sladový extrakt	30,0
agar	15,0

GTB agar

Složka	g/l
enzymatický hydrolyzát kaseinu	5,0
hovězí extrakt	3,00
glukóza	1,00
agar	15,00

MPA agar

Složka	g/l
Kvasnicový extrakt	2,000
L-lysin hydrochlorid	5,000
Chlorid sodný	5,000
Xylóza	1,250
Sacharóza	1,250
Laktóza	1,250
Citrát železito amonný	0,800
Thiosíran sodný	5,000
Fenolová červeň	0,080
Síran hořečnatý	1,500
Kanamycin	0,008
Kyselina nalidixová	0,037
Agar	12,000

3.2 Roztoky a ostatní chemikálie

Fyziologický roztok – byl připraven z 8,5 g NaCl na 1 litr demineralizované vody

Barvení podle Grama:

Krystalová violet' – byla připravena z 5 g krystalové violeti, 200 ml ethanolu (roztok A) a 1% šřavelanu amonného (roztok B). Bylo smícháno 20 ml roztoku A a 80 ml roztoku B a zfiltrováno.

Lugolův roztok – byl připraven z 1 g I₂, 2 g KI a 300 ml demineralizované vody

Karbolfuchsin – byl připraven z 1 g bazického fuchsinu, 10 ml ethanolu a 5% vodného roztoku fenolu. Koncentrovaný karbolfuchsin byl naředěn destilovanou vodou v poměru 1:10.

Ostatní chemikálie

Savo, Bochemie s.r.o. – účinná látka: chlornan sodný a hydroxid sodný

Aceton, INCHEMA s.r.o. – čistota 99 %

3.3 Použité přístroje

Parní sterilizátor (autokláv), SYSTEC VX40

Biologický termostat, Memmert IN55

Předvážky, KERN 573

Mikroskop, Motic BA310E

3.4 Vyšetřované vzorky

modelové vzorky sbírkových kultur mikroorganismů

Saccharomyces cerevisiae (ze sbírky mikroorganismů KBBV Univerzity Pardubice)

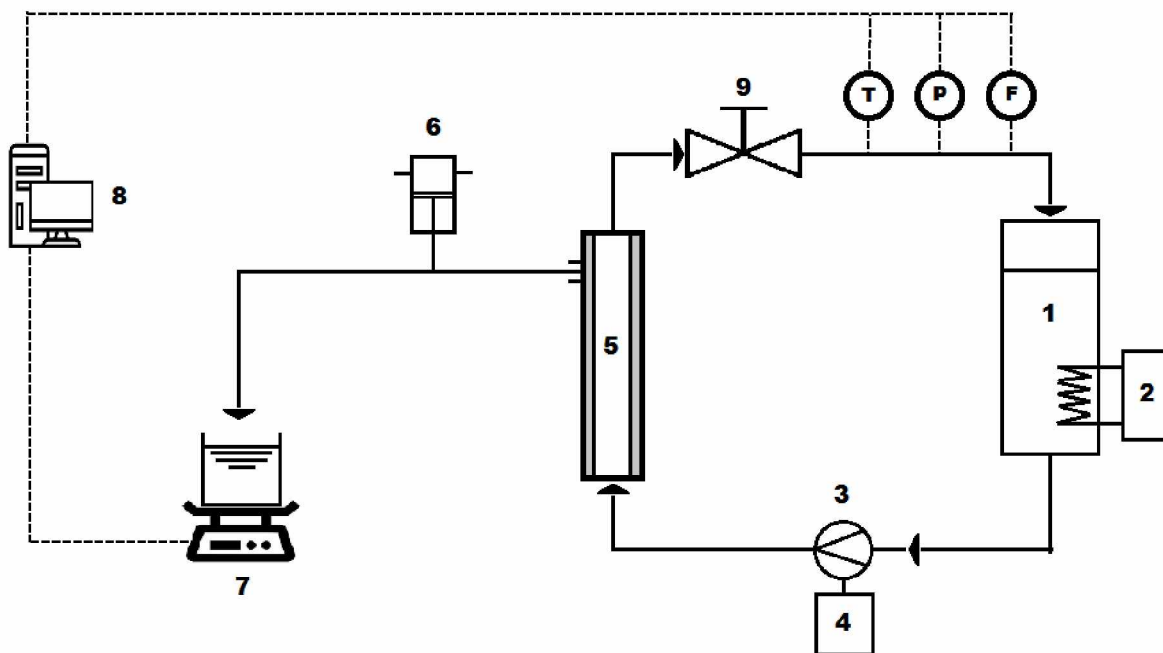
Escherichia coli (ze sbírky mikroorganismů KBBV Univerzity Pardubice)

Enterococcus faecalis (ze sbírky mikroorganismů KBBV Univerzity Pardubice)

reálné vzorky z pivovarů:

- 1) vzorek z výroby piva z výzkumného fakultního pivovaru MENDELU v Brně, fakulta agronomická
- 2) vzorek oplachové vody z Pivovaru Zbraslavice s.r.o., Zbraslavice

3.5 Mikrofiltrační jednotka



1 – zásobník, 2 – termostat, 3 – čerpadlo, 4 – variátor otáček, 5 – membránový modul, 6 – backflush, 7 – digitální váhy s kádinkou, 8 – počítač, 9 – škrťací ventil, T – teplotní čidlo, P – tlakoměr, F – průtokoměr

Proměřovaný vzorek umístěný do zásobníku byl temperován cirkulací vody. Odtud byl čerpán čerpadlem do membránového modulu, kde byl vzorek separován na permeát, který byl jímán do nádoby s digitální vahou a nástřik, který pokračoval přes regulátor tlaku a zařízení měřící vlastnosti separačního procesu zpět do zásobní nádrže. Váhy s permeátem propojené s PC v pravidelných intervalech zaznamenávaly přírůstky hmotnosti. Teplotní čidlo, tlakové čidlo a rotometr propojené s PC měřily fyzikální vlastnosti a průběžně zaznamenávaly hodnoty.

K aparatuře byla připojena jednotka pro zpětný proplach připojená na rozvod tlakového vzduchu.

Program uložený v PC umožňoval záznam měřených veličin. Pro správnou funkci programu byly vždy před začátkem měření zadány vstupní údaje: název souboru, časový interval snímání dat, hustota permeátu, aktivní filtrační plocha membrány. Během měření tak bylo možno sledovat průběh experimentu, tj. zaznamenávané hodnoty času, teploty, tlaku, množství permeátu a intenzity průtoku permeátu (fluxu). Všechny tyto údaje byly uloženy do předem označeného datového souboru.

3.6 Vlastnosti membrány

K experimentům byla použita keramická mikrofiltrační membrána NEL T01070 025001 CZ (výrobce MEMBRALOX, Francie) se střední velikostí pórů 200 nm. Jde o trubkovou keramickou membránu s aktivní vrstvou ZrO₂ na vnitřním povrchu trubičky.

Parametry použité membrány:

vnitřní průměr:	7 mm
vnější průměr:	10 mm
celková délka membrány:	0,25 m
efektivní délka membrány:	0,225 m
aktivní povrch:	$4,838 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
střední velikost pórů aktivní vrstvy:	200 nm
střední velikost pórů nosiče:	12 μm

3.7 Postup experimentů

Před začátkem experimentů byla provedena dezinfekce aparatury přípravkem Savo. Po dezinfekci následovalo vymytí Sava vodou. Do vymyté aparatury s obsahem cca jednoho litru demineralizované vody byl přidán stejný objem roztoku modelového vzorku nebo vzorku z pivovaru. Před mikrofiltrací byl odebrán vzorek nástřiku pro následné zjištění počtu mikroorganismů. Následovalo provedení mikrofiltrace. Během mikrofiltrace byl po ustanovení intenzity toku permeátu odebrán vzorek permeátu pro zjištění množství mikroorganismů. Po ukončení mikrofiltrace byla aparatura zbavena zbytkového množství mikroorganismů proplachem roztokem dezinfekce a následně demineralizovanou vodou. Nakonec následovalo rozebrání membránového modulu a mechanické čištění membrány.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na základě provedených experimentů byly vyhodnoceny závislosti intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu, rychlosti nástřiku, koncentraci a druhů mikroorganismů pro modelové vzorky mikroorganismů a pro reálné vzorky z pivovarů.

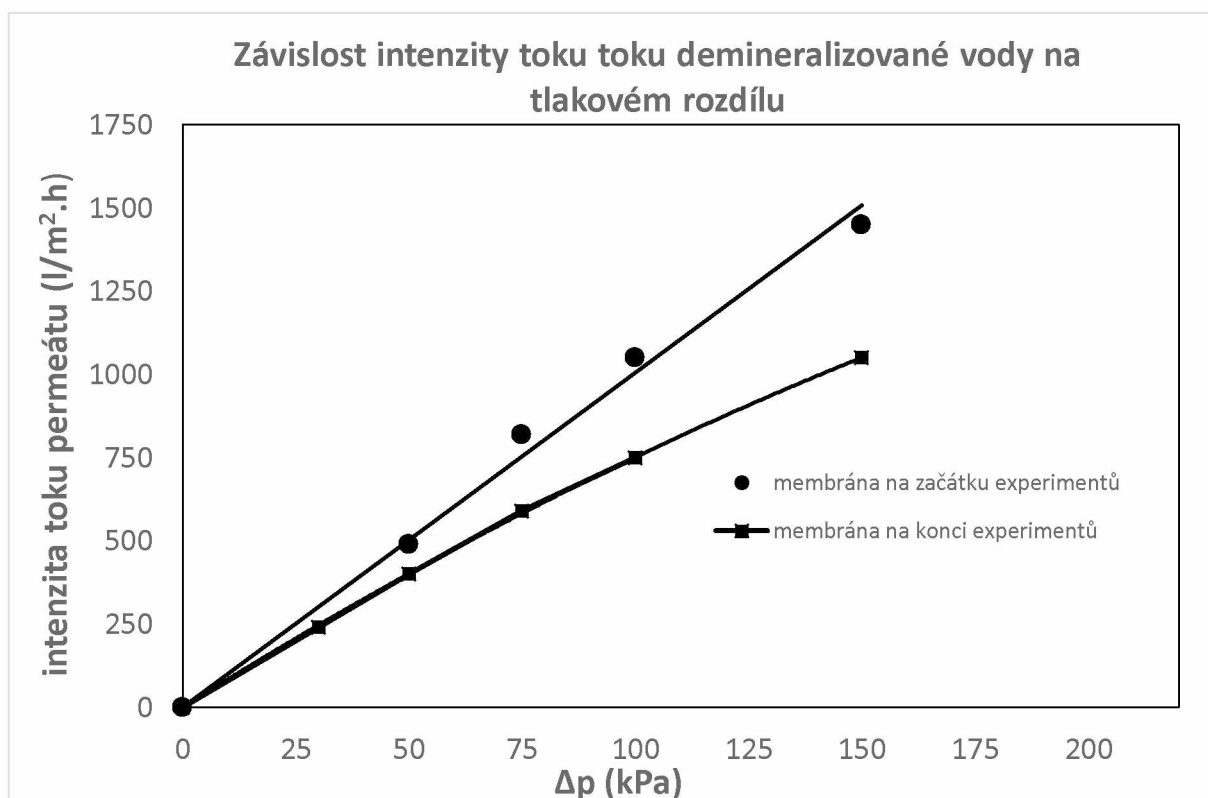
4.1 Přehled výsledků jednotlivých měření

Vzorek měření	typ vzorku	CFU (MALT) / ml	CFU (GTB) / ml	CFU (MPA) / ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,15 \cdot 10^6$	-	-	100 %	50	2,36
	permeát	0	-	-			
<i>Enterococcus f.</i>	nástřik	-	$2,56 \cdot 10^6$	-	99,98 %	50	2,53
	permeát	-	$2,63 \cdot 10^2$	-			
<i>Enterococcus f.</i>	nástřik	-	$2,69 \cdot 10^6$	-	99,99 %	50	1,62
	permeát	-	$2,46 \cdot 10^2$	-			
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,47 \cdot 10^4$	-	-	100 %	50	1,63
	permeát	0	-	-			
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,15 \cdot 10^6$	-	-	100 %	50	2,45
	permeát	0	-	-			
<i>Echerichia coli</i>	nástřik	-	-	$9,09 \cdot 10^7$	99,96 %	50	2,42
	permeát	-	-	$3,04 \cdot 10^4$			
<i>Echerichia coli</i>	nástřik	-	-	$1,67 \cdot 10^4$	100 %	50	2,43
	permeát	-	-	0			
<i>Enterococcus f. a E. coli</i>	nástřik	-	$1,29 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^5$	100 %	50	2,38
	permeát	-	0	0			
Vzorek piva (MENDELU)	nástřik	$9,04 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^5$	-	80,21 %	50	2,34
	permeát	$1,85 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^4$	-			

Tabulka 3 Přehled výsledků jednotlivých měření

4.2 Závislost intenzity toku vody na tlakovém rozdílu

Z grafu 1 je zřejmý rozdíl v intenzitě toku permeátu mezi membránou na začátku provádění experimentů a po určité době (cca 2 měsíce). Postupné nevratné zanášení pórů membrány během experimentů má pravděpodobně za následek i nelineární průběhy závislosti naměřené pro různé tlaky.



Graf 1. Závislost intenzity toku demineralizované vody na tlakovém rozdílu

Z naměřené závislosti průtoku demineralizované vody na tlakovém rozdílu byla lineární regresí stanovena rovnice přímky ve tvaru:

$$J_0 = 2,728 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta p$$

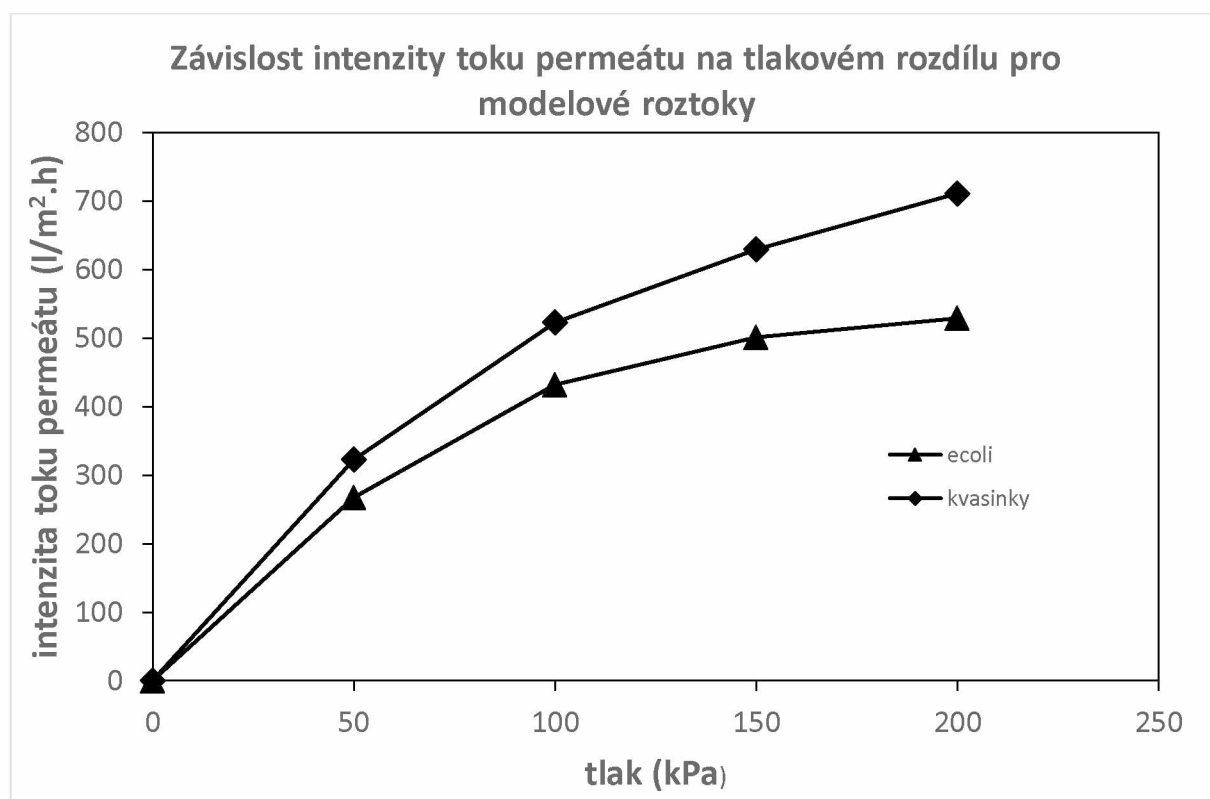
Z této rovnice vyplývá, že pro podmínky měření ($t = 22^\circ\text{C}$, $\mu = 0,9545 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) je podle rovnice (1) odpor membrány $R_m = 3,881 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

4.3 Experimenty s modelovými roztoky

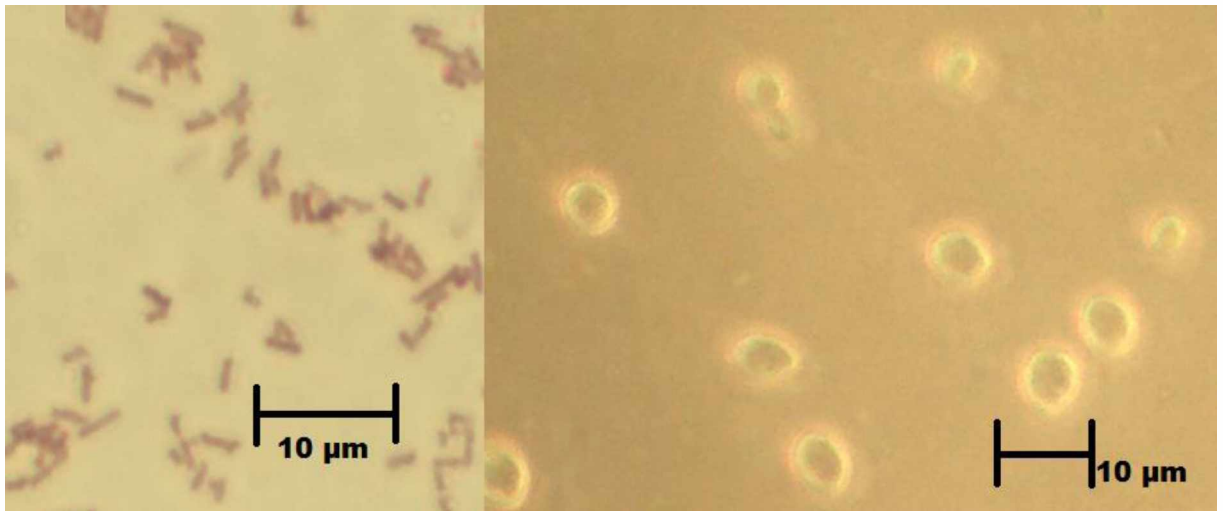
Z provedených experimentů s modelovými vzorky mikroorganismů byly vyhodnoceny závislosti intenzity toku permeátu na rozdílu tlaku a na čase. Účinnost separace byla vyhodnocena pomocí plotnové metody (stanovení počtu narostlých kolonií). Dále je z naměřených dat vyhodnocena závislost rychlosti nástřiku a účinnost zpětného proplachu.

4.3.1 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu

Z grafu 2 je patrné, že při nižších hodnotách transmembránového tlakového rozdílu pro různé roztoky stoupala intenzita toku permeátu téměř lineárně se zvyšujícím se tlakovým rozdílem. Od určité hodnoty tlakového rozdílu (cca 50 -100 kPa) se však intenzita toku měnila nelineárně. Tento graf také poukazuje na vliv tvaru a velikosti mikroorganismů na intenzitu toku permeátu, tj. čím menší je velikost mikroorganismů, tím víc se membrána zanáší a tím menší je intenzita toku permeátu.

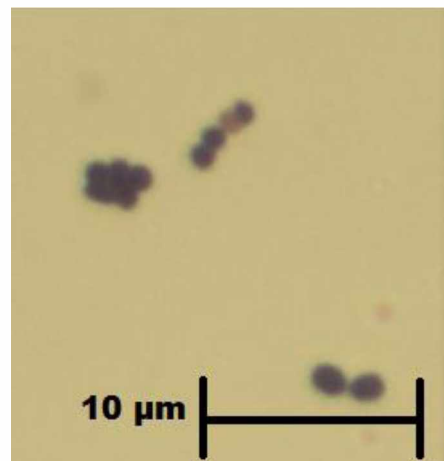


Graf 2. Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro modelové roztoky mikroorganismů



Obrázek 9 Porovnání velikosti *E coli* (vlevo) a *Saccharomyces cerevisiae* (vpravo)

Oba druhy mikroorganismů byly sledovány mikroskopem a následně vyfoceny kamerou. *E. coli* byla obarvena dle Grama a 1000x zvětšena v rozhraní imersního oleje. Ze vzorku kvasinek byl připraven nativní preparát, sledován ve fázovém kontrastu a 400x zvětšen.



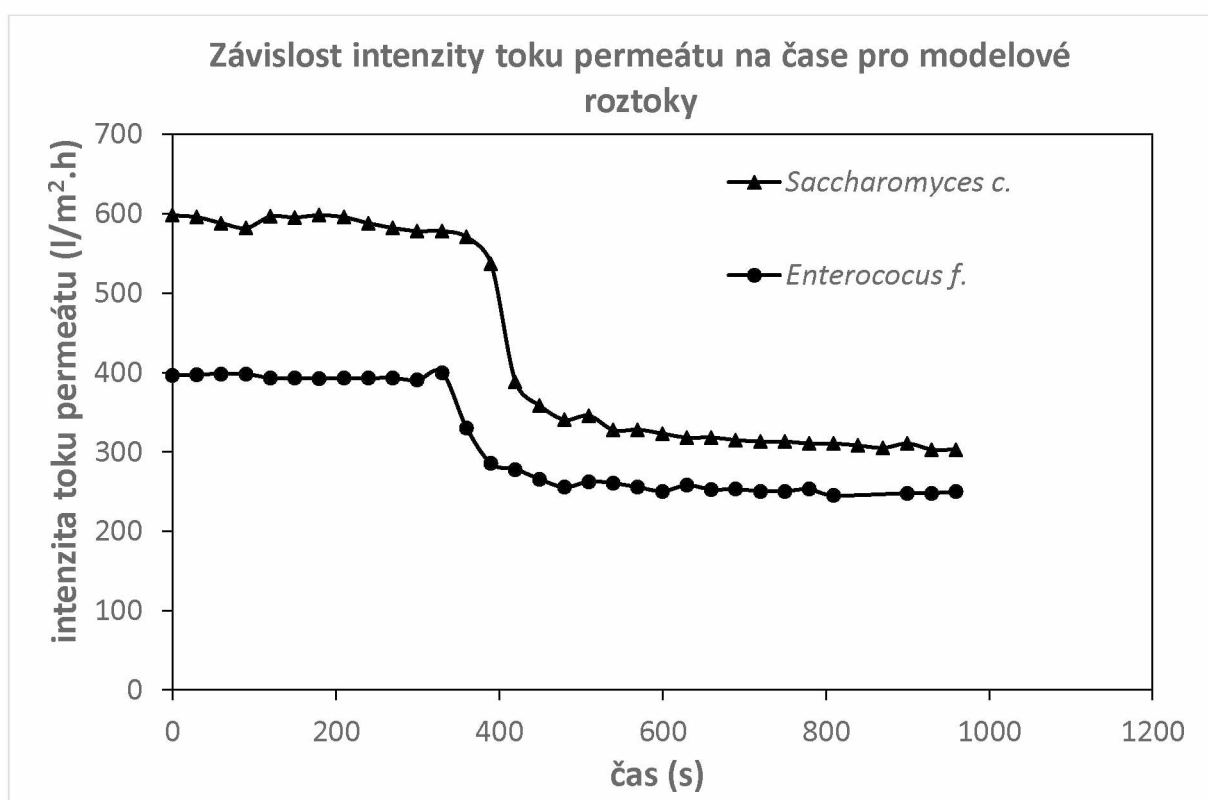
Obrázek 10 Velikost *Enterococcus faecalis*

Obrázek poukazuje na velikost vzorku *Enterococcus faecalis*, který byl obarven podle Grama a 1000x zvětšen v rozhraní imersního oleje.

Z uvedených obrázků 9 a 10 je zřejmé, že *E. coli* je ve tyčinkovitého tvaru a přibližné velikosti 1,5 µm, *Saccharomyces cerevisiae* je kulovitého tvaru s průměrem cca 3-5 µm a *Enterococcus faecalis* je oválného tvaru s průměrem 0,5-1 µm.

4.3.2 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro modelové roztoky mikroorganismů

Z grafu 3 vyplývá, že v obou případech byl v čase 330 s do systému přidán modelový roztok. Z tabulky je zřejmé, že mikrofiltrace *Saccharomyces* byla účinnější, protože v permeátu nebyly přítomny žádné kolonie mikroorganismů. Permeát enterokoků obsahoval $2,63 \cdot 10^2$ CFU z důvodu menší velikosti jednotlivých buněk a tím i snížené schopnosti záchytu na mikrofiltrační membráně. Tento experiment můžeme vyhodnotit jako náznak závislosti tvaru a velikosti mikroorganismů na účinnost separace.



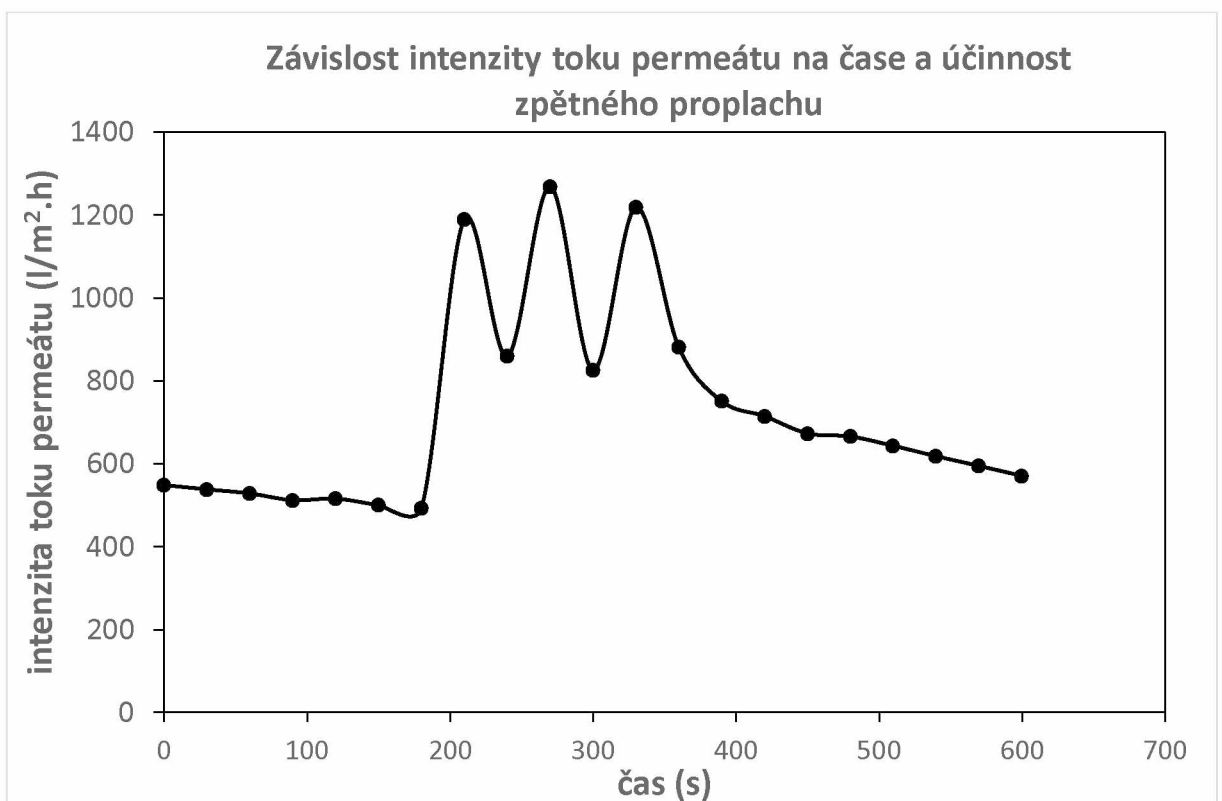
Graf 3. Závislost intenzity toku permeátu na čase pro modelové roztoky

	typ vzorku	CFU / ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,15 \cdot 10^6$	100 %	50	2,36
	permeát	0			
<i>Enterococcus f.</i>	nástřik	$2,56 \cdot 10^6$	99,98 %	50	2,53
	permeát	$2,63 \cdot 10^2$			

Tabulka 3 hodnoty výsledků měření pro graf 3

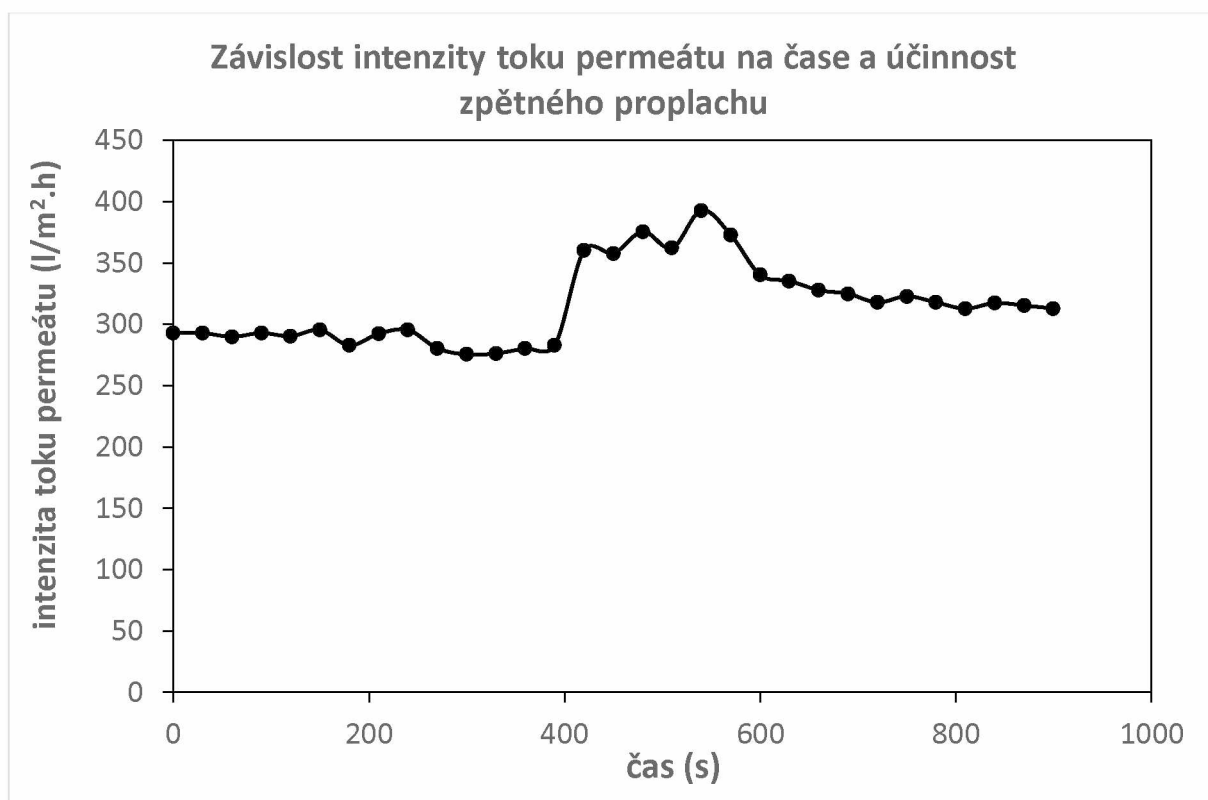
4.3.3 Závislost intenzity toku permeátu na čase a účinnost zpětného proplachu

Graf 4 znázorňuje účinnost zpětného proplachu na MF roztoku *E. coli* při tlaku 200 kPa. Zpětný proplach byl proveden tlakovým vzduchem. Zpětný proplach byl proveden třikrát v intervalu jedné minuty. Z grafu 4 je zřejmé, že intenzita toku permeátu se před použitím zpětného proplachu pohybovala v rozmezí 550-490 l/m².h a po použití se intenzita toku permeátu zvýšila na 750 l/m².h a v čase 600 s klesla až na 570 l/m².h. S dalším pokračováním mikrofiltrace by se intenzita toku permeátu vrátila na původní hodnoty před zpětným proplachem. Tuto techniku lze vyhodnotit jako krátkodobé opatření vůči zanášení membrány.



Graf 4. Závislost intenzity toku permeátu na čase a účinnost zpětného proplachu *E. coli*

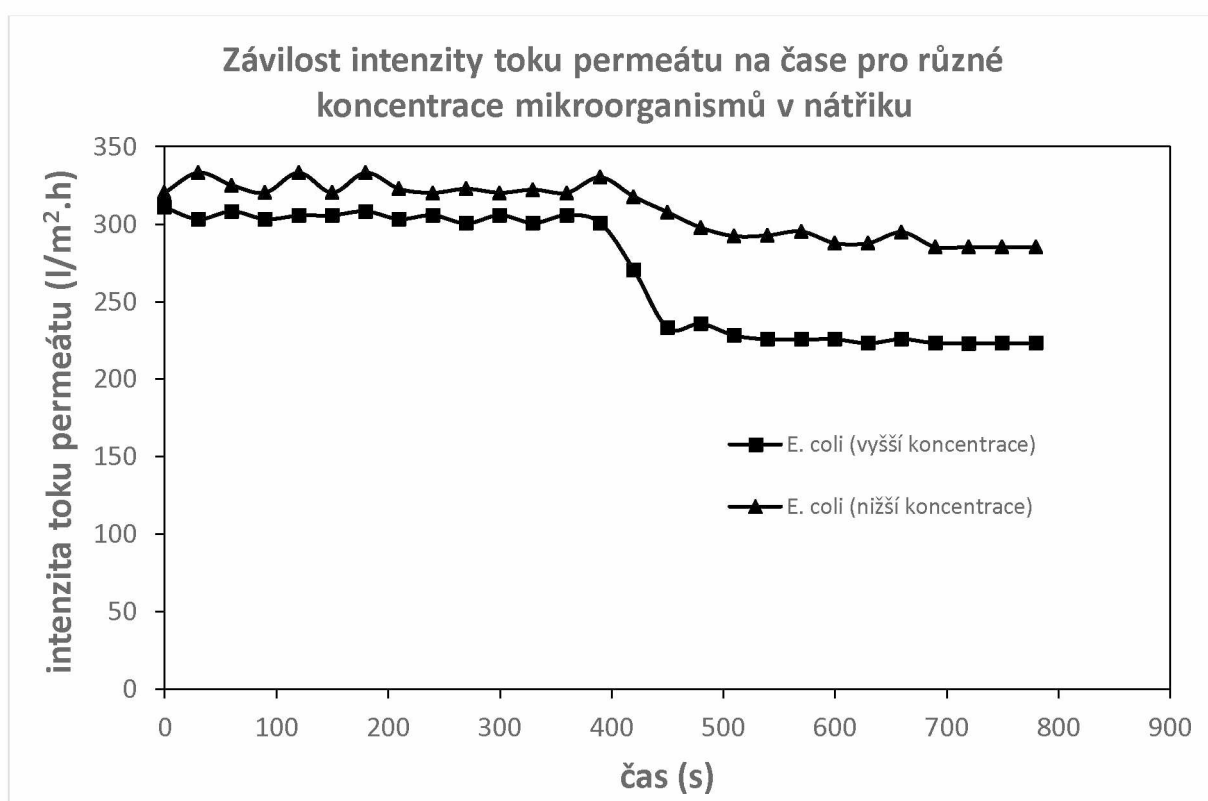
Graf 5 znázorňuje účinnost zpětného proplachu při MF roztoku *Saccharomyces c.* při tlaku 50kPa. Zpětný proplach byl proveden tlakovým vzduchem. Zpětný proplach byl proveden třikrát v intervalu jedné minuty. Z grafu 4 je zřejmé, že intenzita toku permeátu se před použitím zpětného proplachu pohybovala v rozmezí 280-300 l/m².h a po použití se intenzita toku permeátu zvýšila na 340 l/m².h a v čase 900 s klesla až na 310 l/m².h. V porovnávání s předchozím experimentem můžeme odvodit, že účinnost zpětného proplachu v rozmezí podmínek těchto experimentů nezáleží výrazně na tlaku a druhu separovaného mikroorganismu.



Graf 5 Závislost intenzity toku permeátu na čase a účinnost zpětného proplachu pro modelový roztok kvasinek

4.3.4 Závinnost intenzity toku permeátu na čase pro různé koncentrace mikroorganismů v nástríku

Z dat grafu 6 je zřejmé, že v čase 390 s byl do systému pro obě měření přidán modelový roztok *E. coli*. Pro experiment s vyšší koncentrací se hodnota intenzity toku permeátu pohybovala v rozmezí cca 300-310 l/m².h a po přidání vzorku se hodnota intenzity toku permeátu ustálila na hodnotách kolem 225 l/m².h. Pro experiment s nižší koncentrací se hodnota intenzity toku permeátu pohybovala v rozmezí 320-330 l/m².h a po přidání vzorku se hodnota intenzity toku permeátu ustálila na hodnotách kolem 290 l/m².h. Z těchto výsledků lze potvrdit vliv počáteční koncentrace mikroorganismů na zanášení membrány. Z tabulky 4 lze z hodnot CFU/ml a retence potvrdit vliv počáteční koncentrace mikroorganismů na účinnost separace.



Graf 6 Závinnost intenzity toku permeátu na čase pro různé koncentrace mikroorganismů v nástríku

	typ vzorku	CFU / ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)
<i>E. coli</i> (vyšší koncentrace)	nástrík	$9,09 \cdot 10^7$	99,96 %	50	2,42
	permeát	$3,04 \cdot 10^4$			
<i>E. coli</i> (nižší koncentrace)	nástrík	$1,67 \cdot 10^4$	100 %	50	2,43
	permeát	0			

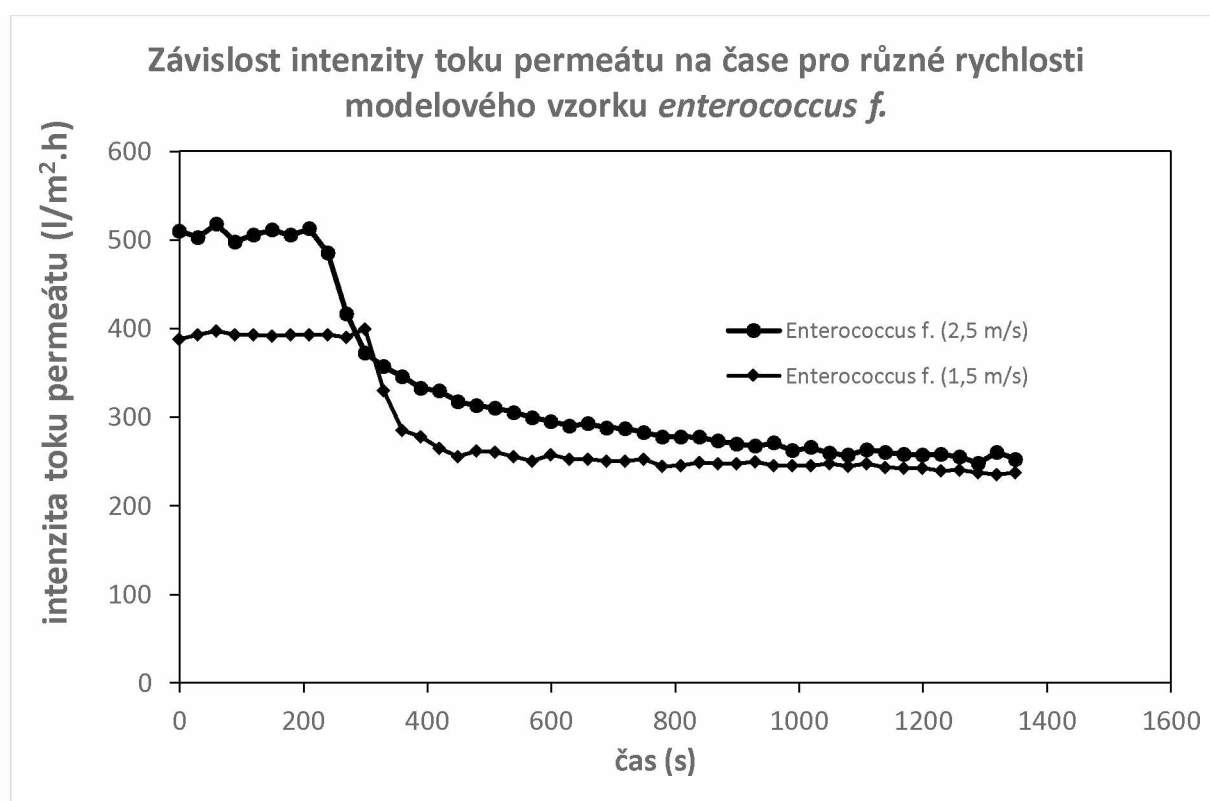
Tabulka 4 Hodnoty výsledků měření pro graf 6

4.3.5 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro různé rychlosti nástřiku

Z tabulky 5 lze vyvodit, že změna rychlosti nástřiku v rozpětí 1,62-2,53 m/s výrazně neovlivňuje účinnost záchytu MO, tj. řády CFU v permeátu se neliší. Z dat grafu 7 můžeme vypozorovat snížení intenzity toku permeátu pro rychlost nástřiku 1,62 m/s. Tento jev je důkazem vlivu rychlosti nástřiku na zanášení membrány.

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{2,53 \cdot 0,007 \cdot 997}{0,9545 \cdot 10^{-3}} = 18498$$

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} = 1 - \frac{2,56 \cdot 10^2}{2,63 \cdot 10^6} \cdot 100 \% = 99,98 \%$$



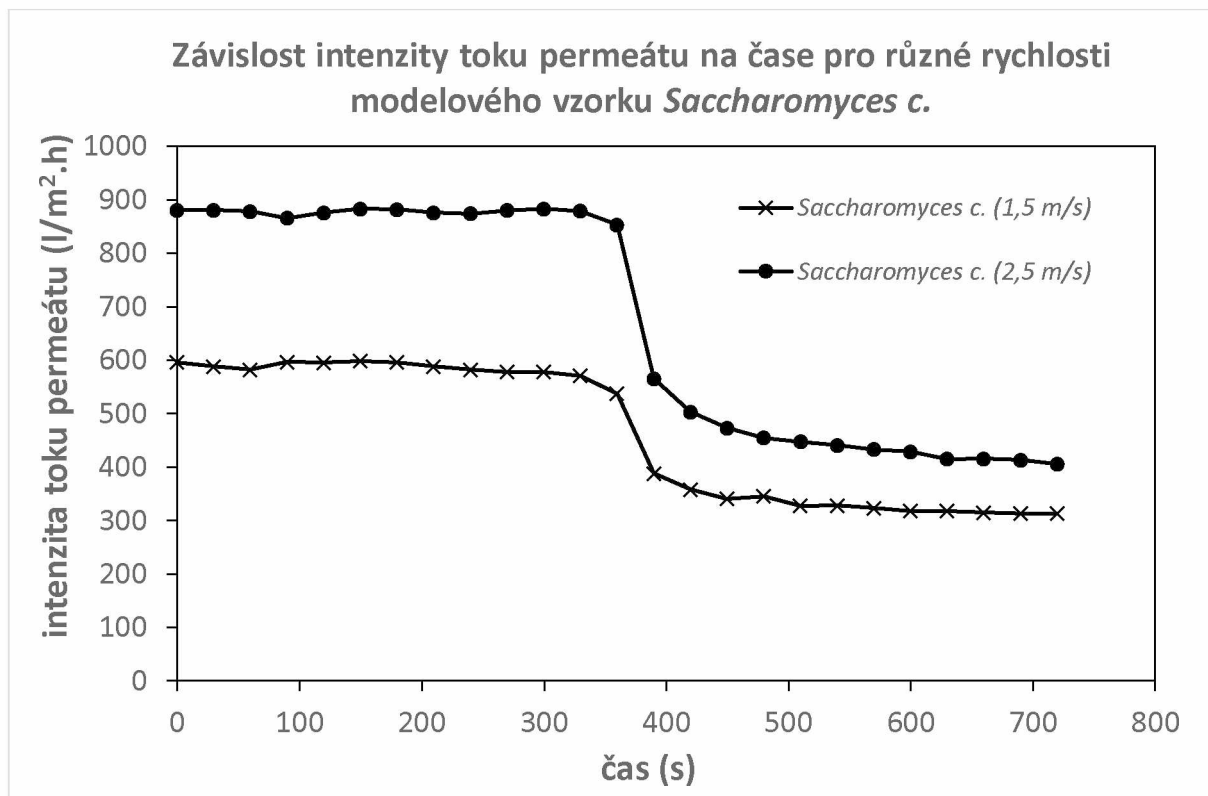
Graf 7 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro různé rychlosti nástřiku *Enterococcus f.*

	typ vzorku	CFU/ ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)	Re
<i>Enterococcus f.</i>	nástřik	$2,56 \cdot 10^6$	99,98 %	50	2,53	18498
	permeát	$2,63 \cdot 10^2$				
<i>Enterococcus f.</i>	nástřik	$2,69 \cdot 10^6$	99,99 %	50	1,62	11884
	permeát	$2,46 \cdot 10^2$				

Tabulka 5 Hodnoty výsledků měření pro graf 7

Obrázek 10 (str. 35) poukazuje na velikost vzorku mikroorganismů *Enterococcus faecalis*, ze kterého vyplývá, že velikost tohoto MO se pohybuje v rozmezí cca 0,6 až 2,5 mikronů.

Z tabulky 6 lze vyvodit, že změna rychlosti nástřiku v rozpětí 1,63-2,45 m/s výrazně neovlivňuje účinnost záchytu MO, tj. řády CFU v permeátu se neliší. Na grafu 8 není vliv rychlosti nástřiku na zanášení membrány tak patrný jako na grafu 8.



Graf 8 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro různé rychlosti nástřiku *Saccharomyces c.*

	typ vzorku	CFU / ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)	Re
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,47 \cdot 10^4$	100 %	50	1,63	11958
	permeát	0				
<i>Saccharomyces c.</i>	nástřik	$1,15 \cdot 10^6$	100 %	50	2,45	17974
	permeát	0				

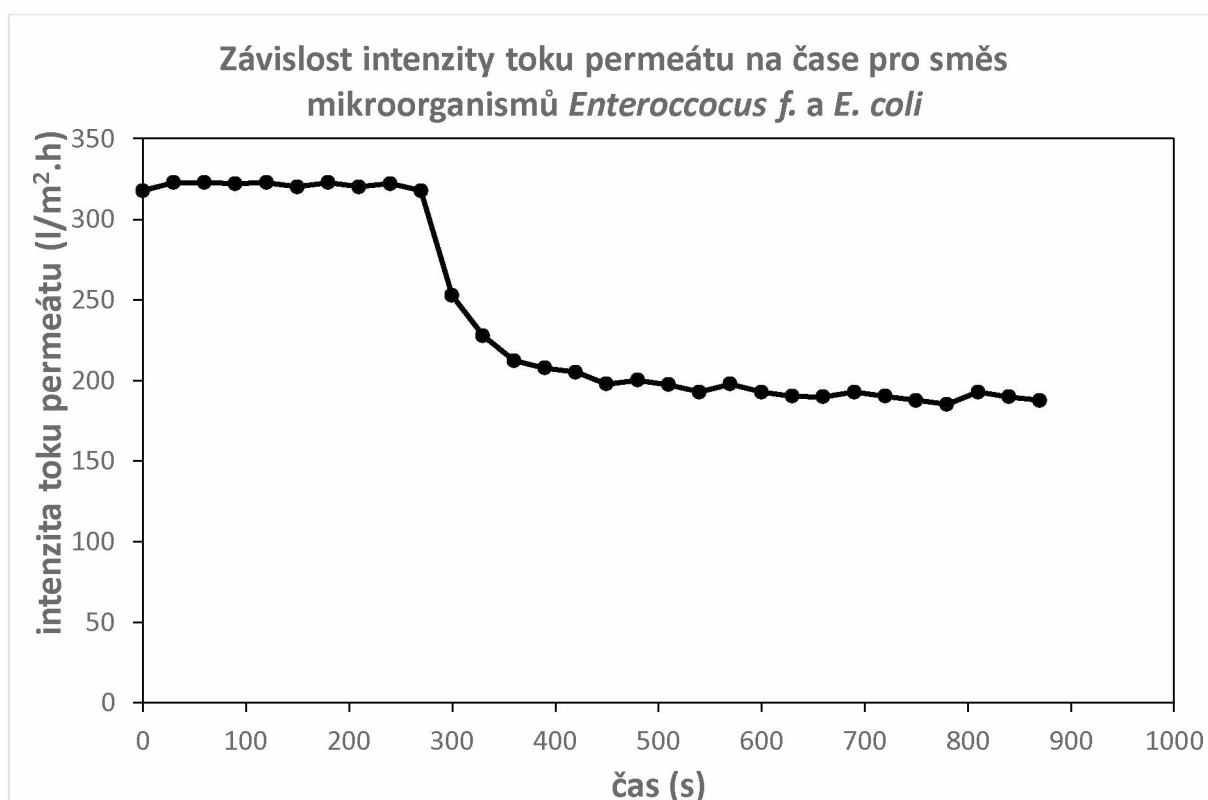
Tabulka 6 Hodnoty výsledků měření pro graf 8

Z tabulek 5 a 6 je zřejmé, že použité rychlosti proudění uvnitř membrány jsou v turbulentní oblasti, jak je pro cross-flow uspořádání charakteristické [3,4].

4.3.6 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro směs mikroorganismů

Enterococcus a *E. coli*

Z dat grafu 9 je patrné, že v čase 270 s byl přidán do systému roztok připravené směsi mikroorganismů. Hodnota intenzity toku permeátu klesala a ustálila se na hodnotách 185-195 l/m².h. Z porovnání tabulky 7 a 4 lze vyvodit, že účinnost separace směsi mikroorganismů nemá oproti účinnosti separaci jednotlivých mikroorganismů významný vliv.



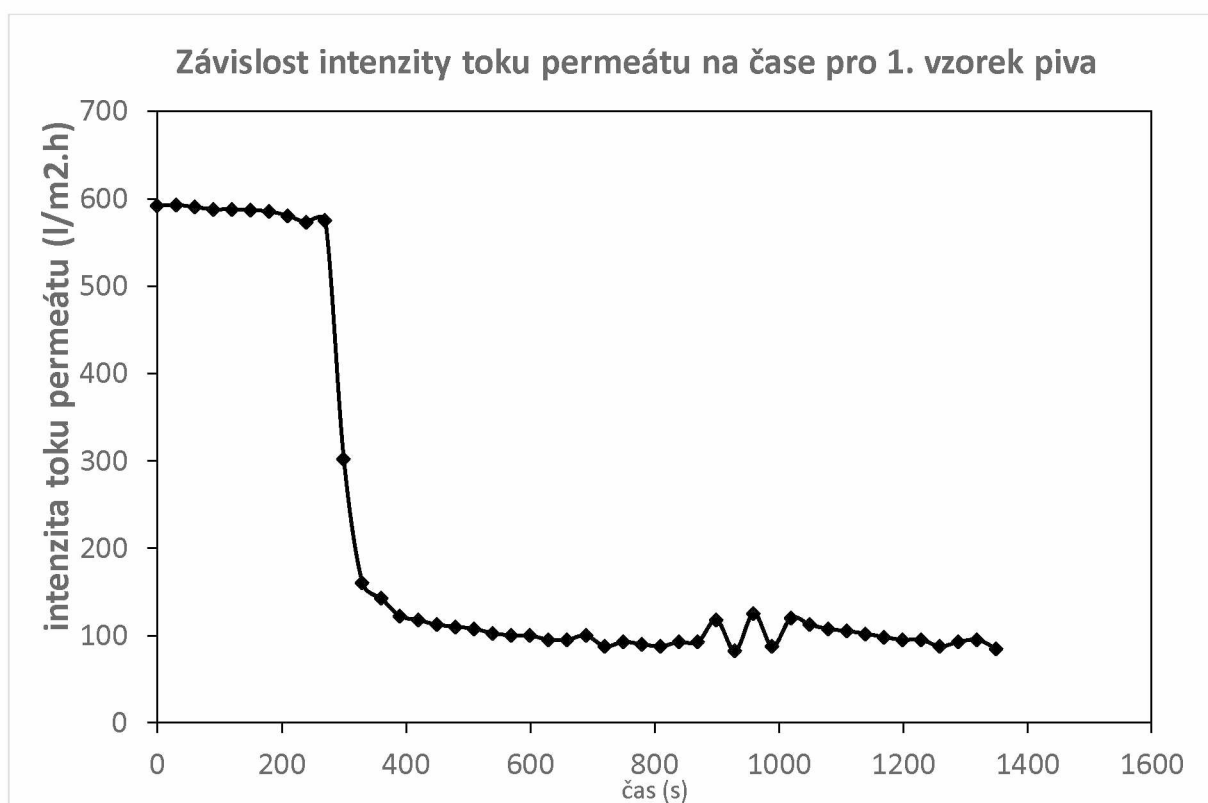
Graf 9 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro směs mikroorganismů *Enterococcus f.* a *E. coli*

	typ vzorku	CFU (MPA) / ml	CFU (GTB) / ml	R	Δp (kPa)	u (m/s)
<i>Enterococcus f.</i> a <i>E. coli</i>	nástřik	1,07*10 ⁵	1,29*10 ⁵	100 %	50	2,38
	permeát	0	0			

Tabulka 7 Hodnoty výsledků měření pro graf 9

4.4 Experimenty s reálnými vzorky z pivovarů

Pro první experiment byl obstarán vzorek z výroby piva z výzkumného fakultního pivovaru MENDELU. Z grafu 10 je patrné, že oproti modelovým vzorkům je zanášení membrány intenzivnější. Zanášení je pravděpodobně způsobeno velkým množstvím různých druhů mikroorganismů a velkým množstvím nečistot. Kvasinky, přítomné v nástřiku byly zachyceny. CFU bylo vypočteno pro výskyt všech přítomných mikroorganismů, proto byla retence v porovnání s modelovými vzorky pouze 80,21 %. V čase 270 s byl proveden zpětný proplach třikrát v intervalu jedné minuty, který měl na zvýšení intenzity toku permeátu pouze krátkodobý účinek.

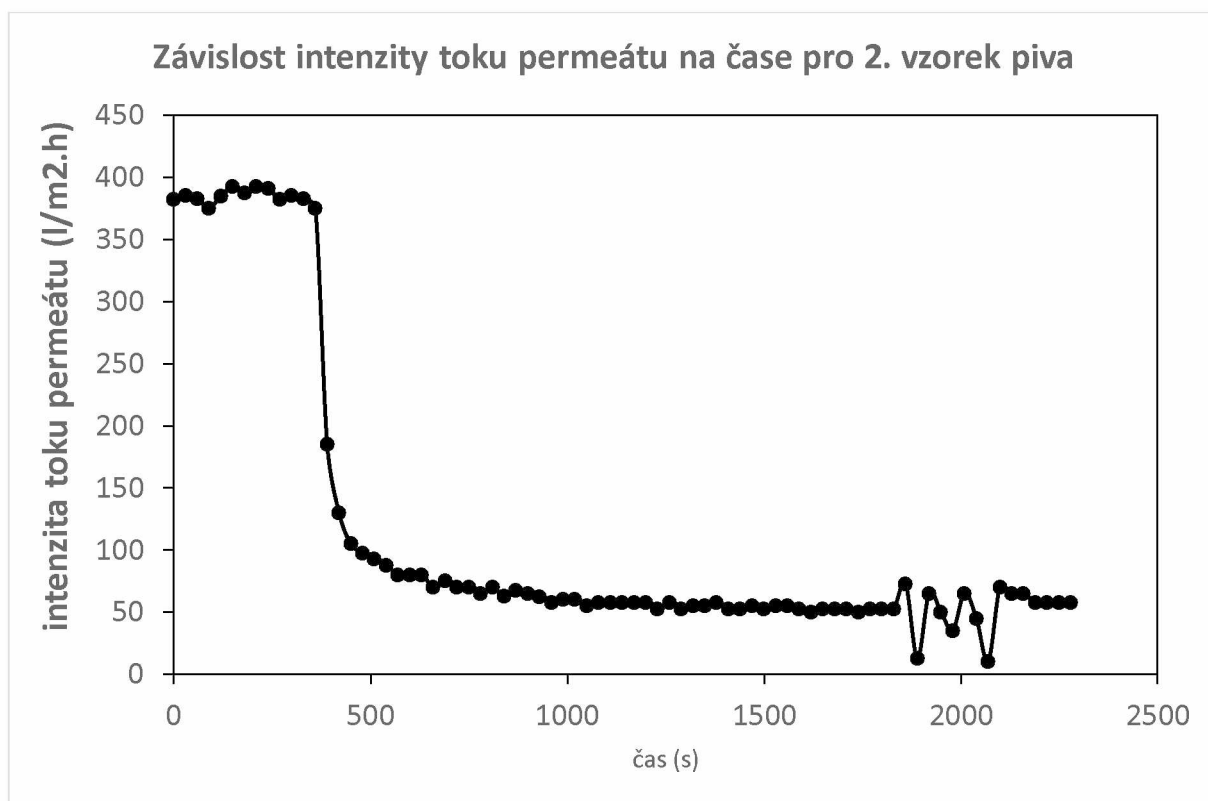


Graf 10 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro první reálný vzorek

	typ vzorku	CFU (malt) / ml	CFU (gtb) / ml	$R_{\text{celková}}$	Δp (kPa)	u (m/s)
Vzorek piva (MENDELU)	nástřik	$9,04 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^5$	80,21 %	50	2,34
	permeát	$1,85 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^4$			

Tabulka 8 Hodnoty výsledků měření pro graf 10

Pro druhý experiment byl obstarán vzorek z pivovaru Zbraslavice s.r.o. Z grafu 11 je patrné, že oproti modelovým vzorkům je zanášení membrány intenzivnější. Zanášení je pravděpodobně způsobeno velkým množstvím mikroorganismů, resp. dalších nečistot. V čase 1830 s byl proveden zpětný proplach třikrát v intervalu jedné minuty, který měl na zvýšení intenzity toku permeátu pouze krátkodobý účinek. Experiment byl proveden při rychlosti nástřiku 2,46 m/s a tlaku 50 kPa.



Graf 11 Závislost intenzity toku permeátu na čase pro druhý reálný vzorek

Výsledky měření závislosti toku permeátu na tlaku naznačují, že se zvýšením tlaku se zvyšuje intenzita toku permeátu lineárně pro novou membránu a průtok vody. Nicméně se zvyšujícím se počtem provedených experimentů se stává závislost intenzity toku permeátu na tlaku nelineární, to je především způsobeno nedokonalým čištěním membrány a zanášením jednotlivých pórů různými typy částic.

Výsledky měření závislosti intenzity toku permeátu na čase pro modelové roztoky mikroorganismů ukazují, že docházelo k významnému snížení toku permeátu. To naznačuje také zanášení membrány během experimentů.

Z tabulky 3 lze vyvodit závislost mezi velikostí separovaného mikroorganismu a retencí mikrofiltrace. Čím větší rozměr mikroorganismu, tím lépe je membránou separován. Zároveň můžeme z grafu 2 usoudit, že při menší velikosti separovaného mikroorganismu dochází k intenzivnějšímu zanášení membrány.

Výsledky experimentů reálných vzorků byly méně uspokojivé než modelové vzorky. To může být způsobeno specifickým uzpůsobením mikrofiltrační jednotky především pro laboratorní podmínky. Větší účinnosti separace a menší zanášení membrány by mohlo být dosaženo nahrazením membrány tubulárními moduly a zavedení lepší techniky proti zanášení membrány.

U grafů, které porovnávají dva různé experimenty, si lze povšimnout rozdílné počáteční intenzity toku permeátu vody. Stavů stejných počátečních hodnot, který by byl pro tyto experimenty ideální, nebylo možné vždy dosáhnout. To bylo pravděpodobně způsobeno nedokonalým čištěním membrány i zbytkovým množstvím částic v mikrofiltračním systému po předcházejících experimentech.

Nebylo možné dosáhnout aseptické práce, tj. po proplachu a dezinfekci MF aparatury se stále v aparatuře nacházela kontaminace. Také u odběrů vzorků piva nebylo možné zajistit sterilní podmínky.

ZÁVĚR

V této práci byla zpracována literární rešerše zaměřená na membránovou separaci mikroorganismů pomocí tlakového membránového procesu mikrofiltrace. Byla popsána jednotlivá témata týkající se mikrofiltrace, jako jsou princip, zanášení a aplikace v potravinářství a v dalších odvětvích. Z mikrobiologického hlediska se tato práce opírá o základní popis a charakterizaci mikroorganismů využitých v experimentální části.

V experimentální části byly studovány jednotlivé charakteristiky mikrofiltrace při separaci mikroorganismů, jako jsou závislost intenzity toku permeátu na tlaku, závislost intenzity toku permeátu na čase, vliv jednotlivých druhů mikroorganismů na průběh a účinnost separace a účinnost zpětného toku. Dále byly zkoumány reálné vzorky z dvou různých pivovarů. Všechny výsledky jsou na konci této kapitoly diskutovány.

Pozornost byla v této části věnována především vlivu jednotlivých faktorů na zanášení membrány a možnosti jejího omezení.

Mikrofiltrace a tlakové membránové procesy obecně jsou do budoucnosti velmi slibná technologie. Jejich provozní nenáročnost a široké spektrum využití oproti konvenčním metodám z nich činí téměř nenahraditelnou technologii. Hlavním problémem těchto technologií je stále od jejich počátku zanášení membrán. Proto je třeba pokračovat ve výzkumných pracích a získat větší množství experimentálních i teoretických poznatků pro různé oblasti využití.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] GUL, Aysegul, Jakub HRUZA a Fatma YALCINKAYA. Fouling and Chemical Cleaning of Microfiltration Membranes: A Mini-Review. *Polymers*. Switzerland: MDPI, 2021, 13(6), 846. ISSN 2073-4360.
- [2] STAZSAK, Katarzyna & Wieszczycka, Karolina. Membrane techniques in the production of beverages. *Physical Sciences Reviews*. Poznan University of Technology, 2022. <https://doi.org/10.1515/psr-2021-0051>
- [3] MIKULÁŠEK, Petr. ČESKÁ MEMBRÁNOVÁ PLATFORMA. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, ISBN 978-80-7080-862-7.f
- [4] MULDER, J. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer, 2013. ISBN 0792309782.
- [5] NOBLE, Richard D a S. Alexander STERN. *Membrane separation technology: principles and applications*. Amsterdam: Elsevier, 1995, ISBN 0-444-81633-X
- [6] BAKER, Richard. *Membrane Technology and Applications*. 3. Aufl. New York: Wiley, 2012, ISBN 0470743727.
- [7] LONSDALE, H.K. The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science*. Elsevier B. V., 1982, **10**(2), 81-181. ISSN 0376-7388. doi:10.1016/S0376-7388(00)81408-8.
- [8] EYKAMP, William. Handbook of industrial membrane technology. *Journal of membrane science*. 1990, 53(3), 301-302. ISSN 0376-7388.
- [9] JAGAN MOHAN RAO, L. Beverage Industry Microfiltration. *International Journal of Food Science & Technology*. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2009, 44(11), 2334-2334 ISSN 0950-5423.
- [10] LI, Norman N. *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: John Wiley, 2008, ISBN 978-0-471-73167-2.
- [11] UROŠEVIĆ, Tijana, Dragan POVRENOVIĆ, Predrag VUKOSAVLJEVIĆ, Ivan UROŠEVIĆ a Snežana STEVANOVIĆ. Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. *Food and bioproducts processing*. Elsevier B.V, 2017, 106, 147-161. ISSN 0960-3085.

- [12] MAKARDIJ, A, X. D CHEN a M. M FARID. Microfiltration and ultrafiltration of milk: Some aspects of fouling and cleaning. Food and bioproducts processing. Rugby: Institution of Chemical Engineers, 1999, 77(2), 107-113. ISSN 0960-3085.
- [13] URKIAGA, Ana, Libe DE LAS FUENTES, Marta ACILU a Janire URIARTE. Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. Desalination. Amsterdam: Elsevier B.V, 2002, 148(1), 115-120. ISSN 0011-9164.
- [14] WANG, Chao, Yian WANG, Hui QIN, Hua LIN a Kong CHHUON. Application of Microfiltration membrane Technology in Water treatment. In: IOP conference series. Earth and environmental science. Bristol: IOP Publishing, 2020, s. 12158. ISSN 1755-1307.
- [15] KANG, Suck-ki a Kwang-ho CHOO. Use of submerged microfiltration membranes for glass industry wastewater reclamation: pilot-scale testing and membrane cleaning. Desalination. Amsterdam: Elsevier B.V, 2006, 189(1), 170-180. ISSN 0011-9164.
- [16] BELIBI BELIBI, P, M.M.G NGUEMTCHOUIN, M RIVALLIN, J NDI NSAMI, J SIELIECHI, S CERNEAUX, M.B NGASSOUM a M CRETIN. Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. Ceramics international [online]. Elsevier, 2015, 41(2), 2752-2759 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0272-8842.
- [17] ODONKOR, Stephen T. a Joseph K. AMPOFO. Escherichia coli as an indicator of bacteriological quality of water: an overview. Microbiology research. PAGEPress Publications, 2013, 4(1), ISSN 2036-7473.
- [18] TENAILLON, Olivier, Bertrand PICARD, Erick DENAMUR a David SKURNIK. The population genetics of commensal Escherichia coli. Nature reviews. Microbiology. England: Nature Publishing Group, 2010, 8(3), 207-217. ISSN 1740-1526
- [19] Khan F.M., Gupta R. (2020) Escherichia coli (E. coli) as an Indicator of Fecal Contamination in Groundwater: A Review. In: Jeon HY. (eds) Sustainable Development of Water and Environment. ICSDWE 2020. Environmental Science and Engineering. Springer, Cham.
- [20] PRICE, Robert G. "E. coli" as an Indicator of Contamination and Health Risk in Environmental Waters. IntechOpen, 2017. ISBN 9535133292.
- [21] YU, Allen C. S, Jacky F. C LOO, Samuel YU, S. K KONG a Ting-fung CHAN. Monitoring bacterial growth using tunable resistive pulse sensing with a pore-based technique.

- Applied microbiology and biotechnology. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, 98(2), 855-862. ISSN 0175-7598
- [22] The Enterococci: Pathogenesis, Molecular Biology, and Antibiotic Resistance. SciTech Book News. Portland: Ringgold, 2002, 26(3), 70. ISSN 0196-6006
- [23] Gram-Positive Pathogens. SciTech Book News. Portland: Ringgold, 2000, 24(2), 64 . ISSN 0196-6006.
- [24] Fisher, K., & Phillips, C. (2009). The ecology, epidemiology and virulence of Enterococcus. In Microbiology (Vol. 155, Issue 6, pp. 1749–1757). Microbiology Society. <https://doi.org/10.1099/mic.0.026385-0>
- [25] CHO, S, C.R JACKSON a J.G FRYE. The prevalence and antimicrobial resistance phenotypes of Salmonella, Escherichia coli and Enterococcus sp. in surface water. Letters in applied microbiology. England, 2020, 71(1), 3-25. ISSN 0266-8254.
- [26] HOFFMAN, C S, V WOOD a P A FANTES. Corrigendum. An Ancient Yeast for Young Geneticists: A Primer on the Schizosaccharomyces pombe Model System. Genetics (Austin). United States, 2016, 202(3), 1241-1241
- [27] WALKER, Karen, Henry SKELTON a Kathleen SMITH. Cutaneous lesions showing giant yeast forms of Blastomyces dermatitidis. Journal of cutaneous pathology. Oxford, UK: Munksgaard International Publishers, 2002, 29(10), 616-618. ISSN 0303-6987
- [28] LEGRAS, Jean-luc, Didier MERDINOGLU, Jean-marie CORNUET a Francis KARST. Bread, beer and wine: Saccharomyces cerevisiae diversity reflects human history. Molecular ecology. Received 13 July 2006; revision received 22 October 2006; accepted 11 December 2006. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2007, 16(10), 2091-2102. ISSN 0962-1083.
- [29] Li, Peng & Zhang, Shoubin & Lv, Ying & Ma, Guoqiang & Zuo, Xinyi. (2020). Fouling mechanism and control strategy of inorganic membrane. E3S Web of Conferences. 194. 04047.
- [30] KIMURA, Katsuki, Daisuke HONOKI a Taku SATO. Effective physical cleaning and adequate membrane flux for direct membrane filtration (DMF) of municipal wastewater: Up-concentration of organic matter for efficient energy recovery. Separation and purification technology. Elsevier B.V, 2017, 181, 37-43. ISSN 1383-5866.

- [31] ZIREHPOUR, Alireza a Ahmad RAHIMPOUR. Membranes for Wastewater Treatment. Nanostructured Polymer Membranes. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2016, s. 159-207. ISBN 9781118831786.
- [32] Siembida-Lösch B. (2015) Physical Cleaning. In: Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1976-1
- [33] ULBRICHT, Mathias, Wolfgang ANSORGE, Inge DANIELZIK, Martin KÖNIG a Oliver SCHUSTER. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. Separation and purification technology. Kidlington: Elsevier B.V, 2009, 68(3), 335-342. ISSN 1383-5866.
- [34] EBRAHIM, S. Cleaning and regeneration of membranes in desalination and wastewater applications: State-of-the-art. Desalination. Elsevier B.V, 1994, 96(1), 225-238. ISSN 0011-9164.
- [35] NING, R. Y, (Ed.). (2011). Expanding Issues in Desalination. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/826>.
- [36] AL-OBEIDANI, S.K.S, H AL-HINAI, M.F.A GOOSEN, S SABLANI, Y TANIGUCHI a H OKAMURA. Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes. Journal of membrane science. Elsevier B.V, 2008, 307(2), 299-308. ISSN 0376-7388.
- [37] AHMAD, A.L, N.H MAT YASIN, C.J.C DEREK a J.K LIM. Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Elsevier B.V, 2014, 45(1), 233-241. ISSN 1876-1070.