

Ruta Leśmian-Kordas

Jan Kąkolewski

## O MOŻLIWOŚCIACH WYKORZYSTANIA ULTRADŹWIĘKÓW W PROCESACH ZACHODZĄCYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

### *Summary*

*The paper contains a short review of contemporary achievements in sonochemistry and others processes developed under the influence of ultrasonic waves as well as the practical applications of ultrasonic field.*

Fale akustyczne, a w szczególności ultradźwięki, znajdują ostatnio zastosowanie zarówno w pracach badawczych jak i w przemyśle. Zjawiska, jakie mają miejsce w polu ultradźwięków są zaskakujące. Okazuje się, że fale akustyczne są siłą sprawczą zachodzących w cieczach procesów o charakterze fizycznym, fizyko-chemicznym i biologicznym.

Zakres częstotliwości ultradźwięków, których oddziaływanie na materię może wywołać zmiany tego typu, wynosi w zależności od rodzaju tych zmian od kilku kHz do około kilku MHz. Wykorzystanie ultradźwięków idzie w dwóch kierunkach, tj. uzyskiwanie przy ich pomocy informacji o właściwościach substancji lub przebiegu zjawiska, oraz do powodowania reakcji chemicznych lub innych procesów.

### **Badania właściwości substancji metodami akustycznymi**

Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi substancje, przez które przechodzą fale ultradźwiękowe, są prędkość i absorpcja dźwięku.

Zależność prędkości dźwięku od budowy chemicznej związków, wykorzystywana jest do identyfikacji rzędowości amin, alkoholi, izomerów typu o-, m-, p-.

Reguły jakościowe dotyczące tego zagadnienia zostały sformułowane przez Parthasarathy'ego (1), np.:

- prędkość dźwięku jest proporcjonalna do długości cząsteczek,
- w izomerach orto prędkość dźwięku jest większa niż w izomerach meta i para.

Dr inż. Ruta Leśmian-Kordas — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

Dr Jan Kąkolewski — Instytut Kształcenia Nauczycieli i Badań Oświatowych w Zielonej Górze

Ciekawą zależność między współczynnikiem temperaturowym prędkości dźwięku i współczynnikiem temperaturowym objętości molowej, wykrył Rao [2]:

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} : \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -3$$

a po scałkowaniu

$$V \cdot c^{\frac{1}{3}} = \text{const.} = \frac{M}{d} \cdot c^{\frac{1}{3}} = R$$

gdzie: R — stała Rao (molowa prędkość dźwięku)

d — gęstość ośrodka

c — prędkość dźwięku

M — masa cząsteczkowa

V — objętość molowa

W roku 1975 w Politechnice Śląskiej [2], opracowano szybką metodę pomiaru napięcia powierzchniowego — wielkości, mającej istotne znaczenie w wyjaśnianiu mechanizmu wielu procesów przyrodniczych, jak również i w procesach przemysłowych (m.in. klarowanie wód w zakładach przemysłowych przy zastosowaniu flokulantów) — na podstawie pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w cieczy.

Wykorzystano tu równanie Auerbacha:

$$\sigma = 6,3 \cdot 10^4 \cdot d \cdot c^{\frac{3}{2}}$$

$\sigma$  — napięcie powierzchniowe

d — gęstość cieczy

c — prędkość rozchodzenia się ultradźwięków.

Absorbpcja dźwięku w ośrodku podlega temu samemu prawu co absorbcja światła, a mianowicie:

$$A = A_0 \cdot e^{-ax}$$

$A_0$  — amplituda fali na początku drogi x

A — amplituda fali na końcu drogi x

a — współczynnik absorpcji amplitudy

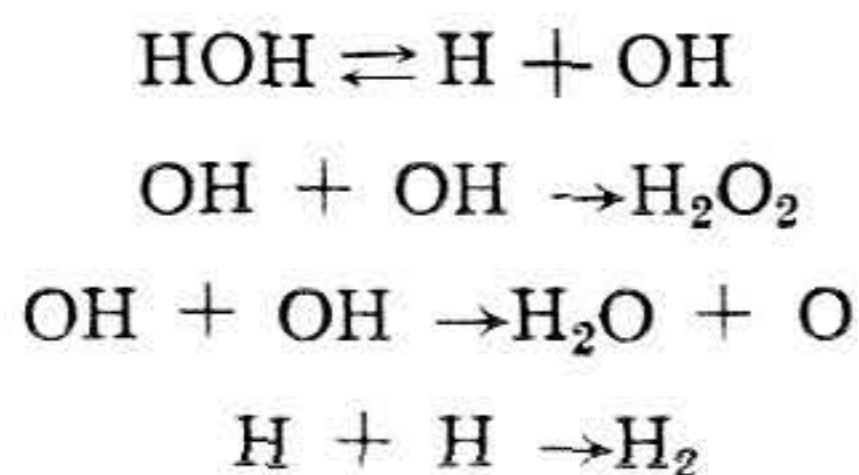
Absorbpcja dźwięku w ośrodku ciekłym zależy od częstotliwości fal akustycznych. Elektrolity absorbują dźwięk proporcjonalnie do ładunku jonów, natomiast woda wykazuje absorpcję stałą. Zjawisko absorpcji dźwięku przez ciecz zostało wykorzystane w celu wyznaczania lepkości cieczy (wiskozymetry ultradźwiękowe).

## Chemiczne działanie ultradźwięków

Chemiczne działanie ultradźwięków zostało zaobserwowane po raz pierwszy w 1927 roku przez Richardsa i Loomisa [4]. Wśród reakcji wywołanych działaniem ultradźwięków (reakcje sonochemiczne) należy wymienić: utlenianie, redukcję, przyspieszanie hydrolizy i rozkładu wielu związków, polimeryzację i inne.

Największe zainteresowanie chemików wzbudziły reakcje powodowane nadźwiękawianiem wody i roztworu jodku potasowego. Zauważono bowiem, że nadźwiękowiona woda wykazuje własności utleniające. Badania analityczne wykazały obecność w niej nadtlenku wodoru [5]. Pojawienie się tego związku, oraz wszelkie inne procesy chemiczne wiążą się ze zjawiskiem kawitacji. Zjawisko kawitacji powstaje wtedy, gdy ciecz zostaje poddana działaniu zmiennego ciśnienia. Pod wpływem zmiennego ciśnienia w fazie rozprężania dochodzi do przewyciężenia sił spójności i powstawania pęcherzyków próżniowych, wypełnionych częściowo parą, oraz pęcherzyków zawierających rozpuszczony w cieczy gaz. Pęcherzyki te znajdują się w ciągłym ruchu. W obszarze, w którym występuje kawitacja obserwuje się powstawanie oraz gwałtowne zapadanie się pęcherzyków próżniowych, a także drgania mikroskopijnych pęcherzyków gazowych.

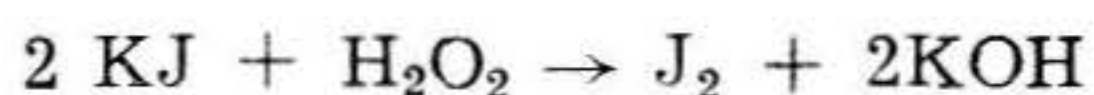
Wg najnowszych poglądów w pęcherzykach kawitacyjnych tworzą się ładunki elektryczne, powodujące mikrowyładowania, prowadzące do rozkładu wody i powstawania wolnych rodników, będących przyczyną reakcji chemicznych. Wg innych teorii [6], w pęcherzykach kawitacyjnych w fazie adiabatycznego sprężania następuje znaczny wzrost temperatury, co umożliwia proces dysocjacji termicznej cząsteczek. W przypadku cząsteczek wody proces ten można zanotować równaniami:



Powstające wolne rodniki H i OH [7], charakteryzują się wysoką aktywnością chemiczną i reagując z obojętnymi cząsteczkami, zapoczątkowują reakcje łańcuchowe. Rodniki mogą też reagować ze sobą. W wyniku syntezy rodników wodorotlenowych powstaje bimer HO : OH, czyli woda utleniona. Woda wykazuje zdolności utleniające jeszcze przez trzy dni po przerwaniu nadźwiękawiania, podczas gdy uaktywnienie wody przez naświetlanie np. promieniami Roentgena znika wraz z przerwaniem napromieniowywania.

Istniały przypuszczenia [8], że w pęcherzykach kawitacyjnych tworzyć się może obok nadtlenu wodoru, także ozon  $O_3$ . Wyniki badań przeprowadzonych w 1969 roku przez R. O. Prudhomme [9] zaprzeczają temu. Obecności tego gazu nie potwierdzono w wodzie czystej, jak również w roztworach kwaśnych i alkalicznych, mimo stosowania bardzo czułych odczynników. Prudhomme przyjmuje jednak, że powstawanie ozonu jest możliwe, ale zostaje on zniszczony przez fale ultradźwiękowe w momencie powstawania, wodne roztwory ozonu ulegają bowiem bardzo szybkiemu rozkładowi pod wpływem ultradźwięków.

Obecnie podejmowane są próby zastosowania ultradźwięków do niszczenia śladów ozonu powstających w cieczach poddawanych działaniu tego gazu w celu sterylizacji. Efektownym przykładem procesu sonochemicznego jest rozkład wodnego roztworu jodku potasowego. Wydzielanie się wolnego jodu z roztworu KJ uważane jest za reakcję wtórną. Utworzony w pęcherzykach kawitacyjnych nadtlenek wodoru utlenia jodek potasowy



Warunkiem koniecznym wywołania tej reakcji jest obecność tlenu w roztworze [10]. Procesy te, modyfikowane różnymi warunkami, zostały dość obszernie przebadane i stanowią podstawę chemii ultradźwięków. Przykładem redukującego działania ultradźwięków jest rozkład  $\text{KMnO}_4$  do  $\text{MnO}_2$  lub soli manganawych. Odbarwienie nadmanganianu potasowego nie zachodzi w polu ultradźwięków w obecności katalazy [11]. Dowodzi to, że proces ten jest związany z szybszym rozkładem  $\text{H}_2\text{O}_2$  przez katalazę niż przez  $\text{KMnO}_4$ .

Zaskakujące zjawisko stwierdzili Kowalscy [12]. Podczas zobojętniania kwasu zasadą, w pobliżu punktu zobojętniania, ustala się prędkość rozchodzenia się ultradźwięków. Istnieje więc możliwość wyznaczenia punktów zobojętnienia na podstawie pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej. Ważne znaczenie praktyczne ma reakcja utleniania  $\text{SO}_2$  w polu ultradźwięków w obecności tlenu, bez udziału katalizatora [13]. Zaobserwowano wiele innych interesujących zjawisk zachodzących w polu ultradźwięków jak: przyspieszanie hydrolizy siarczanu metylowego, nadsiarczanu potasowego, octanu etylowego, redukcję kwasu chlorozłotowego, redukcję azotu wobec wodoru do amoniaku, wytrącanie chlorku rtęciowego z roztworu chlorku rtęciowego, uwodarnianie glikozy do  $d$  — sorbitu bez stosowania wysokich ciśnień, przyspieszanie polimerizacji aldehydu octowego, akrylonitrylu, styrenu i innych monomerów.

## Fizykochemiczne działanie ultradźwięków

Procesy fizykochemiczne wywołane działaniem fal ultradźwiękowych zależą od wartości natężenia fali ultradźwiękowej. Przy natężeniu niższym od progu kawitacji [14] w układach rozproszonych zachodzi pod wpływem ultradźwięków tylko koagulacja, powyżej progu kawitacji rozpoczyna się proces dyspergowania.

Dyspergujące działanie ultradźwięków zaobserwowano w takich procesach rozdrabniania jak wytwarzanie emulsji, rozdrabnianie ciał stałych w cieczach czy peptyzacja osadów. Stopień dyspersji emulsji otrzymany na drodze nadźwiękawiania jest porównywalny z otrzymanym za pomocą młyna koloidalnego, co przy bardzo krótkim wymaganym czasie ekspozycji (od kilku sekund do kilkudziesięciu minut), stanowi o niewątpliwiej przewadze tej metody.

Metodą ultradźwiękową otrzymano niemożliwe do uzyskania na innej drodze emulsje rtęci w wodzie. Opracowano akustyczną metodę sporządzania bardzo aktywnej zawiesiny DDT. Drobnodziarniste emulsje tłuszczu w cieczy stosuje się w farmacji do produkcji zastrzyków, w kosmetyce i przemyśle spożywczym. Według najnowszych poglądów, proces dyspergowania w polu akustycznym jest wynikiem zjawiska kawitacji i kapilarnych fal powierzchniowych o bardzo małej długości, nie przenikających w głąb ośrodka, które wg Eisenmengera [15] mogą powstawać na powierzchni cieczy, poddanej działaniu fal akustycznych o wystarczająco dużym natężeniu. Koagulacja lub ogólniej aglomeracja zawieszonych w gazie cząsteczek cieczy (mgła) i ciał stałych (dym, pył) zachodzi samoistnie w wyniku działania sił grawitacyjnych, jeśli cząstki różnią się kształtem i wymiarami, a tym samym prędkością opadania w ośrodku o danej lepkości.

Zwiększenie prędkości aglomeracji aerozolu ma duże znaczenie przemysłowe. Do tradycyjnych metod stosowanych w przemyśle chemicznym należą: filtry, odpylacze elektrostatyczne Cottrella czy zwilżanie aerozolu przez rozpylanie cieczy. Po roku 1950 zaczęły pojawiać się wiadomości o możliwości zastosowania metody akustycznej do odzyskiwania cennych materiałów rozpylonych w dyszach hut lub fabryk, a także w celu oczyszczania atmosfery. Zaprojektowano i zbudowano [14] instalacje przemysłowe składające się z komory akustycznej i umieszczonej na szczycie syreny. Wprowadzone do komory aerozole ulegały pod wpływem fal akustycznych w przeciągu kilku sekund (najlepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu fal o częstotliwości słyszalnej) wystarczająco dużej aglomeracji, skąd przeprowadzone były do cyklonów. Uzyskano tą drogą aglomerację pyłu cementu, mgły kwasu siarkowego i regenerację sody w pielni.

O zastosowaniu metody akustycznej do oczyszczania atmosfery wiadomo bardzo mało. Znane są jedynie próby rozpraszania mgły na lotniskach, umieszczanie syren na kominach fabrycznych. Koagulacyjne działanie ultradźwięków w cieczach może spowodować rozwarstwienie się emulsji lub strącenie zawieszonych ciał stałych. Włókna celulozy w ściekach pochodzących z fabryk papieru w wyniku działania fal ultradźwiękowych zbijały się w większe cząstki przybierające kształt kłębków, które można było łatwo oddzielić przez filtrację (badania laboratoryjne).

Wiele doniesień traktuje o wpływie fal ultradźwiękowych na procesy elektrodowe [16, 17]. Zjawisko to polega na zmianie nadnapięcia wodoru. Informacje te próbowaliśmy wykorzystać w naszych badaniach nad elektroredukcją związków wanadu. Posługując się generatorem ultradźwięków DI-22, przeprowadziliśmy wstępne badania wpływu ultradźwięków na katodową redukcję  $V(IV) \rightarrow V(III) \rightarrow V(II)$ . Jako substancję wyjściową stosowano kwaśny 0,1 N roztwór siarczanu wanadylu  $VOSO_4$ . Zmiennymi parametrami były czas i częstotliwość fal ultradźwiękowych. Stwierdzono nieznaczny wpływ przyspieszający fal ultradźwiękowych na proces elektroredukcji. Wydaje się, że celowym byłoby prowadzenie dalszych badań w tym kierunku, przy innych parametrach doświadczalnych.

### **Efekty działania ultradźwięków na mikroorganizmy**

Już w 1928 roku Harvey i Loomis stwierdzili, że ultradźwięki działają niszcząco na bakterie. Od tego czasu przeprowadzono wiele prac dotyczących wpływu fal ultradźwiękowych na zachowanie się mikroorganizmów.

Uzyskiwane wyniki były często zupełnie różne. Obok zaobserwowanej podwyższonej aglutynacji i całkowitego zniszczenia bakterii uzyskano efekty przeciwne, mianowicie, zwiększenie ilości komórek.

Wydaje się, że przyczyną tak odmiennych wyników był różny czas nadźwiękawiania hodowli bakteryjnych. Beckwith i Weaver [18] oraz Yawoi i Nakohava [19] zauważyli, że bardzo krótkie oddziaływanie ultradźwięków powoduje początkowo mechaniczne oddzielenie komórek poprzednio zlepionych. Także Futchbauer i Theisman [20] nadźwiękawiając kolonie sarcin i streptokoków stwierdzają przyrost ilości kolonii, tłumacząc ten fakt rozluźnieniem paczek bakteryjnych na poszczególne zdolne do życia koki, jak również rozerwaniem się łańcuchów streptokoków. Różne gatunki bakterii wykazują odmienne zachowanie się w polu ultradźwięków.

Przy częstotliwości fali 4,6 MHz bakterie tyfusu oraz duru brzuszego ulegają całkowitemu zniszczeniu, podczas gdy stafylokokki i streptokoki zostają uszkodzone tylko częściowo [21]. Podobnie różne szczepy tego samego gatunku bakterii wykazują inną odporność na działanie fal ultra-

dźwiękowych [22]. Efekt niszczącego działania ultradźwięków na bakterie jest ponadto uwarunkowany ich wielkością [23] i kształtem [24] (bakterie pałeczkowe zostają łatwiej zabite niż kuliste tj. koki), a także stężeniem zawiesiny [25]. Inaktywujące działanie ultradźwięków występuje tylko w cieczy zawierającej powietrze lub gaz. Stąd też rozpad bakterii następuje w polu akustycznym nawet pod nieobecność tlenu, wobec środków redukujących jak np. wodoru [26].

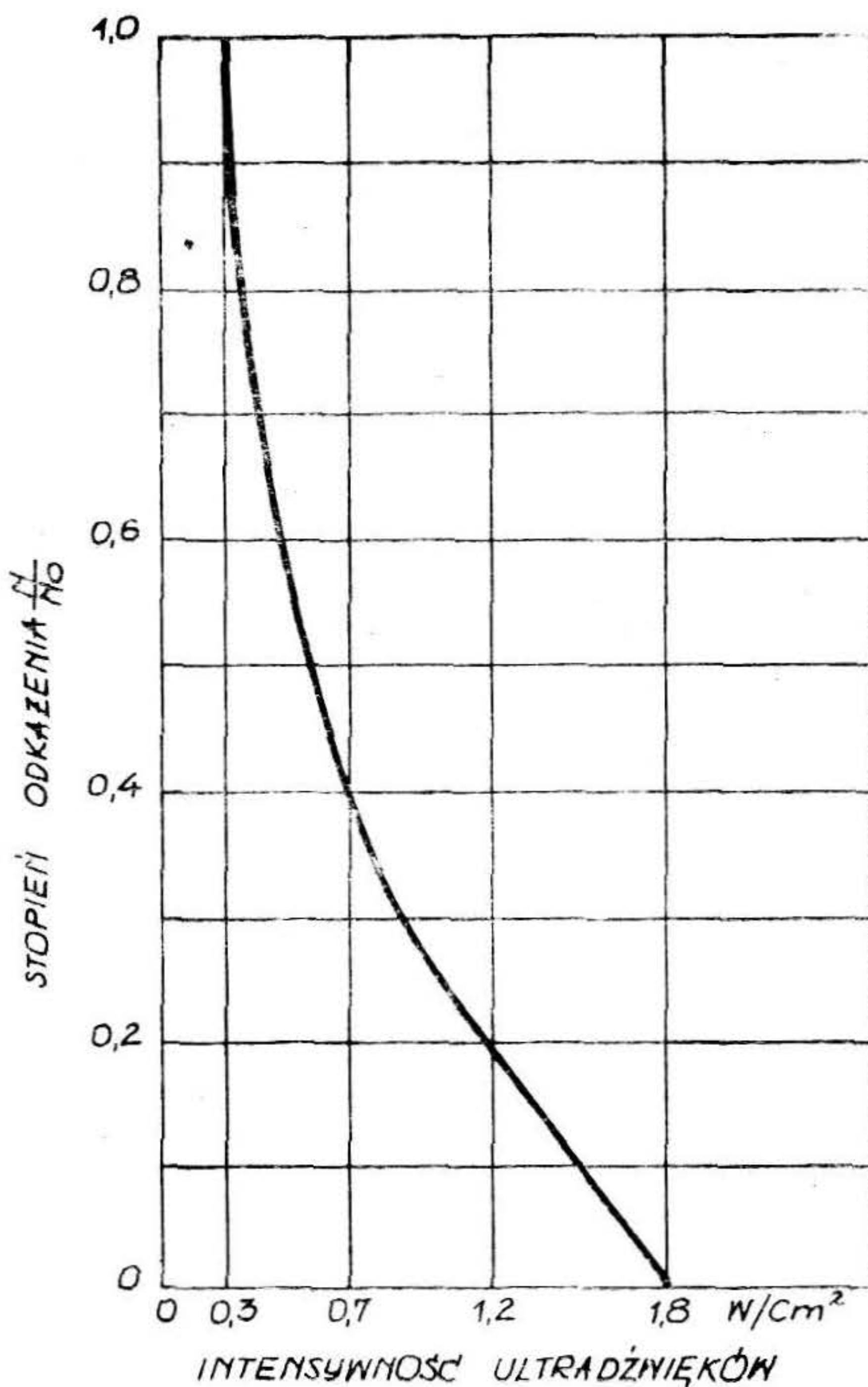
Przyjmuje się, że powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych zachodzi na powierzchni bakterii, ponieważ siły wiążące między komórką bakteryjną a otaczającą ją cieczą są mniejsze od sił międzymolekularnych występujących w samej cieczy. Większość autorów uważa, że fale ultradźwiękowe powodują mechaniczne niszczenie bakterii. Potwierdzeniem są zdjęcia uszkodzonych bakterii dyfterytu, wykazujące zniszczenie membrany komórkowej [27]. Spadek mętności i zwiększona przepuszczalność światła nadźwiękawanym zawiesin bakterii tłumaczony jest również możliwością rozpuszczania związków samej komórki. Wskazują na to przeprowadzone przez Hampesha [28] badania z zawiesinami bakterii coli nadźwiękawanymi falami o częstotliwości 1 MHz i intensywności 3,2 W/cm<sup>2</sup>, stwierdzające znaczny ubytek azotu bakteryjnego (od 46 do 66%) i zwiększenie azotu w roztworze. Na podstawie znanych, przeprowadzonych prac, mimo stosunkowo dużej ich liczby, trudno byłoby sprecyzować optymalne parametry bakteriobójczego działania ultradźwięków.

W ogólnych zarysach można przyjąć, że:

- 1) wzrost temperatury ułatwia proces niszczenia bakterii,
- 2) przy tym samym czasie i intensywności, wyższa częstotliwość fali zwiększa działanie bakteriobójcze,
- 3) korzystne jest przedłużanie czasu nadźwiękowania,
- 4) optymalna wartość natężenia fali ultradźwiękowej jest charakterystyczna dla danego gatunku bakterii, przy czym skuteczność działania bakteriobójczego nie zawsze jest funkcją liniową intensywności fali ultradźwiękowej.

Analogicznie jak bakterie zachowują się w polu akustycznym odpowiadające im bakteriofagi [29]. Inaktywacja bakteriofagów jest funkcją ich wielkości.

Bakteriobójcze działanie ultradźwięków stwarza możliwości praktycznego wykorzystania ich do sterylizacji wody, mleka i innych płynów. Przeprowadzono wiele badań w tej dziedzinie. Próby sterylizacji wody za pośrednictwem ultradźwięków przeprowadzone zostały między innymi przez Ł. G. Falkowską [30]. W charakterze doświadczalnych bakterii zastosowano komórki bakterii coli, bakterii aerogenes oraz spory bakterii subtilis. Stosując stałą częstotliwość ultradźwięków, badano wpływ intensywności fali ultradźwiękowej na stopień odkażania wody (rys. 1). Przy



Rys. 1. Wpływ intensywności fali ultradźwiękowej na stopień odkażania wody

intensywności w przedziale 0,3 — 1,2  $W/cm^2$  przebieg krzywej odpowiada empirycznemu równaniu

$$\frac{N}{N_0} = e^{-1,4x}$$

$N$  — ilość bakterii po nadźwiękawianiu

$N_0$  — ilość bakterii przed nadźwiękawianiem

$x$  — intensywność fali ultradźwiękowej w  $W/cm^2$ .

Powyżej 1,2  $W/cm^2$  proces obumierania bakterii ulega przyspieszeniu i rośnie proporcjonalnie do intensywności fali. Fala ultradźwiękowa o in-



tensyjności  $1,8 \text{ W/cm}^2$  powoduje odkażanie wody w 99,8%. Ponadto stwierdzono, że podstawowa masa bakterii ginie w czasie od 2 do 5 sek. a procent ginących bakterii przy grubości warstwy wody do 10 cm jest jednakowy.

Efekt działania bakteriobójczego jest taki sam dla wszystkich wymienionych wyżej rodzajów bakterii i nie zależy od mętności (do 50 mg/l) oraz barwy wody. Wszystkie te dane, jak również istotny aspekt smakowy i zapachowy, wskazują na przewagę metody ultradźwiękowej nad metodą chemiczną, stosującą jako czynnik bakteriobójczy — chlor.

Ograniczeniem metody ultradźwiękowej jest konieczność stosowania systemu przepływowego cieczy w czasie nadźwiękawiania. Badania nad dezynfekcją i oczyszczaniem wód ściekowych przy zastosowaniu ultradźwięków, przeprowadzone zostały także przez Melzera [31]. Historia ultradźwięków liczy sobie zaledwie pół wieku. Nagromadzony obszerny materiał doświadczalny nie został jeszcze dostatecznie uporządkowany i podbudowany teorią mechanizmu działania. Często interpretacja zjawisk jest niejednoznaczna.

Wiadomo na pewno, że warunkiem zajścia tych procesów jest obecność środowiska wodnego i kawitacji gazowej. Fakt ten sugeruje dalszy kierunek rozwoju tej dziedziny nauki. Należy sądzić, że dalsze badania w tym zakresie przyniosą obok ciekawych szczegółów teoretycznych i rozwiązań istotnych dla przemysłu, prace mogące oddać usługi w zagadnieniach ochrony środowiska jak: uzdatnianie wody, utylizacja i oczyszczanie ścieków.

#### SPIS LITERATURY

- [1]. S. Parthasarathy, *Ann. Physik*, 6, 12, 8 (1953).
- [2]. R. Rao, *J. Chem. Phys.*, 9, 682 (1941).
- [3]. E. Kowalska, *J. Bień, Gaz, woda i technika sanitarna*, 5, 178 (1975).
- [4]. W. T. Richards, A. L. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3086 (1927).
- [5]. H. Beuthe, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, 163, 161 (1933).
- [6]. M. E. Fitzgerald, V. Criffing, J. Sullivan, *J. Chem. Phys.* 25, 926 (1956).
- [7]. N. Miller, *Trans. Faraday Soc.* 46, 546 (1950).
- [8]. M. Haissinsky, A. Mangeot, *Nuovo cim.* 4, 1086 (1956).
- [9]. R. O. Prudhomme, *Archiwum Akustyki*, 1, 4 (1969).
- [10]. N. Wawrzyczek, N. Bardzicki, E. Bożek, *Prace II Seminarium Otwartego z Akustyki*, Olsztyn, 7—10.XI.1955.
- [11]. S. Jóźkiewicz, Praca referowana na osiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej PTPN w dniu 19 XII 1958.
- [12]. E. Kowalska, W. Kowalski, M. Bodzek, O. Kominek, *Archiwum Akustyki*, Warszawa, 1, 3 (1968).
- [13]. S. Witekowa, Praca referowana na IV Seminarium Otwartym w Olsztynie, 1957.

- [14]. Praca zbiorowa „*Ultradźwięki w chemii*”, PWN, W-wa (1968).
- [15]. W. Eisenmanger, *Ccustica*, 9, 327 (1959).
- [16]. F. I. Kukoż, *Prim, utraak. issl. wieszcz.*, 16, 47 (1962).
- [17]. N. Moriguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 751 (1934).
- [18]. Beckwith T. D. und C. E. Weaver: *Sonic, energy as a lethal agent for yeast and bacteria* — *J. Bacteriology Bd. 32* (1936) s. 361/371.
- [19]. Yawoi H. und W. Nakahara. *Effect of short exposure to supersonic waves on vaccine virus and some bacteria* — *Jap. J. exp. Md. Bd. 12* (1934) s. 131/135.
- [20]. Führtbauer H. und H. Theismann: *Zur Wirkung des Ultraschalls auf Bakterien* — *Naturwiss. Bd. 36* (1949) s. 346/347.
- [21]. Akiyama S., *Über die bakterizide Wirkung der Ultraschallwellen Tohoku J. exp. Med. Bd. 30* (1936) s. 192/195.
- [22]. Laporte R. und J. Loiseleur: *Sur le degré de résistance des souches de bacilles tuberculeux à la désintégration par les ultrasons* — *Ann. de l'Institute Pasteur Bd. 71* (1945) s. 275/8.
- [23]. Bouger M., P. Grabar und R. O. Prudhomme: *Action des ultrasons sur les antigens.* — *C. R. Congrès Internat. de Microbiologie de Copenhague 1947.*
- [24]. Beard P. J. und W. Gantvoort, *Observations on Supersonic vibration* — *J. Bacteriol. Bd. 36* (1938) s. 36.
- [25]. Stumpf P. K., D. E. Green und F. W. Smith, *Ultrasonic disintegration as a method of extracting bacterial enzymes* — *J. Bacteriol. Bd. 51* (1946) s. 487/493.
- [26]. Rouyer M., P. Grabar und R. O. Prudhomme: *Action des ultrasons sur des antigenes.* — *C. R. Congrès Internat. de Microbiologie de Copenhague 1947.*
- [27]. Theisman H. und K. H. Wallhäuser: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an bescholten Bakterien.* — *Naturwiss, Bd. 37* (1950) s. 185.
- [28]. Hompesch H.: *Über den Mechanismus der bakterioziden Wirkung der Ultraschallwellen.* *Der Ultraschall in der Medizin Bd. 1* (1949) s. 218/224.
- [29]. Beumer J. und M. P. Beumer-Jochmans, *Etude du comportement aux ultrasons des bactériophages fixé sles bactéries Sensibles* — *Ann. Inst. Pasteur Bd. 79* (1950) s. 860/877.
- [30]. Ł. N. Falkowska, *Gigijena i Sanit.*, 1, 11 (1956).
- [31]. O. Melzer, *Voda*, 8, 157 (1958).  
— *Pozycje literaturowe 18—29* cytowano za L. Bergman, *Der Ultraschall*, S. Hirzel Verlag Zürich 1954.