

БИОСОРБЦИЯ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

клеточными оболочками пивоваренных
дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*

Показана способность клеточных оболочек дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* сорбировать уран (VI) из разбавленных водных растворов. Определены характеристические параметры адсорбции в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость биосорбента из клеточных оболочек дрожжей по U(VI) в воде составляет 183,3 мг/г. Методом химической блокировки определенных функциональных групп пептидо-глюканового полимера стенок дрожжевых клеток установлена их приоритетность в биосорбции урана (VI), убывающая в ряду: карбоксильные группы > фосфорильные группы > аминокруппы. Делается вывод, что определяющая роль в биосорбции отводится карбоксильным группам пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточной оболочки дрожжей и их модификацией можно влиять на параметры биосорбции.

Введение

На предприятиях ядерного цикла, к которым относятся уранодобывающая и ураноперерабатывающая промышленности, скапливается большое количество жидких отходов, содержащих растворенные уран и продукты его распада низкой концентрации. Утилизация таких отходов представляет актуальную экологическую проблему [1, 2]. Из открытых источников, появившихся в научной литературе в последнее время, известно, что микроорганизмы различных таксономических групп наряду с тяжелыми металлами [3-7] способны сорбировать и радионуклиды, в частности, уран и продукты его распада, из разбавленных водных растворов [8-11]. Однако результаты этих исследований противоречивы, а сами они не выходят за рамки лабораторных исследований.

С.Д. Аронбаев*,
аспирант кафедры
неорганической
химии факультета
естественных наук,
Самаркандский
государственный
университет
им. А. Навои



Настоящая работа посвящена изучению биосорбции урана (VI) клеточными оболочками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* – крупнотоннажного отхода пивоварения, утилизация которого также представляет собой экологическую проблему.

Материалы и методы исследования

В работе использовали осадочные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* W-37, отобранные из цилиндро-конического танка после фильтрации основного продукта – пива. Осадочные дрожжи подвергали следующей обработке: биомассу центрифугировали с использованием центрифуги РС-6 при 5000 об/мин (~3600 г), осадок дрожжей отмывали дистиллированной водой до получения прозрачного раствора, автоклавировали при 130 °С в течение 1,5 час и высушивали в вакуумном шкафу при 65 °С.

* Адрес для корреспонденции: diron51@mail.ru

Высушенную биомассу размельчали в электромельнице и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,3-0,5 мм. Модельные растворы с различным содержанием уранил-ионов готовили растворением в дистиллированной воде сульфата уранила $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ («чда»).

Содержание U(VI) в растворах определяли спектрофотометрическим методом в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 20 мм на фотоколориметре КФК-3 с использованием хромогенного индикатора арсеназо III при $\lambda=660$ нм. [12]. Контактное взаимодействие навесок дрожжевого биосорбента с модельными растворами с известной начальной концентрацией уранил-ионов проводили в конических колбах Эрленмейера емкостью 250 мл в течение контролируемого времени при встряхивании на горизонтальной качалке АВУ-6С при 150 об/мин. Сорбционную емкость биомассы рассчитывали по разности концентраций исходного и конечного растворов по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{равн.}}) \cdot V}{m}$$

где q – емкость сорбента в мг/г;
 C_0 и $C_{\text{равн.}}$ – начальная и равновесная концентрации ионов металла в растворе, мг/л;
 V – объем раствора, л;
 m – масса сорбента, г.

По полученным данным строили изотермы адсорбции в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра. Коэффициенты корреляции R^2 и критериальные уравнения находили с помощью расчетов на ПК с использованием программы Advanced Grapher.

Результаты и их обсуждение

Осадочные, или избыточные дрожжи низового брожения *S. cerevisiae*, являющиеся отходом пивоварения, представляют собой вспененную биомассу частично разрушенных и частично живых клеток микроорганизмов, состоящую, в основном, из биополимеров [13].

Около 50 % массы сухого вещества составляют белки, 10-20 % - компоненты клеточной стенки, в том числе полиаминосахариды, 10-20 % - РНК, 3-4 % - ДНК и приблизительно 10 % - липиды. Кроме того, биомасса содержит компоненты питательной среды, главным образом минеральные соли и остаточные количества целевого продукта [14].

Сорбция иона металла дрожжевой биомассой может осуществляться различными путями и быть активной или пассивной.

А.М. Насимов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии факультета естественных наук, Самаркандский государственный университет им. А. Навои

Д.М. Аронбаев, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии факультета естественных наук, Самаркандский государственный университет им. А. Навои

Очевидно, активная сорбция, или биоаккумуляция, характерна лишь для живых клеток и зависит от их метаболической активности. Пассивная сорбция ионов металлов не зависит от метаболической активности клеток и характеризуется биосорбцией и (или) ионным обменом. Такая сорбция может происходить как на поверхности живых, так и мертвых клеток микроорганизмов. Эта схема представлена на *рис. 1*.

Так как в процессе автоклавирования и высушивания дрожжевой биомассы живых клеток не осталось, то в данном случае может осуществляться только биосорбция клеточными оболочками дрожжей, представляющими собой белково-полисахаридный комплекс с молекулярной массой 25-500 кД [15, 16].

На *рис. 2* приведена изотерма адсорбции уранил-ионов, представляющая собой типичную параболическую зависимость равновесных концентраций U(VI), адсорбированного на поверхности биосорбента и оставшегося в водном растворе.

Для расчета параметров биосорбции были использованы методы линеаризации изотерм по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Уравнение мономолекулярной абсорбции Фрейндлиха имеет вид:

$$q = KC^{1/b},$$

где q – удельная емкость сорбента; C – равновесная концентрация ионов металла в растворе; K и b – эмпирические коэффициенты уравнения, характеризующие интенсивность



Рис. 1. Схема осуществления сорбции ионов тяжелых металлов дрожжами.

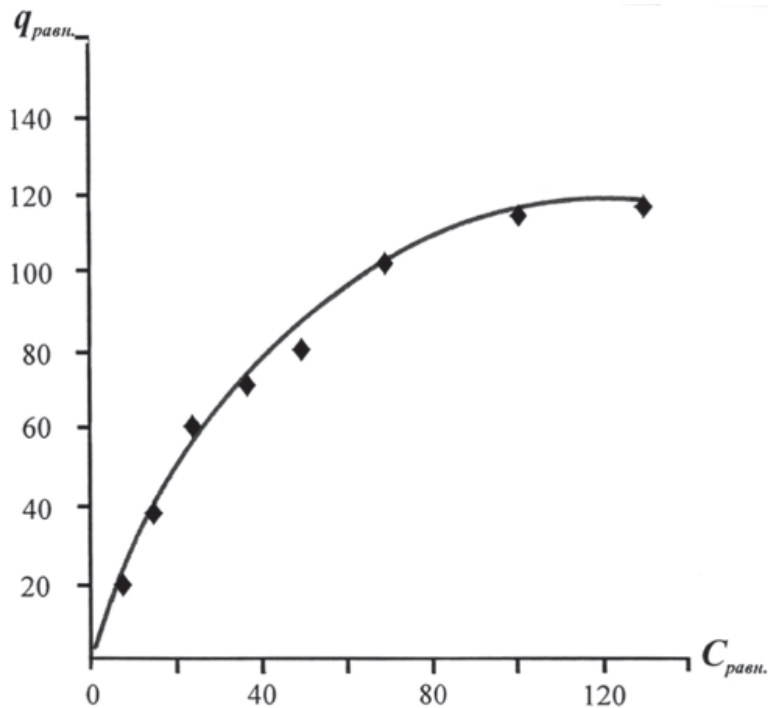


Рис. 2. Изотерма адсорбции U(VI).

и кинетику сорбционного процесса и которые можно определить по линеаризованному графику изотермы адсорбции. Линеаризацию проводят в двойных логарифмических координатах. Коэффициент $1/b$ в уравнении Фрейндлиха обычно заменяют на n , который, в свою очередь, отражает наклон линеаризованного графика, а K рассчитывается исходя из длины отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для растворов может быть представлено в следующем виде:

$$q = Q_{\text{макс.}} \frac{bC}{1 + bC}$$

где q и $Q_{\text{макс.}}$ – равновесная и максимальная сорбционные емкости сорбента в мг/г (мг сорбированного металла на 1 г сухого сорбента), соответственно;

C – равновесная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;

b – эмпирический коэффициент, определяемый графически.

Линеаризация изотермы уравнения Ленгмюра проводят в двойных обратных координатах

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{макс.}}} + \frac{1}{bQ_{\text{макс.}}} C$$

Отсекаемый спрямленной изотермой отрезок на оси ординат позволяет рассчитать $Q_{\text{макс.}}$, а наклон tga – коэффициент b .

В табл. 1 представлены результаты эксперимента по определению характеристик биосорбции U(VI) при pH, близком к нейтральному.

Из полученных значений коэффициентов корреляции R^2 следует, что адсорбционный процесс в этом случае лучше описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, что связано с ограничением адсорбционного объема или поверхности адсорбента, т.е адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбируемого вещества. Это условие выполняется как при физической адсорбции, так и при хемосорбции UO_2^{2+} – ионов на центрах адсорбции, характеризующихся определенными функциональными группами.

Ранее нами было показано, от каких именно функциональных групп зависят биосорбционные свойства клеточных оболочек дрожжей [17].

К таковым, в первую очередь, относятся карбоксильные, amino- и фосфорильные функциональные группы пептидо-глюкановой цепи природного биополимера. Можно выдвинуть предположение, что именно эти же группы вносят существенный вклад в биосорбцию U(VI). С целью выявления приоритетности функциональных групп клеточных оболочек дрожжей в биосорбции урана нами был проведен эксперимент по их блокировке путем химической модификации биополимера, а именно алкилирование аминогрупп, этерификация карбоксильных и фосфорильных групп [18].

Критерием оценки эффективности биосорбции может служить рассчитанная по уравнению Ленгмюра величина Q_{max} для U(VI) до и после соответствующей блокировки.

Таблица 1

Характеристические параметры изотермы адсорбции U(VI) в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра*

Расчеты по линеаризованному уравнению Фрейндлиха			Расчеты по линеаризованному уравнению Ленгмюра		
$lgq = n(lgK + lgC)$			$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{макс.}}} + \frac{1}{bQ_{\text{макс.}}} C$		
n	K	R ²	Q _{макс} , мг/г	b	R ²
0,5844	6,31	0,9476	183,3	0,2766	0,9898
$y = 0,638x + 0,803$			$y = 0,3611x + 0,0044$		

*- концентрация биосорбента 1 г/дм³; начальная концентрация U(VI) 100 мг/дм³; t +180 С; pH 6,6; τ 1,5 час; интенсивность встряхивания 150 об/мин.

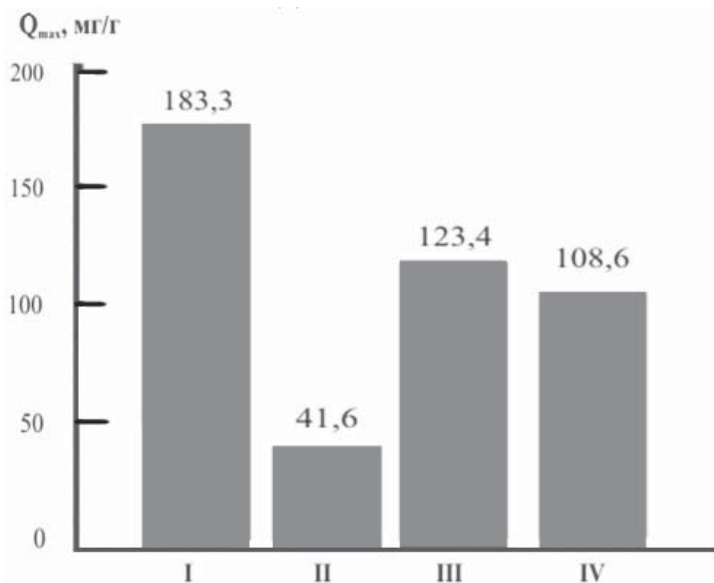


Рис. 3. Влияния блокировки функциональных групп на биосорбцию U(VI): контроль (I); этерификация карбоксильных групп (II); метилирование аминов (III); этерификация фосфорильных групп (IV).

Результаты исследования представлены на рис. 3.

Как видно, наибольшее влияние на процесс биосорбции U(VI) оказывает карбоксильная группа, химическая блокировка которой снижает эффективность биосорбции почти на 80 %. Это стимулирует поиск методов активации функциональных групп пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточных оболочек дрожжей, ответственных за эффективность биосорбции, и, в первую очередь, активации присутствующих карбоксильных групп.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: клеточные оболочки дрожжей *S. cerevisiae* способны сорбировать уран (VI) из разбавленных растворов; определяющая роль в биосорбции отводится карбоксильным группам пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточной оболочки дрожжей и их активацией можно влиять на параметры биосорбции.

Литература

1. Кульменко М.И. Радиоэкология природных вод на стыке тысячелетий / М.И. Кульменко, Г.Г. Поликарпов // Гидробиол. журн. 2000. Т. 36. № 2. С 60-76.
2. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.И. Щebetковский, А.Г. Трусов. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
3. Volesky B. Biosorption of heavy metals: a review / B. Volesky, Z.R. Holan // Biotechnol. Prog. 1995. № 11. P. 235-250.
4. Wang J. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review / J. Wang, C. Chen // Biotechnology Advances. 2006. № 24. P. 427-451.
5. Grimm A. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption / A. Grimm, R. Zanzi, E. Björnbohm, A.L. Cukierman // Bioresource Technology. 2008. V. 99. Iss. 7. P. 2559-2565.
6. Насимов А.М. Биосорбция ионов свинца, кадмия и меди осадочными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев // ЭСиП. 2011. № 2. С. 3-7.



7. Аронбаев С.Д. Клеточные оболочки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* как сорбенты тяжелых металлов // Научный вестник СамГУ. 2010. №3 (61). С.45-49.
8. Tsezos M. Biosorption of uranium and thorium. / M. Tsezos, B. Volesky // *Biotechnology and Bioengineering*. 1981. V. 24. P. 385 - 401.
9. Tsezos M. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. // *Biotechnol. Bioeng.* 1982. V. 24. P. 385-401.
10. Sar P. Biosorptive uranium uptake by a *Pseudomonas* strain: characterization and equilibrium studies / P. Sar, S.F. D»Souza // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. V. 76. P. 1286-1294.
11. Fowle D.A. Experimental Study of Uranyl Adsorption onto *Bacillus subtilis* / D.A. Fowle, J.B. Fein, A.M. Martin // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 31. № 17. P. 3737-3741.
12. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. М.: Металлургия, 1980. 232 с.
13. Кунел И. Производство солода и пива. Пер.с нем. С-Пб.: Изд.-во Балтика, 2004. 779 с.
14. Кириллова Л.Н. Использование биосорбентов в качестве индикаторов загрязнения

Ключевые слова:

уран (VI),
биосорбция,
дрожжи
Saccharomyces cerevisiae

- водотоков / Л.Н. Кириллова, Т.В. Анохина // *Геоэкология урбанизированных территорий*. Сб.тр. Центра Практической Геоэкологии / Под ред. В.В. Панькова, С.М. Орлова. М.: ЦПГ. 1996. 108 с.
15. Бирюзова В.И. Ультраструктурная организация дрожжевой клетки. М.: Наука, 1993. 224 с.
16. Калебина Т.С. Роль белков в формировании молекулярной структуры клеточной стенки дрожжей / Т.С. Калебина, И.С. Кулаев // *Успехи биологической химии*. 2001. № 41. С. 105-130.
17. Насимов А.М. Механизм биосорбционного взаимодействия клеточных оболочек пивоваренных дрожжей с ионами тяжелых металлов / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев, З.Х. Холмурадова // *Научный вестник СамГУ*. 2010. № 3 (61). С. 50-55.
18. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Изд. 3-е. Пер. с нем. / Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия, 1969. 944 с.



S.D. Aronbaev, A.M. Nasimov, D.M. Aronbaev

BIOSORPTION OF URANIUM (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS BY CELLULAR SHELLS OF BREWING YEAST *Saccharomyces cerevisiae*

Ability of cellular shells of yeast *Saccharomyces cerevisiae* to uranium (VI) sorption from the diluted water solutions has been shown. Characteristic parameters of adsorption according to Freundlich and Langmuir equations are defined. Maximum sorption capacity of a biosorbent from cellular shells of yeast on Uranium (VI) in water equals to

183,3 mg/g. Using the Method of chemical blocking of certain functional groups peptido-glucon polymer walls of barmy cells is established their priority to biosorption uranium (VI), decreasing the following order: carboxylic groups > phosphorylic groups > amino groups. It is concluded that defining role in biosorption prevents carboxylic groups to peptido-

glucon chains of biopolymers of a cellular shells of yeast and their modification may influence to biosorption parameters.

Key words: Uranium (VI), biosorption, brewing yeast *Saccharomyces cerevisiae*