

УДК 550.47:550.72

БИОСОРБЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ БИОМАССОЙ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ**Л. М. Павлова^{1,*}, Л. П. Шумилова¹, В. И. Радомская¹,
член-корреспондент РАН А. П. Сорокин¹, В. В. Иванов²**

Поступило 26.02.2019 г.

В результате модельных экспериментов получены данные о видовой и штаммовой специфичности микромицетов в процессах извлечения токсичных элементов из многокомпонентных растворов. Также результаты свидетельствуют о возможности биогенного минералообразования в органических толщах.

Ключевые слова: элементы, многокомпонентные растворы, биосорбция, микроскопические грибы, минералообразование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884425-428>

Исследования процессов взаимодействия природных органических веществ с разными группами химических элементов, особенно интенсифицированные в последние десятилетия, проводят с целью решения множества вопросов как для создания альтернативных биотехнологий [1–5], так и для решения фундаментальных задач в области биогенного минералообразования [6–13]. Тем не менее до сих пор крайне мало информации о механизмах биосорбции химических элементов из многокомпонентных растворов, о сорбционных свойствах различных видов микромицетов, тогда как для наиболее эффективного извлечения ионов тяжёлых металлов, по мнению [5], необходимо выбирать определённый вид грибной биомассы. Не вполне ясны механизмы селективности биосорбентов при высоких концентрациях тяжёлых металлов в составе многоионных систем с учётом их взаимовлияния и конкурентных реакций за реакционные центры [14]. Целью данной работы было исследование процессов сорбционного извлечения токсичных элементов из многокомпонентных растворов биомассой нескольких видов микроскопических грибов, выделенных из разных мест обитания.

Ответные реакции микроорганизмов на воздействие токсичных концентраций химических элементов обусловлены их физиолого-биохимическими свойствами и генетическими адаптациями. Некоторые виды микроскопических грибов, обитая

в загрязнённых средах, в последующем приобретают резистентность к различным неблагоприятным факторам, в том числе, и к высоким концентрациям токсичных элементов. Поэтому для экспериментов использовали физиологически активную биомассу микроскопических грибов — *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G.A. de Vries; *Talaromyces funiculosus* (Thom) Samson, N. Yilmaz, Frisyad et Seifert и *Trichoderma aureoviride* Rifai, штаммы которых имели разную предысторию обитания в природе — в урбанизированных почвах, в техногенных грунтах золоторудного месторождения, в природных буро-таёжных почвах. Получение биомассы, расчёты сорбционной ёмкости грибной биомассы выполняли, как описано в [11]. Контакт грибной биомассы с многокомпонентными растворами (при Т : Ж = 1 : 250–1500 г/см³) осуществляли в течение 6 суток в статичных условиях при периодическом перемешивании. Использовали два варианта многокомпонентных растворов солей — азотнокислых Zn(II), Hg(II), Fe(III), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Bi(III), V(V), Sr(II), Se(IV), солянокислых Sn(IV), Sb(III), As(III) и водного раствора Cr(VI) — с концентрациями каждого элемента по 0,5 мг/л (рН 3,2) и по 50 мг/л (рН 1,7). Остаточное содержание элементов в растворе после биосорбции определяли масс-спектральным (X-7, Thermo Elemental, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) методами в ИЦ ИПТМ РАН (Черноголовка). Электронно-микроскопический анализ с помощью сканирующего микроскопа JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-max и ВДС INCA Wave выполнен в лаборатории микро- и наноисследований ДВГИ ДВО РАН (Владивосток); ИК-спектроскопический — с помощью ИК Фурье-спектрометра Nicolet iS10

¹ Институт геологии и природопользования
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Благовещенск Амурской обл.

² Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Владивосток

*E-mail: pav@ascnet.ru

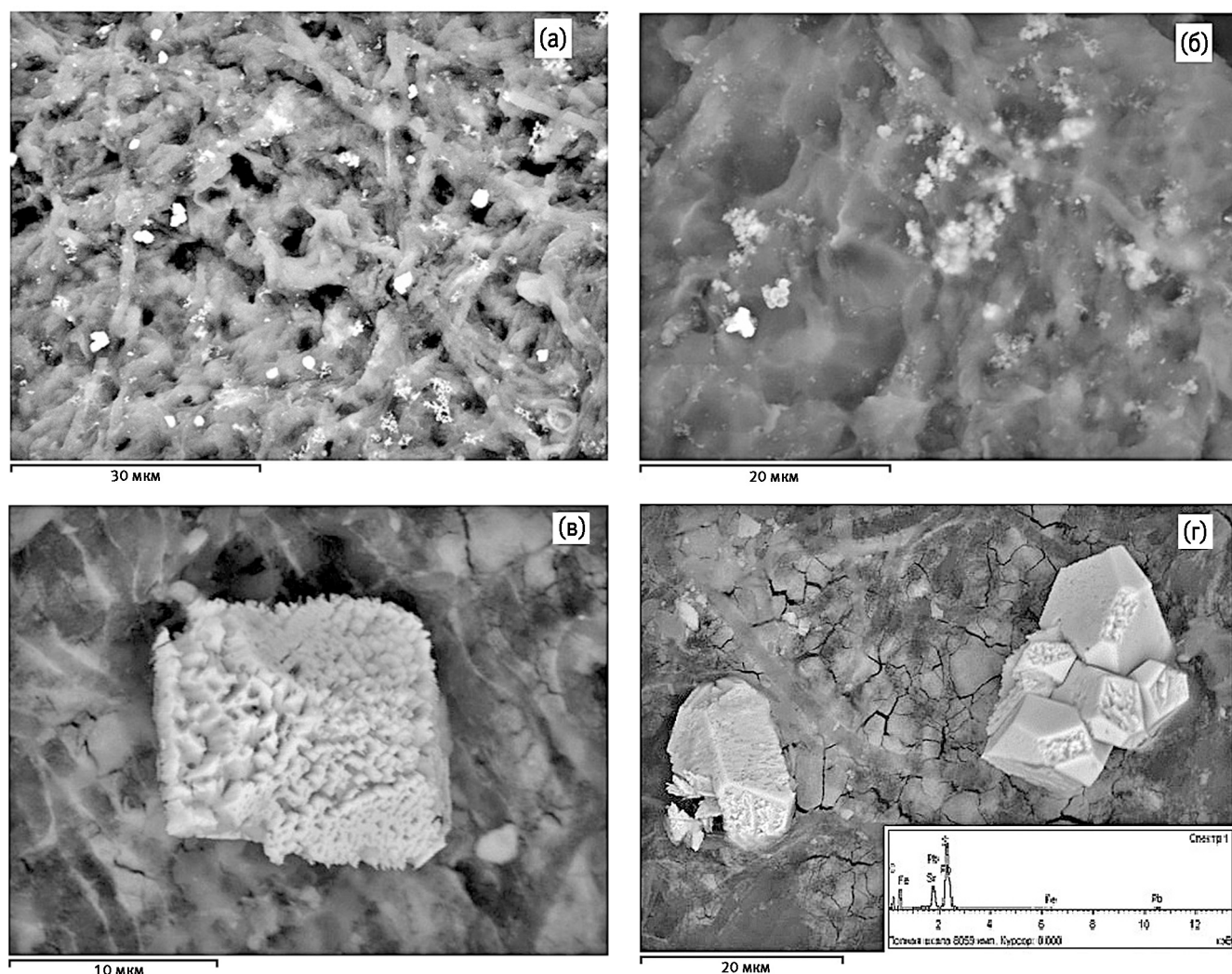


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образованных на грибной биомассе частиц и кристаллов после 6-суточного взаимодействия биомассы микроскопических грибов с химическими элементами в многокомпонентных растворах: а – мелкие дискретные частицы на биомассе; б – совокупности частиц; в – рыхло структурированный кристалл; г – сросток комбинационных кристаллов. Врезка – спектр химического состава кристаллов.

(Thermo Fisher Scientific) в АЦМГИ ИГиП ДВО РАН (Благовещенск).

Результаты показали, что биомасса использованных штаммов микромицетов различалась по сорбционной ёмкости и степени извлечения элементов из многокомпонентных растворов и с низкой, и с высокой их концентрациями. По сумме сорбированных элементов показатели ёмкости варьировались в очень широком диапазоне – от 1,1 (для растворов с концентрацией 0,5 мг/л) до 280 мг/г (для растворов с концентрацией 50 мг/л). Среди видов *Talaromyces funiculosus* в целом отличался наиболее высокой сорбционной активностью, превышающей показатели других видов в 1,5–3 раза. Внутри видов выделенные из техногенных субстратов штаммы также отличались более высо-

кими показателями сорбционной ёмкости биомассы (в 1,5–2 раза) относительно штаммов, выделенных из природных источников.

По количеству извлечения исследуемые металлы можно условно разбить на 3 группы. Максимальным извлечением (85–100%) всеми штаммами характеризуются преимущественно Bi, Sn, Pb, Hg, Fe – из более разбавленных, и Bi, Sn, Fe, Pb, Cr, Sb (75–100%) – из концентрированных растворов. В сравнительно меньшем количестве (до 50%) биомассой всех штаммов извлекаются Mn, Co, As, Sr, Ni. В эту группу дополнительно можно включить Cu, V, Cd, Zn для растворов с высокой концентрацией и Sb и Se – для растворов с низкой концентрацией элементов. И третью группу – промежуточную – составляют элементы со степенью извлечения 50–80%.

Таковыми показателями характеризуются Hg, Se при биосорбции из концентрированных растворов; из менее концентрированных растворов степень извлечения элементов несколько варьируется в зависимости от вида микромицета, но в целом к этой группе можно отнести V, Cr, Zn, Cd. Для V, Co, Mn, As, Zn, Sr показатели сорбционной ёмкости из концентрированных растворов составляют первые единицы мг на г биомассы для всех трёх видов микромицетов. При сорбции Cd, Cu, Cr биомассой *T. funiculosus* показатели значительно увеличиваются (от 10,57 до 23,83 мг/г), тогда как для остальных видов варьирование не столь значительно и сохраняется на уровне 10 мг/г. Таким образом, сродство металлов к биомассе микроскопических грибов как сорбенту в основном соответствует ряду: $Bi \approx Sn \approx Pb \approx Fe \approx Hg \approx Cr \geq Cd \approx Zn \approx Cu \approx V \approx Se \geq Co \approx Mn \approx As \approx Sr \approx Ni$. Но при этом в процессе извлечения ионов из полиэлементных растворов наблюдается видовая и штаммовая специфичность грибной биомассы. Обращает на себя внимание изменение положения Sb в сорбционных рядах: из концентрированных растворов степень извлечения составила 72–80%, из разбавленных 11–30%. Возможно, с повышением pH (с 1,7 до 3,2) происходит частичный гидролиз элемента и вследствие стерических препятствий уменьшение степени извлечения.

По результатам электронной микроскопии, на грибной биомассе обнаружены разнообразные полиэлементные образования (FeCrCd, NiFeCd, ZnMn, PbSSr, SnSrFeSeBi, CrFe, PbSSr, PbSrSn, PbSnSSrSeBi и др.) размерами $1,2\text{--}15 \times 0,8\text{--}9,4$ мкм — дискретные мелкие зерна (рис. 1а), совокупности мелких частиц (рис. 1б), кристаллы и сростки комбинационных кристаллов (рис. 1в, г). В спектральном составе этих частиц, кроме исследуемых металлов и металлоидов, отмечены O, S, P, N.

Процесс сорбции ионов органическими сорбентами определяют количество и состояние функциональных групп сорбента и соотношение химических форм металла в растворе. В ИК-спектрах биомассы всех грибных образцов обнаружены связанные межмолекулярными водородными связями OH-группы (широкая полоса в области $3285\text{--}3260\text{ см}^{-1}$), OH-группы спиртов, карбоновых кислот, полисахаридов (пики поглощения в области 1148 см^{-1} и 1037 см^{-1}); метиленовые группы (набор полос в области $3007\text{--}2852\text{ см}^{-1}$); связи C=O в карбоксильных группах и сложных эфирах (полоса поглощения в области $1740\text{--}1733\text{ см}^{-1}$), в аминокислотах (полоса $1320\text{--}1210\text{ см}^{-1}$); амидные группы (амид I и амид II) полипептидных компонентов (полосы средней и

малой интенсивности в диапазоне $1627\text{--}1633$ и $1556\text{--}1513\text{ см}^{-1}$ соответственно); CH_2 - и CH_3 -группы (полосы поглощения в $1404\text{--}1359$ и 712 см^{-1}); фосфатные группы (P=O) нуклеиновых кислот, полисахаридов и фосфолипидов (пики невысокой интенсивности при $1247\text{--}1231\text{ см}^{-1}$); алифатические связи C—O—C (полосы поглощения при $1153\text{--}1060\text{ см}^{-1}$). Таким образом, анализ ИК-спектров свидетельствует, что центрами взаимодействия с катионами металлов могут выступать гидроксильные, карбоксильные, карбонильные группы, ацетоамидогруппы хитин-глюканового комплекса, амино-, фосфатные группы белков, пигментов, липидов клеточной стенки (КС) грибной биомассы.

Механизм образования минеральных частиц на органической матрице предложен [6, 8–13] при изучении процессов сорбции Au, Pt, Pd микроскопическими грибами и торфом. В данном случае можно предположить, что биосорбция металлов из многокомпонентных растворов также протекает поэтапно. Первый этап — физико-химическая сорбция — происходит за счёт Ван-дер-Ваальсового и ионных взаимодействий. Высокая электронно-донорная способность атомов азота и кислорода в составе ацетоамидогрупп хитин-глюканового комплекса обуславливает механизм комплексообразования (хелатирования) металлов. Далее сорбированные ионы металлов восстанавливаются до нулевого состояния либо за счёт продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (в разбавленных растворах отмечался рост биомассы), либо за счёт окисления двойных связей функциональных групп КС микромицетов. Завершается процесс агрегацией нульвалентных частиц с образованием полиметаллических форм. Селективность сорбции из многокомпонентных растворов может быть обусловлена не только характером функционально-активных групп сорбента, но и электронной структурой, зарядом сорбируемых ионов, их взаимовлиянием. Например, в ряду $Cu < Zn < Cd < Hg$ увеличивающаяся сорбируемость коррелирует с увеличением ионного радиуса, что согласуется с данными [15]. Вычисленные нами величины индекса ковалентности (ИК) для использованных в эксперименте элементов положительно коррелировали с количественными показателями их накопления биомассой микромицетов ($r = 0,56\text{--}0,69$ и $0,37\text{--}0,61$ соответственно для концентрированных и разбавленных растворов).

Таким образом, в результате эксперимента получено свидетельство о видовой и штаммовой специфичности микромицетов в процессах сорбции химических элементов из многокомпонентных растворов.

Также полученные данные подтверждают потенциальную возможность биогенного минералообразования в органических толщах и вносят определённый вклад в развитие теоретических представлений о физико-химических закономерностях извлечения элементов сорбентами природного происхождения из сложных многокомпонентных растворов.

Источник финансирования. Исследования выполнены при частичной поддержке Программы “Дальний Восток” (грант № 18–02–019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J.L. Sciences Press. Beijing. 2002.
2. Kapoor A., Viraraghavan T., Ciliskan F. // *Biores. Technol.* 1999. V. 70. P. 95–104.
3. Tsezos M. // *Hydrometallurgy*. 2001. V. 59. P. 241–243.
4. Park D., Yun Y.-S., Park L.M. // *Biotechnol. and Bioproc. Eng.* 2010. V. 15. P. 86–102.
5. Volesky B., Holan Z.R. // *Biotechnol. Prog.* 1995. V. 11. P. 235–250.
6. Жмодик С.М., Белянин Д.К., Миронов А.Г., и др. // *ДАН*. 2009. Т. 426(5). С. 658–663.
7. Куимова Н.Г., Жилин О.В., Павлова Л.М. // *Микол. и фитопатол.* 2008. № 2. С. 342–353.
8. Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Сорокин А.П. и др. // *Литосфера*. 2011. № 4. С. 131–136.
9. Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Сорокин А.П. // *ДАН*. 2012. Т. 443. № 1. С. 102–107.
10. Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Ионов А.М., Сорокин А.П. // *ДАН*. 2017. Т. 473. № 6. С. 699–702.
11. Pavlova L.M., Radomskaya V.I., Shumilova L.P., et al. // *Geochem. Internat.* 2018. V. 56(5). P. 450–461.
12. Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Noskova L.P., et al. // *Solid. Fuel. Chem.* 2015. V. 49(3). P. 156–166.
13. Радомская В.И., Павлова Л.М., Носкова Л.П. и др. // *Химия растит. сырья*. 2014. № 3. С. 279–288.
14. Аронбаев С.Д. // *Молодой ученый*. 2015. Т. 24(104). С. 31–50.
15. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В. и др. *Химия растит. сырья*. 2008. № 4. С. 147–152.

MICROSCOPIC FUNGI SORPTION OF CHEMICAL ELEMENTS FROM MULTICOMPONENT SOLUTION

L. M. Pavlova¹, L. P. Shumilova¹, V. I. Radomskaya¹,
Corresponding Member of RAS A. P. Sorokin¹, V. V. Ivanov²

¹*Institute of Geology & Nature Management, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Amur region, Russian Federation*

²*Far East Geological Institute, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

Received February 26, 2019

The data of micromycetes' species and strain specificity in the process of toxic elements extracting from multicomponent solutions were obtained as results of modal experiments. The results also indicate the capability of biogenic mineral formation in organic strata.

Keywords: elements, multicomponent solution, biosorption, microscopic fungi, biogenic mineral formation.