

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.3.04

УДК 579.26

**А.А. Ананко, О.И. Бахирева, Л.С. Пан**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия**БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ  
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ  
КОНКУРИРУЮЩИХ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ**

*Важным современным методом, активно развивающимся вместе с ростом интереса к биотехнологии как к более дешевой, доступной и безопасной для окружающей среды и человека отрасли, в последнее время является биосорбция.*

*Исследование посвящено изучению поглощения ионов стронция в присутствии ионов кальция с использованием метода биосорбции. Стронций резко отличается по своему биологическому действию на организмы от ионов кальция. Малорастворимые соли стронция имеют более низкие значения ПР (произведение растворимости), чем у аналогичных солей кальция, поэтому даже при низком содержании стронция наблюдается его концентрирование в клетках. Аномальное содержание ионов  $Sr^{2+}$  в природных водах зафиксировано в Пермском крае, Московской, Смоленской и других областях. В современных централизованных сооружениях по водоподготовке не предусмотрена стадия очистки от ионов стронция в присутствии солей жесткости. Создание стадии предобработки природной воды от ионов  $Sr^{2+}$  в присутствии конкурирующих ионов  $Ca^{2+}$  в растворе позволило бы снизить содержание стронция в последующих этапах водоподготовки, необходимых для питьевой воды. Снижение концентрации ионов кальция, сопровождающее этот процесс, дополнительно умягчает природную воду, улучшая ее качество.*

*В ходе проведенных исследований были выделены и идентифицированы микроорганизмы, способные избирательно аккумулировать ионы стронция в присутствии солей жесткости. Результаты экспериментов показали, что идентифицированная биомасса способна поглощать преимущественно ионы стронция из растворов. Разработаны методики работы с микроорганизмами в статических и динамических условиях. Полученные сорбционные емкости удалось увеличить путем иммобилизации клеток бактерий рода *Acinetobacter* на поверхность твердого носителя, в качестве которого выбран опил, являющийся отходом производства.*

*Изучение свойств микроорганизмов, нанесенных на поверхность носителя, позволило предложить методику получения биосорбента, способного эффективно поглощать ионы стронция из модельного раствора, обеспечивая при этом селективность, что может быть использовано в технологиях водоподготовки.*

**Ключевые слова:** иммобилизация, биосорбент, селективная сорбция стронция, бактерии рода *Acinetobacter*.

**A.A. Ananko, O.I. Bakhireva, L.S. Pan**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

## **BIOSORPTION OF STRONTIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF COMPETING CALCIUM IONS**

*An important modern method that is actively developing together with the growing interest in biotechnology as a more affordable, accessible and safe for the environment and human industry recently is biosorption.*

*The study is devoted to the study of absorption of strontium ions in the presence of calcium ions using biosorption method. Strontium differs sharply in terms of their biological action on organisms in contrast to calcium ions. Slightly soluble strontium salt have lower values of PR (the product of solubility) than similar salts of calcium, so even at a low concentration of strontium is observed its concentration in cells. Abnormal ion content of  $Sr^{2+}$  in natural waters are recorded in the Perm region, Moscow, Smolensk and other areas. Modern centralized facilities for the treatment provided by the stage of purification from ions of strontium in the presence of hardness salts. Create the preprocess stage natural water from ions of  $Sr^{2+}$  in the presence of competing  $Ca^{2+}$  ions in solution would allow to reduce the content of strontium in the subsequent stages of water treatment needed for drinking water. The decrease in the concentration of calcium ions that accompanies this process further softens natural water, improving its quality.*

*In the course of the study were isolated and identified microorganisms that are able to selectively accumulate ions of strontium in the presence of hardness salts. The results of the experiments showed that the identified biomass is able to absorb mainly of strontium ions from solutions. Developed techniques of working with microorganisms in static and dynamic conditions. Obtained sorption capacity has been increased by immobilization of cells of bacteria of the genus *Acinetobacter* on the surface of the solid support, which is selected as sawdust, which is a waste product.*

*The study of the properties of microorganisms deposited on the surface of the medium, allowed us to propose a method of obtaining biosorbent capable of effectively absorb the strontium ions from the model solution, while providing selectivity that can be used in water treatment technologies.*

**Keywords:** *immobilization, biosorbent, selective sorption of strontium, bacteria of the genus Acinetobacter.*

Ионы металлов в природных водах находятся в растворенном или адсорбированном состоянии. Попадая в воду в ионной форме, они накапливаются в осадках в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов или фосфатов.

Вопросам очистки природных вод от ионов металлов посвящено много исследований. Проводимая в настоящее время очистка воды от ионов металлов химическими, физическими, электрохимическими способами дорога, громоздка, причем не всегда обеспечивается высокая степень их извлечения. Достигнуты крупные успехи в разработке и внедрении способов биологической очистки, однако биологическая очистка в промышленных масштабах находится на стадии разработки и становления, несмотря на то, что микробиологическая трансформация и детоксикация отдельных металлов и их соединений уже достаточно полно изучена [1, 2].

Перспективны микробиологические методы сорбции и осаждения ионов металлов. Биосорбция – это свойство некоторых типов биомасс связывать и концентрировать ионы металлов, растворенные в воде. Биомасса может удалять конкретные загрязнители из водных потоков в короткое время контакта. Биомасса, насыщенная загрязняющими веществами, может быть сожжена либо стабилизирована в подходящую форму отхода или использована повторно с помощью регенерации соответствующими растворами электролитов [3].

Некоторые виды микроорганизмов способны аккумулировать ионы стронция из раствора, к ним относятся бактерии рода *Citrobacter*, а также грибы *Rhizopus*. Сорбция ионов некоторых металлов осложнена наличием конкурирующих ионов: аналогом кальция по химическим свойствам является стронций, резко отличающийся по своему биологическому действию на организмы в отличие от кальция. Малорастворимые соли стронция имеют более низкую растворимость, чем те же самые соли кальция, поэтому даже при низком содержании стронция наблюдается его концентрирование в клетках [4, 5].

Имеются данные о поглощении  $\text{Sr}^{2+}$  некоторыми бактериями. В большинстве известных работ, касающихся экологических аспектов взаимодействия микроорганизмов и стронция, в основном изучается возможность использования неживых клеток в качестве перспективных сорбентов для извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  и достаточно мало данных об активной аккумуляции стронция бактериями в присутствии солей жесткости [6–8].

На основе анализа литературных данных нами сделан вывод об актуальности исследований с целью выделения культуры бактерий, способной селективно извлекать стронций из растворов.

Из проб воды, взятой из реки Тулвы (г. Оса, Пермский край), на питательной среде МПА [9] было выделено несколько штаммов микроорганизмов. С помощью дискодиффузионного метода был отобран один вид бактерий, являющийся согласно результатам исследования наиболее устойчивым к высоким концентрациям стронция.

Клетки микроорганизмов с целью изучения механизма сорбции были идентифицированы с помощью физиолого-биохимических тестов (табл. 1). Согласно полученным результатам с помощью определителя Берджи удалось идентифицировать выделенную культуру микроорганизмов до бактерий рода *Acinetobacter*.

Таблица 1

Характеристика физиолого-биохимических особенностей выделенной культуры

Наименование теста	Полученный цвет	Результат
Утилизация углеводов:		
сахароза	Желтый	+
глюкоза	Желтый	+
лактоза	Красный	–
манноза	Желтый	+
Определение индола	Окрашивание отсутствует	–
Определение уреазы	Розовый	+
Определение фенилаланиндезаминазы	Окрашивание отсутствует	–
Реакция Фогес – Проскауэра	Через 15 мин после закапывания 1–2 капель 6 % раствора $\alpha$ -нафтола и 40 % раствора калия гидроокиси окрашивание отсутствует	–

Окончание табл. 1

Наименование теста	Полученный цвет	Результат
Тест OF с глюкозой	Желтый	+
Определение декарбоксилаз лизина	Синий	+
Наименование теста	Полученный цвет	Результат
Определение дегидролаз аргинина	Изумрудный	+
Утилизация цитрата натрия	Ярко-розовый	+
Утилизация малоната натрия	Ярко-красный	+
Определение сероводорода	Кремовый	–
Утилизация многоатомных спиртов: инозит сорбит	Желтый Желто-оранжевый	+
КОН метод	Культура «тянется»	Г–
Форма клеток	Короткие толстые палочки, кокки, зачастую образуют колонии из нескольких клеток	
Каталазная активность	Интенсивное выделение пузырьков водорода	+

Извлечение ионов стронция из растворов осложнено наличием в природных водах конкурирующих ионов кальция, поэтому дополнительно было изучено влияние совместного присутствия ионов металлов на интенсивность роста выделенных микроорганизмов. Для этого культуру бактерий засеивали в «чистую» речную воду, жесткость которой составляет 3,5 мг-экв/л, и эту же воду с добавлением  $Sr^{2+}$  в количестве 1 мг-экв/л. Культивирование микроорганизмов велось на орбитальных шейкерах при  $T = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $V = 180\text{ об/мин}$  в течение 7 суток, прирост биомассы оценивали по изменению оптической плотности культуральной жидкости с последующим построением кривых роста (рис. 1).

Как видно из представленного графика, присутствие ионов стронция в среде не влияет на длительность фаз роста микроорганизмов. Наличие в среде ионов стронция и кальция снижает активность жизнедеятельности культуры, о чем свидетельствует удельная скорость роста, которую можно определить по уравнению экспоненциаль-

ной прямой роста: в «чистой» воде удельная скорость роста составила  $0,017 \text{ ч}^{-1}$ , при добавлении ионов  $\text{Sr}^{2+}$   $-0,016 \text{ ч}^{-1}$ , при  $\text{Ca}^{2+}$   $-0,011 \text{ ч}^{-1}$ , при совместном добавлении  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$   $-0,08 \text{ ч}^{-1}$ .

Для детального рассмотрения влияния ионов металла на рост микроорганизмов построена графическая зависимость  $D = f(T)$  (рис. 2) первых фаз роста, а также приведены уравнения роста клеток в экспоненциальном виде.

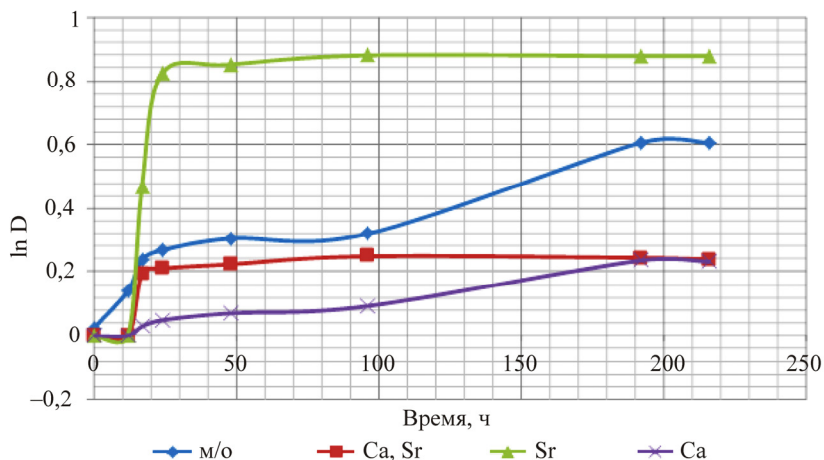


Рис. 1. Кривые роста выделенных микроорганизмов

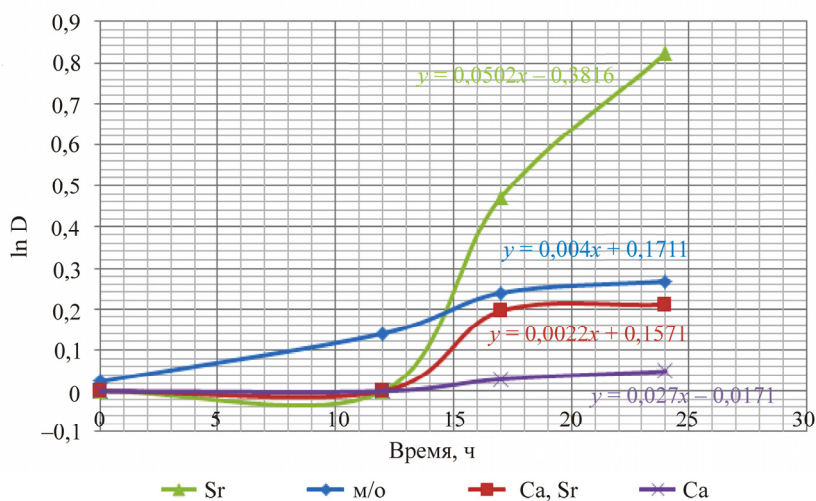


Рис. 2. Экспоненциальный рост микроорганизмов

Проведены исследования по изучению интенсивности поглощения ионов стронция в водном растворе биомассой выделенных микроорганизмов (табл. 2).

Таблица 2

Определение селективности выделенной культуры клеток микроорганизмов

Наименование материала	Степень погл. $\text{Ca}^{2+}$ , %	Степень погл. $\text{Sr}^{2+}$ , %
Микроорганизмы (высушенные)	16,31	38,25
Микроорганизмы (невысушенные)	23,00	30,58

Установлено, что таким образом удается извлечь до 38 % ионов стронция в присутствии кальция. Сделано предположение, что бактерии имеют высокую поглотительную способность ввиду наличия у клеток дополнительного периплазматического пространства, так как бактерии грамотрицательные.

Для возможности более широкого применения исследуемой культуры методом физической адсорбции осуществлена иммобилизация клеток выделенных бактерий на опил, который является отходом лесоперерабатывающего производства (табл. 3). Согласно работам Т.С. Никифоровой [10] при воздействии 2 М раствором NaOH в течение суток происходит набухание волокон древесины, это в свою очередь увеличивает поверхность для иммобилизации клеток на носитель.

Таблица 3

Определение сорбционной способности носителей по отношению к ионам стронция и кальция (1:10)

Наименование материала	Степень погл. $\text{Sr}^{2+}$ , %	Степень погл. $\text{Ca}^{2+}$ , %
Опил	14,89	5,19
Опил + NaOH	17,11	6,21

Как видно из табл. 3, наилучшим носителем для клеток микроорганизмов является опил, модифицированный раствором щелочи, так как они в значительной степени поглощают ионы стронция из раствора.

Следующим этапом была иммобилизация клеток на носитель, проводимая следующим образом. В раствор дистиллированной воды

и угля были внесены бактерии рода *Acinetobacter*. Процесс иммобилизации проводили при скорости перемешивания 150 об/мин и температуре 28,5 °С. Полученный биосорбент был отфильтрован и высушен при комнатной температуре. Далее было проведено исследование, позволяющее изучить сорбционные характеристики полученного биосорбционного материала в статических и динамических условиях (табл. 4). Примем, что опил, обработанный раствором щелочи, является модифицированным, тогда модифицированный опил с иммобилизованными на его поверхность клетками бактерий – модифицированный биосорбент.

Таблица 4

Характеристика сорбционных материалов

Наименование материала	Средняя степень погл. Sr <sup>2+</sup> , %	Средняя степень погл. Ca <sup>2+</sup> , %
<i>Статические условия сорбции</i>		
Опил	45,87	25,44
Модифицированный опил	67,13	10,10
Биосорбент	73,64	29,40
Модифицированный биосорбент	77,99	31,00
<i>Динамические условия сорбции</i>		
Опил	22,93	8,06
Модифицированный опил	19,80	12,59
Биосорбент	27,12	14,73
Модифицированный биосорбент	28,06	14,27

Как видно из результатов исследования, приведенных в табл. 4, высокой сорбционной способностью обладает модифицированный биосорбент. Это можно объяснить следующими явлениями: обработка опила раствором NaOH увеличила поверхность контакта не только для адгезии клеток, но и непосредственно для раствора, содержащего ионы металла.

Показано, что полученный на основе опила биосорбент способен поглощать до 78 % ионов стронция в отличие от чистой биомассы микроорганизмов, для которой степень извлечения составила не более 38 %.



### Список литературы

1. Жмур М.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Watson J.S., Scott C.D., Faison B.D. Adsorption of Strontium by Immobilized Microorganisms // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 1989. – Vol. 20. – P. 699–709.
3. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Биосорбция тяжелых металлов клеточными оболочками дрожжей *Saccharomyces Cerevisiae* // *Всероссийский журнал научных публикаций*. – 2011. – № 1(2). – С. 13–15.
4. Пагенкопф Г.К. Тип иона металла и его токсичность в водных системах // *Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / пер. с англ. под ред. Х. Зингель, А. Зингель*. – М.: Мир, 1993. – 368 с.
5. Volesky B. *Biosorption of Heavy Metals*. – CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990. – 250 p.
6. Gadd M. *Biosorption* // *Chemistry and Industry*. – 1990. – 2 July.
7. Macaskie L.E., Dean A.C.R. Strontium Accumulation by Immobilized Cells of a *Citrobacter* sp. // *Biotechnol. Lett.* – 1985. – Vol. 7. – P. 627–630.
8. Watson J.S., Scott C.D., B.D. Faison. Evaluation of a Cell-Biopolymer Sorbent for Uptake of Strontium from Dilute Solutions // *ACS Symp. Ser.* – 1990. – Ch. 11. – P. 422.
9. Практикум по микробиологии: учеб. пособие / А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук [и др.]. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
10. Никифорова Т.С. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... д-ра хим. наук / Иван. гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2014. – 365 с.

### References

1. Zhmur M.S. *Tekhnologicheskie i biokhimicheskie protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment plants by means of aeration tanks]. Moscow: AKVAROS, 2003. 512 p.
2. Watson J.S., Scott C.D., Faison B.D. Adsorption of Strontium by Immobilized Microorganisms. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1989, vol. 20, pp. 699–709.

3. Aronbaev S.D., Nasimov A.M., Aronbaev D.M. Biosorbtsiya tyazhyolykh metallov kletochnymi obolochkami drozhzhej *Saccharomyces Cerevisiae* [Biosorption of heavy metals by yeasts cell walls of *Saccharomyces Cerevisiae*]. *Vserossijskij zhurnal nauchnykh publikatsij*, 2011, no. 1(2), pp. 13–15.

4. Pagenkopf G.K. Tip iona metalla i ego toksichnost v vodnykh sistemakh [Metal ion type and its toxicity in aqueous systems]. *Nekotorye voprosy toksichnosti ionov metallov*. Moscow: Mir, 1993. 368 p.

5. Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990. 250 p.

6. Gadd M. Biosorption. *Chemistry and Industry*, 1990, July.

7. Macaskie L.E., Dean A.C.R. Strontium Accumulation by Immobilized Cells of a *Citrobacter* sp. *Biotechnol. Lett.*, 1985, vol. 7, pp. 627–630.

8. Watson J.S., Scott C.D., Faison B.D. Evaluation of a Cell-Biopolymer Sorbent for Uptake of Strontium from Dilute Solutions”, ACS Symp. Ser., 1990, Ch. 11, 422.

9. Netrusov A.I., Egorova M.A., Zakharchuk L.M. [et al.]. *Praktikum po mikrobiologii* [Workshop on microbiology]. Moscow: Akademiya, 2005. 608 p.

10. Nikiforova T.S. *Fiziko-khimicheskie osnovy khemosorbtsii ionov d-metallov modifitsirovannyimi tsellyulozosoderzhashchimi materialami* [Physical and chemical basis of chemisorption of d-metal ions which are modified by cellulose containing materials]. Thesis of doctor's degree dissertation. Ivanovo, 2014. 365 p.

Получено 16.09.2016

### Об авторах

**Ананко Алена Андреевна** (Пермь, Россия) – магистр кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: alena.ananko@mail.ru).

**Бахирева Ольга Ивановна** (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: bahirevy@mail.ru).

**Пан Лариса Сергеевна** (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского националь-

ного исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@pstu.ru).

### **About the authors**

**Alena A. Ananko** (Perm, Russian Federation) – Master Department of Chemistry and biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: alena.ananko@mail.ru).

**Olga I. Bakhireva** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru).

**Larisa S. Pan** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vvv@pstu.ru).