

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**БИОСОРБЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМИ
СМАРТ-БИОСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПИВОВАРЕННЫХ ДРОЖЖЕЙ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАГНЕТИТА****Аронбаев Дмитрий Маркиэлович**

канд. хим. наук, доцент, химический факультет, Самаркандский государственный университет,
140104, Узбекистан, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15
E-mail: diron51@mail.ru

Аронбаев Сергей Дмитриевич

д-р. хим. наук, ассистент, химический факультет, Самаркандский государственный университет,
140104, Узбекистан, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15
E-mail: diron51@mail.ru

Насимов Абдулло Мурадович

д-р. техн. наук, профессор, химический факультет, Самаркандский государственный университет,
140104, Узбекистан, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15
E-mail: nasimovsensor@samdu.uz

**BIOSORPTION OF WATER-SOLUBLE COLORS BY MAGNETICALLY OPERATED
SMART-BIOSORBENTS BASED ON BREWER'S YEASTS AND NANOSTRUCTURED
MAGNETITE****Dmitry Aronbaev**

associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Department of Chemistry, Samarkand State University,
140104, Uzbekistan, Samarkand, University Boulevard, 15

Sergey Aronbaev

assistant Professor, Doctor of Chemical Sciences, Department of Chemistry, Samarkand State University,
140104, Uzbekistan, Samarkand, University Boulevard, 15

Abdullo Nasimov

professor, Doctor of Technical Sciences, Department of Chemistry, Samarkand State University,
140104, Uzbekistan, Samarkand, University Boulevard, 15

АННОТАЦИЯ

Изучена сорбция водорастворимых красителей, принадлежащих к различным классам: Кристаллвиолет и Анилиновый синий (трифенилметановая группа), Амидочерный 10Б, Эриохром черный, Конго красный, Метилоранжевый, Сатурн синий, Бисмарк коричневый (азо-красители), Акридиновый оранжевый (акридиновая группа), Сафранин Т (азиновая группа) из их водных растворов. Определены значения максимальной сорбционной емкости для этих красителей магнитомодифицированными дрожжевыми клетками *Saccharomyces cerevisiae*. Показано, что отсутствует корреляция величины максимальной сорбционной емкости с природой основной функциональной группой красителя и наблюдается ее существенный разброс. В то же время биосорбент на основе магнитомодифицированных клеток дрожжей целесообразно применять в качестве эффективного низкокачественного сорбента для технологических и инженерно-экологических целей.

ABSTRACT

Sorption of water-soluble colors belonging to different classes: Crystal violet and Aniline blue (the triphenylmethane group), Amido black 10B, Eriochrome black, Congo red, methyl orange, Saturn blue, Bismark brown (azoic colours), acridine orange (the acridine group), safranin T (the azine group) is studied from their aqueous solutions. Values of the maximum sorption capacity for these colors by magnetomodified yeast cells *Saccharomyces cerevisiae* are determined. It is shown that there is no value correlation of the maximum sorption capacity with the nature of basic color functional

group, and its considerable variation is observed. At the same time it is advisable to apply biosorbent based on magneto-modified yeast cells as an effective low cost sorbent for technological and engineering-environmental objectives.

Ключевые слова: биокomпозиционные материалы, дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, магнитомодифицирование, водорастворимые красители, биосорбция, максимальная сорбционная емкость.

Keywords: biocomposite materials; yeast *Saccharomyces cerevisiae*; magnetomodification; water-soluble colors; biosorption; maximum sorption capacity.

Введение

Уже считается признанным фактом, что XXI век является веком создания новых композиционных материалов, обладающих smart свойствами. В общем понимании нанокomпозиты представляют собой материалы, в матрицу которых в качестве наполнителя целенаправленно вводятся наночастицы веществ, обуславливающих проявление тех или иных полезных свойств и позволяющих эффективно управлять ими [12]. На основе нанокomпозитов создаются материалы, способные давать отклик при изменении механических, оптических, электрических, магнитных воздействий [11]. Исследование таких интеллектуальных smart-материалов открывает широкие возможности их применения в различных отраслях науки и технологий. В последние десятилетия получило стремительное развитие еще одно направление в получении и изучении свойств материалов – нанобиокomпозитов, сочетающих свойства наночастиц, биомолекулы и самой матрицы [1].

Такое сочетание реализуется в магнитных нано- и микрочастицах с биообъектом, в частности с микроорганизмами. Такие композиционные материалы на основе биосовместимых синтетических и природных полимеров, например, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, альгинат, альбумин, овалбумин, хитозан и магнитных частиц могут найти свое применение в медицине при направленной транспортной доставке лекарств, гемодиализе и гемосорбции, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии и ангиоскопии, в клинической лабораторной диагностике [7,9,16]. Применение магнитоуправляемых биосорбентов на основе клеточных стенок дрожжей и наночастиц магнетита также позволяет пересмотреть ряд биосорбционных технологий, предназначенных для извлечения тяжелых, драгоценных металлов и радионуклидов из «хвостов» технологических растворов и сточных вод ряда предприятий [4,5,13].

В предыдущих наших публикациях уже были представлены сорбционно-аналитические свойства биосорбентов на основе пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* по отношению к ионам тяжелых металлов [8] и на примере фенола оценена их способность в биосорбции органических поллютантов [6]. В этой связи представляет несомненный интерес изучение сорбционной возможности магнитоуправляемых клеток пивоваренных дрожжей по отношению к водорастворимым красителям, принадлежащим к различным классам. Результаты этого исследования представлены в настоящей статье.

Материалы и методы

В работе использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* штамм W37. Известно, что дрожжи относятся к эукариотам и являются диамагнитными, т.е. не обладают магнитными свойствами. Для придания им магнитных свойств, необходимо провести их модификацию, заключающуюся в получении комплекса с магнитными нано- или микрочастицами магнетита. Эта процедура может быть осуществлена как за счет неспецифического связывания магнитных наночастиц, так и с помощью ковалентной иммобилизации на магнитных носителях или по перекрестному сшиванию определенных функциональных групп клеточной стенки дрожжей с бифункциональным реагентом в присутствии магнитных частиц. Наиболее простым и эффективным способом является неспецифическое связывание клеток дрожжей с наночастицами магнетита или маггемита при инкубировании дрожжей с магнитной жидкостью. Магнитную феррожидкость получали по методике, описанной в [2]. При соблюдении условий синтеза получают наночастицы магнетита размером 10-15 нм.

Методика получения магнитомодифицированных клеток дрожжей заключалась в следующем:

3 мл суспензии дрожжей смешивали с 1 мл магнитной жидкости и инкубировали при 30⁰ С в течение 2 часов при перемешивании. При этом большинство дрожжевых клеток становились магнитомодифицированными. Немагнитные дрожжевые клетки отделяли от модифицированных с использованием постоянного магнита. Остаточную магнитную жидкость также удаляли, применяя многократную отмывку ацетатно-буферным раствором до получения прозрачного супернатанта.

Объектом исследования служили водорастворимые красители, принадлежащие к различным классам: Кристаллвиолет и Анилиновый синий (трифенилметановая группа), Амидочерный 10Б, Эриохром черный, Конго красный, Метиловый оранжевый, Сатурн синий, Бисмарк коричневый (азокрасители), Акридиновый оранжевый (акридиновая группа), Сафранин Т (азиновая группа) в виде водных растворов.

Эксперимент по биосорбции красителей заключался в следующем: к 50 мл 0,1% водного раствора красителя, находящегося в колбе Эрленмейера, добавляли по 0,5 г магнитомодифицированных дрожжей и встряхивали на горизонтальной качалке со скоростью 150 об/мин в течение 2 часов при комнатной температуре. После этого отделяли осадок от супернатанта декантацией, удерживая магнитные частицы постоянным магнитом.

Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочному графику с использованием фотоколориметра КФК-3 и спектрофотометра СФ-46 при соответствующих длинах волн [10,15]. Содержание красителя на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе. По полученным значениям строили изотерму адсорбции в координатах изотермы Ленгмюра и находили графическим путем величину максимальной сорбционной емкости Q_{max} . Каждый эксперимент проводили троекратно. Статистическую обработку эксперимента осуществляли с использованием прикладного пакета Excel [14].

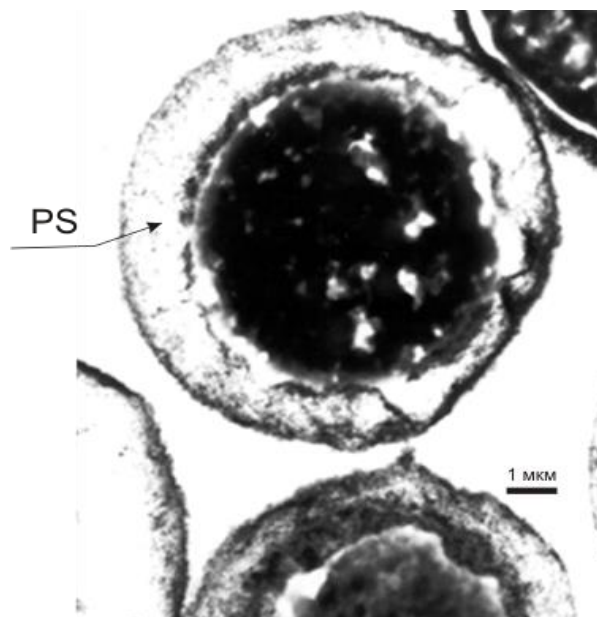
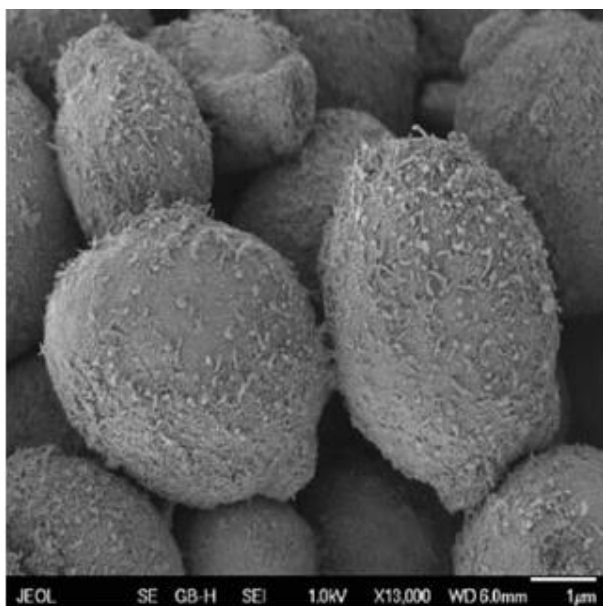


Рисунок 1. Микрофотографии магнитомодифицированных феррожидкостью клеток дрожжей *Saccaromyces cerevisiae*, полученных с помощью сканирующего (слева) и просвечивающего (справа) электронных микроскопов

Также нами было показано, что биосорбция в лучшей степени описывается моделью Ленгмюра, которая позволяет рассчитать максимальную сорбционную емкость Q сорбента – важный параметр, характеризующий адсорбцию, в связи с чем, при обработке изотерм адсорбции нами была использована именно эта модель.

В таблице 1 приведены результаты по определению максимальной сорбционной емкости красителей, принадлежащих к различным классам.

Результаты и обсуждение

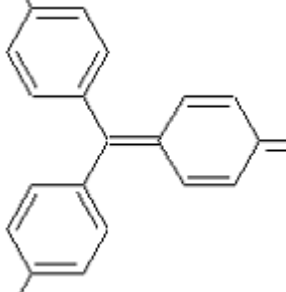
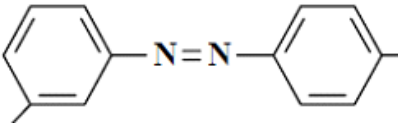
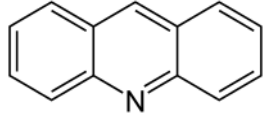
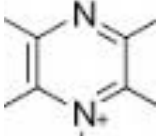
В предыдущей нашей работе [3] было рассмотрено взаимодействие клеток пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с магнитными жидкостями и установлено, что во многих случаях магнитная модификация не оказывают негативное влияние на жизнеспособность модифицированных клеток. Поэтому с большой долей вероятности можно допустить, что биосорбция красителей, с помощью магнитомодифицированных клеток дрожжей будет адекватной биосорбционным процессам, протекающим с использованием нативных клеток.

На рисунке 1. приведены микрофотографии магнито-модифицированных клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, полученных с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов.

Из приведенных в таблице значений максимальной сорбционной емкости можно заметить, что они существенно отличаются для различных типов красителей. Однако, для красителей трифенилметанового ряда они значительно выше, чем, например, для азо-группы. При этом какое-либо прямое влияние функциональной группы красителя на биосорбцию не выявлено.

Таблица 1.

Максимальная сорбционная емкость магнитомодифицированных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* для водорастворимых красителей

Краситель	Класс	Функциональная группа	Брутто формула по системе Хилла	Молекулярная масса	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Q _{макс.} , мг/г	
						X _{ср} ± Δx	S _r , %
Кристаллвиолет (кристаллический фиолетовый)	Три-фенилметановые красители		C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃	407,98	617	55,4±1,2	1,8
Анилиновый синий			C ₃₇ H ₃₀ ClN ₃	552,11	608	238,6±2,3	2,3
Амидочерный 10Б (кислотный сине_черный).	Азо-красители		C ₂₂ H ₁₄ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₂	616,5	560	12,5±0,3	2,0
Эриохром черный			C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	461,38	520	17,8±0,8	3,66
Конго красный			C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	696,66	480*	43,6±1,9	3,55
Метилловый оранжевый			C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	327,33	480*	54,7±0,5	0,7
Сатурн голубой			C ₃₄ H ₂₄ N ₅ Na ₃ O ₁₂ S ₃	859,74	520	29,7±1,2	3,2
Бисмарк коричневый			C ₁₈ H ₁₈ N ₈ ·2HCl	419,32	520	41,6±0,5	1,0
Акридиновый оранжевый	Акридиновые красители		C ₁₇ H ₂₀ Cl ₃ N ₃ Zn	438,09	495	49,1±0,6	1,0
Сафранин Т	Азиновые красители		C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄	350,85	520	48,4±0,8	1,4

* - измерения проведены в изобестической точке

Заключение

Проведенное исследование показывает, что, несмотря на существенный разброс величины максимальной сорбционной емкости магнито-модифицированного сорбента по отношению к красителям, принадлежащим к различным группам, его можно

применять в качестве эффективного низкостоймостного сорбента для технологических и инженерно-экологических целей. При этом придание биосорбенту магнитных свойств не только позволяет облегчить процедуру очистки воды от красителей, но и пересмотреть ряд традиционных сорбционных технологий.

Список литературы:

1. Антонов С.Ф. Технология получения биосовместимых полимерных материалов на основе природных белков и полисахаридов // Дисс... канд. химических наук. – С-Пб, 1999. – 188 с.
2. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Васина С.М., Эргашев И.М., Насимов Х.М., Али-Ахунов А. Синтез и исследование суперпарамагнитных свойств наночастиц магнетита и магнитных жидкостей на их основе // Научный Вестник СамГУ. – 2013. - №5. С.97-101.
3. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Насимов А.М. Изучение взаимодействия клеток пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с магнитными жидкостями // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2017. № 2(32). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/4185> (дата обращения: 19.01.2017).

4. Аронбаев Д.М., Насимов А.М., Аронбаев С.Д. Инновации в области биосорбционных технологий // Сборник трудов Межд. Научн.-практ. конф. «Промышленная экология» /под общ. ред. Басалай И.А. //БНТУ, Минск, 2015. С.- 19-24.
5. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Магнитоуправляемые смарт-биосорбенты на основе клеточных стенок пивоваренных дрожжей и наноструктурированного магнетита // Вестник Национального университета Узбекистана. - 2016. №3/2. – С.242-244.
6. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Биосорбция фенола из водных растворов с использованием клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Вода: Химия и экология. - 2014. - №1. - С. 54-63.
7. Михайлов Г.А., Васильева О.С. Технология будущего: использование магнитных наночастиц в онкологии // Сибирский научный медицинский журнал. – 2008. - №3. – 18-22.
8. Насимов А.М., Аронбаев С.Д. Биосорбция ионов свинца, кадмия и меди осадочными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* // Экологические системы и приборы. - 2011. - №2. - С.3-7.
9. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // Бюллетень сибирской медицины. - 2008. -№12 – С.70-78.
10. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л: Наука, 1968. – 616 с.
11. Хотимченко Ю.С., Щерблякина А.В., Кумейко В.В. Биосовместимые матриксные имплантаты на основе природных и синтетических полимеров как перспективные средства для терапии дегенеративных и посттравматических заболеваний центральной нервной системы // Тихоокеанский медицинский журнал, 2012, № 2.- С.54 -60.
12. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Учебное пособие. – М.:МГУ, 2012. – 99с.
13. Aronbaev S.D., Nasimov A.M., Aronbaev D.M. Potential of biosorption technologies // International Scientific and Practical Conference “WORLD SCIENCE” №1 “New Opportunities in the World Science” (August 22-23, 2015, Abu-Dhabi, UAE). - P. 22-26.
14. Billo E. J. Excel[®] for Chemists: A Comprehensive Guide. - N.Y: John Wiley & Sons.Inc, 2001.
15. Sabnis R.W. Handbook of fluorescent dyes and probes. – New Jersey (USA): John Wiley & Sons.Inc, 2015. – 467 p.
16. Safarik I., Safarikova M. Magnetically responsive nanocomposite materials for bioapplications // Solid State Phenomena. - 2009. - v. 151. - P. 88-94.