

УДК 547.992.3 + 546.841

БИОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ. ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ОТНОШЕНИИ УРАНА И ТОРИЯ

© *А.П. Карманов^{1*}, А.В. Канарский², Л.С. Кочева³, З.А. Канарская², В.М. Гематдинова²,
Н.И. Богданович⁴, О.А. Патова⁵, Н.Г. Рачкова¹*

¹ *Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия),
e-mail: ark0948@ib.komisc.ru*

² *Казанский национальный исследовательский технологический
университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия)*

³ *Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

⁴ *Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)*

⁵ *Институт физиологии Коми научного центра УрО РАН,
ул. Первомайская, 50, Сыктывкар, 167000 (Россия)*

Проведено исследование сорбции из водных сред тяжелых естественных радионуклидов урана 238 и тория 232 β-глюкансодержащими сорбентами, полученными из биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и отрубей овса *Avena sativa*. Показано, что содержание мобильных (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) и фиксированных форм урана на исследуемых β-глюканах существенно различаются. Установлено, что степень необратимой сорбции урана не превышает 58.6%. Впервые показано, что β-глюканы обладают высокой сорбционной способностью в отношении тория. В условиях экспериментов из водной среды извлекается более 99% тория. При этом содержание фиксированной формы тория достигает 94% от сорбированного. Определены характеристики поверхностной и капиллярно-пористой структуры образцов. Установлены корреляционные соотношения между показателями адсорбции и удельной поверхности препаратов. Анализ взаимосвязей между сорбционной способностью и свойствами различных глюканов приводит к заключению о том, что наиболее важную роль для осуществления прочной адсорбции тяжелых радионуклидов играют механизмы хемосорбции, тогда как вклад поверхностных физических явлений несущественный. Показано, что наиболее высоким показателем прочной адсорбции тория характеризуется образец, представляющий собой клеточные стенки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Полученные данные свидетельствуют о перспективности β-глюканов в практическом плане и возможности их использования в качестве полифункциональных энтеросорбентов.

Ключевые слова: β-глюканы, сорбция, радионуклиды, уран, торий, полисахариды.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИБ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-118011190102-7 «Механизмы биогенной миграции радионуклидов и закономерности возникновения отдаленных последствий индуцированных у растений и животных в условиях хронического радиационного и химического воздействия».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк.

Введение

Карманов Анатолий Петрович – ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии и биотехнологии, доктор химических наук, профессор,
e-mail: ark0948@yandex.ru

Окончание на С. 432.

Как известно, в настоящее время происходит постепенное загрязнение гидросферы различными радиоактивными элементами, в том числе тяжелыми радионуклидами ураном и торием, что свя-

* Автор, с которым следует вести переписку.

зано, не в последнюю очередь, с деятельностью добывающих отраслей промышленности, переработкой и производством ядерного топлива [1]. Радиационное воздействие урана и тория, присутствующего в водной среде даже в низких концентрациях, вносит заметный вклад в формирование токсических эффектов у водных организмов [2]. Поглощенные ими радионуклиды могут вовлекаться в биологический и химический круговорот веществ и включаться в пищевые цепочки. Результаты многолетних наблюдений свидетельствуют о том, что хроническое воздействие ионизирующей радиации даже в малых дозах приводит к закономерному развитию патологических изменений на уровне клеток, тканей и органов животных и человека [3]. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых сорбционных материалов, пригодных для дезактивации водных сред. Выбор таких материалов, в особенности для использования их в качестве энтеросорбентов, представляет собой сложную задачу. К числу основных требований следует отнести: способность к прочному удерживанию сорбата в водных средах с различным значением pH, отсутствие, а лучше положительное влияние на микрофлору желудочно-кишечного тракта, быстрое выведение из организма, безопасность для слизистой оболочки. В качестве адсорбентов многих токсичных веществ сегодня применяются цеолиты, бентониты, активированный уголь, не обладающие избирательной адсорбцией и способные удалять многие полезные питательные вещества (витамины, аминокислоты). К числу недостатков сорбентов минерального происхождения следует отнести также обратимость процесса сорбции, обусловленную низкой прочностью сорбционных комплексов. Альтернативу минеральным сорбентам могут составить сорбционные материалы органической природы. В настоящее время проводятся исследования, направленные на создание энтеросорбентов радионуклидов на основе различных биополимеров, в том числе лигнинов и полисахаридов. Биосорбенты растительного происхождения обычно содержат несколько типов функциональных групп, что может обеспечить прочную сорбцию и поливариантный характер погложительных свойств сорбента. В этом плане большой интерес представляют зерновые и дрожжевые β -глюканы [4]. Эти препараты предложено использовать для профилактики микотоксикозов у животных и человека, поскольку они обладают хорошими сорбционными свойствами в отношении различных микотоксинов, включая наиболее опасные, такие как афлотоксины, зеараленон и Т-2-токсин. В то же время они применяются как полифункциональные препараты лечебного действия для снижения уровня холестерина в крови, лечения заболеваний сердца и профилактики раковых заболеваний [5, 6].

Цель настоящей работы – оценка адсорбционной способности полисахаридсодержащих сорбентов – β -глюканов, полученных из биомассы дрожжей и отрубей овса в отношении урана и тория.

Экспериментальная часть

Выделение β -глюкана из овсяных отрубей (образец G-1). Выделение β -глюкана проводили из отрубей овсяных (ГОСТ 27668-88, вторичный ресурс), образующихся при получении муки из овса голозерного сорта Голец, которые содержат 21% крахмала и 15% белка по Барнштейну [7]. Отруби (10 г) предварительно измельчали до частиц размером 0.5 мм и экстрагировали 50% этанолом, гидромодуль 1 : 10, при 60 °С в течение 30 мин. Обезжиренные овсяные отруби диспергировали в воде при гидромодуле 1 : 5 и проводили гидротермическую обработку при температуре 115 °С избыточном давлении в сосуде 1.05 атм. в течение

Канарский Альберт Владимирович – профессор, доктор технических наук, e-mail: alb46@yandex.ru

Кочева Людмила Сергеевна – руководитель лаборатории химии минерального сырья, доктор химических наук, e-mail: karko07@mail.ru

Канарская Зоя Альбертовна – доцент кафедры пищевой биотехнологии, кандидат технических наук, e-mail: zosya_kanarskaya@mail.ru

Гематдинова Венера Маратовна – аспирант, e-mail: venera.nas14@yandex.ru

Богданович Николай Иванович – профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, доктор технических наук, e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Патова Ольга Андреевна – заведующая лабораторией, кандидат химических наук, доцент, e-mail: patova_olga@mail.ru

Рачкова Наталья Гелмевна – кандидат биологических наук, e-mail: rachkova@ib.komisc.ru

60 мин. Затем проводили обработку отрубей ферментным препаратом α -амилазы SPEZYME FRED-L (активность 4.6 AGU/ml, Genencor International, США) для гидролиза крахмала при непрерывном перемешивании и термостатировании при температуре 60±2 °С, pH 6.5, продолжительность обработки 6 ч, без дезактивации ферментного препарата по окончании обработки. Далее проводили обработку отрубей ферментным препаратом протеазы Protex 6L (активность 580 DU/g, производитель *Bacillus licheniformis*, Genencor International, США) для гидролизом белков в течение 12 ч при температуре 60 °С и pH 8.5. По окончании обработки реакционную смесь центрифугировали. Из супернатанта осаждали 96%-ным этанолом β -глюкан, который

отделяли центрифугированием в виде осадка, двукратно промывали этанолом с чередованием центрифугирования и высушивали. Выход продукта G-1 – 12.9%, содержание β -глюкана в продукте – 80.9% (по методу [8]). Содержание моносахаров – 2.3% (по методу [9]). Содержание азотистых органических соединений 2%, влажность – 5% и зольность – 4% (по методу [7]). Внешний вид: светло-желтый порошок с размером частиц менее 80 мкм (ситовой анализ).

*Выделение β -глюкана из дрожжей *S. cerevisiae* (образец G-2).* Дрожжи *S. cerevisiae* хлебопекарные прессованные (Буинский сахарный завод, РТ) подвергали автолизу в следующих условиях: концентрация дрожжевой суспензии 10%; NaCl – 3% к массе сухих дрожжей; pH 5.0, температура 55 °С, продолжительность – 24 ч. Затем проводили обработку изопропанолом (расход 10%) при комнатной температуре и перемешивании (продолжительность – 24 ч). Далее биомассу обрабатывали протеазой Protex 6L в течение 12 ч при температуре 60 °С и pH 8.5. После трехкратной промывки дистиллированной водой центрифугированный осадок обрабатывали гидроксидом натрия (1M) в течение 2 ч при температуре 90 °С. Затем проводили центрифугирование (15 тыс. об./мин) при температуре 4 °С и трехкратную промывку образца дистиллированной водой. Высушивали под вакуумом до влажности 10%. Выход продукта G-2 составил 9.8%, состав образца G-2: содержание β -глюкана – 80%, содержание моносахаров – 1.8%, влажность – 3.9%, содержание азотистых органических соединений – 3%, зольность – 4%. Внешний вид: светло-желтый порошок с размером частиц менее 10 мкм, набухающий в воде.

*Получение клеточных стенок (КС) дрожжей *S. cerevisiae* (образец G-3).* Использовали дрожжи хлебопекарные прессованные (Буинский сахарный завод, РТ). Ферментативную обработку дрожжевой биомассы препаратом Protex 6L (Genencor International, США) проводили при pH 8.5 в режиме термостатирования при температуре 60 °С в течение 12 ч. Высушивание полученных препаратов проводили конвекционным способом при температуре 105 °С. Выход образца G-3 – 19.9%. Влажность 4%. Содержание белковых веществ – 18%.

Образец G-4 представляет собой дрожжи *S. cerevisiae* хлебопекарные прессованные (Буинский сахарный завод, РТ), высушенные (влажность 6%). Содержание белковых веществ 44%. Размеры частиц – менее 10 мкм.

Характеристика образцов G-1 и G-2. К навескам (2–2.5 г) исходных образцов (G-1, G-2) добавляли воду (200–300 мл) и перемешивали на мешалке в течение 2–3 ч до максимального растворения полисахаридов. Полученную суспензию диализовали в противотоке дистиллированной воды с использованием диализных мембран (MWCO 12 кДа, Sigma-Aldrich) в течение 3 сут. Очищенную суспензию центрифугировали на приборе «Sigma» (Германия) при 4000–6000 g в течение 20 мин. Полученный супернатант концентрировали на ротационном испарителе (Heidolph, Германия) в вакууме при 40–45 °С и лиофилизовали на приборе «Virtis Sentry» (США) с постоянным вакуумом <10mTorr при – 65 °С. Преципитат разбавляли минимальным количеством воды и лиофилизовали. В результате из каждого образца получили растворимую полисахаридную фракцию (супернатант) и водонерастворимую полисахаридную фракцию (преципитат) (табл. 1).

В растворимых полисахаридных фракциях определяли содержание гликуроновых кислот по реакции с 3,5-диметилфенолом в присутствии концентрированной H_2SO_4 и калибровочному графику, построенному для D-галактуроновой кислоты [10], содержание белка – по методу Лоури и калибровочному графику, построенному для бычьего сывороточного альбумина (BSA) [11].

Качественное и количественное определение содержания нейтральных моносахаридов во всех фракциях проводили с помощью ГЖХ на хроматографе Varian 450-GC (Varian, USA) с пламенно-ионизационным детектором при использовании капиллярной колонки VF-5 ms (\varnothing 0.25 мм, 30 м; Varian, США), газ-носитель – гелий, в программе: от 175 °С (1 мин) до 250 °С (2 мин) со скоростью 3 °С/мин. Процентное содержание моносахаридов от суммарного препарата вычисляли из площадей пиков, используя коэффициенты отклика детектора [12]; для этого образцы полисахаридов гидролизовали 2 M трифторуксусной кислотой (100 °С, 5 ч), содержащей в качестве внутреннего стандарта мио-инозит (1 мг/мл), моносахариды восстанавливали до полиолов, ацетилювали и анализировали.

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески (1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила и нитрата тория с активностями 1.23×10^{-4} и 16.1 Бк/л соответственно. Гидромодуль 1 : 20. Время экспозиции – одни сутки. После контакта исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активности радионуклидов, по убыви которых рассчитывали степень сорбции (степень очистки) S (%) урана и тория из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде

(D_{H_2O}), 1 М растворе ацетата аммония ($D_{CH_3COONH_4}$) и 1 М соляной кислоты (D_{HCl}). Количество необратимо сорбированного радионуклида S_F (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [13]. Из фильтрата радионуклид осаждали в виде фосфата в присутствии соосадителя – хлорокиси циркония. Полученный осадок прокаливали при температуре 800 °С в течение часа, растирали в халцедоновой ступке с 1 г фтористого натрия до состояния пудры, из которой готовили перлы. Интенсивность свечения перлов измеряли на фотометре ЛЮФ-57. Чувствительность люминесцентного метода $2.0 \cdot 10^{-8}$ г/г, ошибка измерений составляет 20%. Торий определяли фотоколориметрически с арсеназо III [14]. Для этого полученный фильтрат пропускали через хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2 для отделения примесей, присутствующих в растворе. Для вымывания тория с катионита использовали насыщенный раствор оксалата аммония. Элюат фотометрировали при длине волны 665 нм. Чувствительность метода – $1.0 \cdot 10^{-8}$ г/г, ошибка измерений составляет 20%.

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры β -глюканов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием различных газов. Изучение β -глюканов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Инструментальная погрешность измерений 0.12–0.15%.

Математический анализ экспериментальных данных проводили с помощью программного пакета Origin 6.1.

Обсуждение результатов

β -глюканы – полисахариды, присутствующие в клеточных стенках различных зерновых культур, водорослей, микроорганизмов и грибов. Изоляты β -глюкана предназначены для использования в качестве функциональных пищевых добавок, а также для получения косметических средств [15, 16]. В настоящее время они привлекают к себе повышенное внимание как иммуномодуляторы, обладающие онко- и радиопротекторными [17], а также антиоксидантными свойствами [18–20].

Для исследования сорбционной способности были использованы следующие β -глюкансодержащие препараты: G-1, выделенный из отрубей овса *Avena sativa*, G-2 – из биомассы дрожжей *S. cerevisiae*, G-3, представляющий собой клеточные стенки дрожжей *S. cerevisiae*, G-4 – дрожжи *S. cerevisiae*. Как видно из таблицы 1, наибольшее количество β -глюкана находится в препаратах G-1 и G-2 и составляет около 80%. Кроме того, данные препараты содержат минимальное, по сравнению с другими образцами, количество азотсодержащих соединений.

Макромолекулярная структура β -глюканов зависит от источника и способа выделения. β -глюканы, входящие в состав клеточных стенок овсяных отрубей, характеризуются линейной структурой углеводных цепей, в состав которых входит блоки из β -(1→4)- и β -(1→3)-связанных остатков D-глюкопиранозы [21]. β -глюканы дрожжей, в отличие от глюканов зерновых культур, имеют разветвленное строение. Главная углеводная цепь β -глюканов дрожжей состоит из цепи (1→3)-связанных остатков β -D-глюкопиранозы, разветвленных по шестому положению боковыми цепями β -(1→6)-связанных остатков D-глюкопиранозы [22]. Можно ожидать, что различия в топологической структуре, соответственно, конформациях макромолекул, а также составе препаратов могут сказаться на их физико-химических свойствах, в том числе сорбционной способности в отношении радионуклидов. И, действительно, как показывают исследования (табл. 2), степень извлечения S урана из водных растворов варьирует, в зависимости от выбора препарата, в довольно широких пределах: от 22 до 95%. Минимальное значение этого показателя установлено для образца G-3. Наиболее высокими показателями сорбции S характеризуются образцы G-1 и G-2.

Представляет интерес сравнение химического состава β -глюкансодержащих сорбентов различного происхождения (G-1 и G-2). Для определения углеводного состава исследуемых сорбентов исходные образцы были разделены на водонерастворимые и водорастворимые фракции, последние – на фракции с молекулярной массой выше и ниже 12 кДа. Выявлено, что образец G-2, выделенный из дрожжей, характеризуется высоким суммарным содержанием полисахаридных компонентов (75%). Образец G-1, выделенный из овсяных отрубей, отличается низким суммарным содержанием полисахаридных компонент (около 26%). Характеристика полученных водорастворимых (M_w выше 12 кДа) и водонерастворимых полисахаридных фракций представлена в таблице 3. Выявлено, что в исследуемых сорбентах β -глюканы присутствуют главным образом в водонерастворимой форме (преципитат). Главным компонентом углеводной цепи всех полисахаридных фракций являются остатки глюкозы, содержание которых варьирует от

20 до 57%. Причем полисахаридные фракции сорбента G-2 характеризуется более высоким, чем полисахаридные фракции сорбента G-1, содержанием остатков глюкозы. Все полисахаридные фракции характеризуются присутствием в минорном количестве (суммарное содержание составляет не более 3.5%) остатков нейтральных моносахаридов, таких как арабинозы, ксилозы, маннозы и галактозы. Кроме того, водорастворимые полисахаридные фракции содержат остатки гликуроновых кислот в количестве около 15%. Таким образом, результаты анализа моносахаридного состава позволяют предположить, что в исследуемых образцах помимо главных полисахаридных компонентов – β-глюканов, присутствуют и другие полисахариды клеточных стенок исследуемых биологических объектов. С особенностями моносахаридного состава образцов и связаны, по-видимому, количественные различия по сорбционно-десорбционным характеристикам, приведенным в таблице 2.

При исследовании и оценке сорбционной способности материалов в отношении естественных долгоживущих радионуклидов следует иметь в виду, что концентрация их в природных водных системах с точки зрения абсолютных значений чрезвычайно мала, что исключает возможность полного насыщения сорбентов радиоактивными элементами. В связи с этим определение полной (предельной) емкости поглощения радионуклидов не имеет практического значения; более важным, в частности для энтеросорбентов, является оценка прочности поглощения радионуклидов или их комплексов, образующихся на поверхности или в объеме сорбента. Прочность сорбции характеризовали по концентрации радионуклидов в вытяжках, полученных последовательной обработкой отработанного сорбента дистиллированной водой, 1 М растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl . Использование метода последовательных вытяжек показывает, что исследуемые образцы весьма существенно различаются по содержанию фиксированных и мобильных (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) форм радиоэлементов, соответственно, по значениям показателей десорбции $D_{\text{H}_2\text{O}}$, $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$ и D_{HCl} .

Из образцов G-1 и G-2 водой десорбируется всего около одного процента урана, тогда как из образца G-3 – 90.1%, что может указывать на различия в механизмах сорбции данного радионуклида на изучаемых образцах. Значительное количество урана реэкстрагируется из фазы сорбентов G-1 и G-2 растворами ацетата аммония – соответственно 29.1 и 30.2% (рис.). Максимальное количество урана – 70% теряет сорбент G-2 при обработке 1 М раствором соляной кислоты. Таким образом, этот образец, как впрочем, и G-3, не обладает способностью прочно сорбировать уран. Неплохим сорбентом данного радионуклида следует считать образец G-4, который характеризуется весьма высоким показателем S_F и, как следует из полученных данных, 58.6% радионуклида сорбируется необратимо. Возникает вопрос о природе явления сорбции урана на исследуемых образцах. В выбранном для экспериментов соединении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ он находится в наиболее устойчивой в водных системах шестивалентной форме, когда доминируют ионы уранила UO_2^{2+} . В нейтральных и слабокислых средах уран может находиться также в виде моно- и полиядерных гидролизированных форм: $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$. Кроме того, возможно образование коллоидных частиц $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n(\text{OH})_2$. [23]. Механизм сорбции урана биополимерами, входящими в состав отрубей и дрожжевой биомассы, в частности, сахаромисетов, практически не изучен. Из общих соображений можно предположить, что при наличии в биополимерах функциональных групп слабокислотного характера возможно образование комплексных соединений с участием ионов радионуклидов. Не исключено также формирование в матрице биополимера коллоидных малорастворимых соединений. Анализируя ИК-спектры дрожжевых β-глюканов, можно отметить наличие хорошо выраженных полос поглощения в области 1720–1745 и 3670–2500 cm^{-1} , указывающих на наличие $\text{C}=\text{O}$, а также OH - и NH -групп. Таким образом, следует полагать, что сорбционные процессы обусловлены в первую очередь, образованием водородных связей, а также комплексов с различными по химической форме соединениями урана, которые и обеспечивают достаточно полное извлечение радионуклида из водных сред. При обработке соляной кислотой и ацетатом аммония сетка H -связей распадается и происходит вымывание радиоактивного элемента из глюканов.

Таблица 1. Выход и характеристика β-глюкансодержащих сорбентов

Образец	Исходное сырье	Выход продукта, %	Содержание β-глюкана в продукте, %	Содержание азотистых органических соединений, %	Характеристика и размер частиц, мкм, не более
G-1	Отруби овсяные	12.9	80.9	2	Светло-желтый порошок; 80
G-2	Дрожжи <i>S. cerevisiae</i>	6.7	80.0	3	Светло-желтый порошок; 10
G-3	Дрожжи <i>S. cerevisiae</i>	19.9	17.7	18	Светло-кремовый порошок; 10
G-4	Дрожжи <i>S. cerevisiae</i>	100*	2.8	44	Светло-коричневый; 10

*Исходные сухие дрожжи.

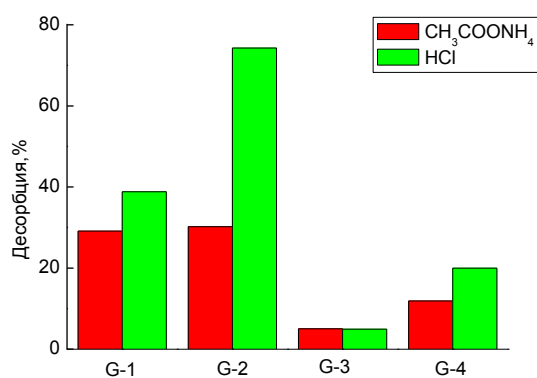
Таблица 2. Показатели сорбции-десорбции урана образцами сорбентов

Образец	C_U^* , мкг/мл	S, %	D_{H_2O}	S_F , %
G-1	0.0721	90.3	0.96	31.2
G-2	0.0386	94.8	1.2	0
G-3	0.5815	22.1	90.1	0
G-4	0.2773	62.8	9.5	58.6

* Концентрация урана в растворе после сорбции, мкг/мл.

Таблица 3. Характеристика полисахаридных компонентов, присутствующих в сорбентах

Характеристики	G-1		G-2	
	супернатант	преципитат	супернатант	преципитат
Содержание в образце, вес. %	2.7±0.7	23.1±1.6	9.3±0.5	66.3±3.6
Состав, вес. %:				
Белковые примеси	3.8	–	4.3	–
Уроновые кислоты	15.4	–	15.0	–
Глюкоза	21.0	35.6	56.6	47.8
Арабиноза	0.6	0.9	0.3	0.1
Ксилоза	0.3	0.8	0.1	0.1
Манноза	0.3	0.2	2.9	0.3
Галактоза	0.8	0.3	0.2	0.2



Степень десорбции урана при обработке образцов β -глюканов CH_3COONH_4 и HCl

Следующий этап исследований посвящен оценке сорбционной способности глюканов в отношении тория. Его природные изотопы относятся так же, как и уран, к естественным долгоживущим радионуклидам. Торий широко распространен в окружающей среде, причем в некоторых озерных водах содержание тория может достигать величин порядка 1 мг/л при фоновой концентрации 10^{-5} – 10^{-4} мг/л. Техногенное загрязнение может существенно повысить эту концентрацию, что еще раз указывает на актуальность исследований по поиску новых материалов с хорошими сорбционными свойствами, пригодных к применению, в том числе в качестве энтеросорбентов.

Как следует из полученных данных (табл. 4), степень извлечения тория из водных растворов $Th(NO_3)_4$ достигает 99.6% для образцов G-1 и G-3, а образцы G-2 и G-4 сорбируют его полностью. Поведение этого радионуклида в водных системах зависит от кислотности среды. В кислых средах вплоть до pH 3 гидролиз нитрата тория незначителен, и он находится в виде катионов Th^{4+} . В условиях, близких к нейтральным, как в нашем случае, он находится в виде комплексных ионов $Th(NO_3)^{3+}$, $Th(NO_3)_2^{2+}$, которые имеют склонность к образованию достаточно прочных связей с кислородсодержащими функциональными группами сорбентов [24].

Для оценки прочности сорбции радиоактивных элементов использовался метод последовательных вытяжек. Как видно из таблицы 4, для образцов G-1 и G-2 показатель десорбции D_{H_2O} равен 0, а из G-3 и G-4 в водную среду переходит лишь 1.7 и 3.8% сорбированного тория. Воздействием ацетата аммония можно вытеснить из исследуемых образцов не более 5.1% (G-2) сорбированного тория и даже обработка 1 М HCl не приводит к его существенной десорбции. Так, для образцов G-1 и G-3 показатель десорбции D_{HCl} равен 3 и 3.8%. Таким образом, исследуемые образцы глюканов можно рассматривать как весьма перспективные сорбенты, в том числе энтеросорбенты, тория, поскольку, как следует из полученных данных, 85–94% этого радионуклида сорбируется необратимо.

Таблица 4. Показатели сорбции-десорбции тория образцами сорбентов*

Образец	S_{Th}^{**} , мкг/мл	S, %	D_{H_2O}	$D_{CH_3COONH_4}$	D_{HCl}	S_F , %
G-1	0.0018	99.6	0	3.0	3.0	94.0
G-2	0.001	100	0	5.1	10.3	84.6
G-3	0.0018	99.6	1.7	0	3.8	94.5
G-4	0.001	100	3.8	0	9.8	84.6

*Для оценки сорбции использовали раствор $Th(NO_3)_4$ с концентрацией Th – 0.42 мкг/мл; ** Содержание тория в растворе после сорбции, мкг/мл.

Как показывает практика использования различных сорбционных материалов, параметры сорбции могут быть обусловлены не только структурно-химическими факторами, влияющими на хемосорбцию, но и поверхностно-капиллярными свойствами сорбентов, например, величиной удельной площади поверхности (УПП). В связи с этим были проанализированы данные, характеризующие поверхностно-капиллярные свойства исследуемых β -глюканов.

Согласно полученным данным, наилучшие характеристики с точки зрения величины УПП имеет препарат G-3 (табл. 5). Поскольку общая удельная поверхность формируется в том числе за счет мезо- и макропор, то вполне логично, что препарат G-3 превосходит другие образцы и по общему объему пор, и по их удельной поверхности. Например, по удельной поверхности мезо- и макропор этот сорбент в разы превосходит другие образцы. Несмотря на это, показатели адсорбционной способности G-3 в отношении урана заметно меньше, чем у других образцов. Так, показатель S равен 22.1%, тогда как для других образцов он находится в интервале 62–90%.

Наименьшая удельная поверхность наблюдается у образца G-1, выделенного из овсяных отрубей. Следует отметить и тот факт, что площадь и мезо-, и макро-, и микропор для этого образца также существенно ниже, чем для других образцов, однако показатели адсорбционной способности этого препарата в отношении урана как минимум не ниже, чем аналогичные показатели всех других препаратов. Что касается сорбции тория, то и в этом случае положительная взаимосвязь между поверхностными и сорбционными характеристиками не прослеживается.

Анализ корреляционных зависимостей (табл. 6) показывает, что ни удельная площадь поверхности, ни показатели пористой структуры глюканов не оказывают положительного влияния на сорбцию обоих радионуклидов. Так, коэффициент линейной корреляции для пары показателей УПП-БЭТ – S (торий) и УПП-М – S_F (уран) составили значения $R=-0.29$ и -0.72 соответственно (отрицательная корреляция).

Следует отметить, что явления десорбции характеризуются иными закономерностями. Как следует из полученных данных, показатель десорбции тем выше, чем больше площадь макро- и мезопор и общая площадь поверхности адсорбента. В последнем случае взаимосвязь УПП-БЭТ – D_{H_2O} выражается (для урана) уравнением $y=14.6x-22.0$, где y – D_{H_2O} , x – удельная площадь поверхности по БЭТ m^2/g , а коэффициент линейной корреляции R между этими показателем составляет 0.88. Анализ этих данных свидетельствует о том, что значительная часть радионуклидов присоединяется к поверхности β -глюканов весьма слабыми физическими связями, которые способны разрываться при контакте с водой, а также 1 М растворами CH_3COONH_4 и HCl .

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что сорбционные процессы с участием урана обусловлены образованием водородных связей, а также комплексов с различными по химической форме соединениями урана и функциональными группами биополимеров. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности β -глюканов в отношении тория. В качестве вероятного механизма сорбции в этом случае может быть формирование координационных соединений за счет гидролизованных форм радионуклида и активных групп, обладающих электроннодонорными свойствами. Изученные в работе образцы β -глюканов следует рассматривать как перспективные сорбенты, в том числе энтеросорбенты, тория, поскольку до 90% данного радионуклида сорбируется необратимо.

Таблица 5. Характеристика поверхностно-капиллярных свойств образцов сорбентов

Образец	УПП-БЭТ ¹ , m^2/g	УПП-ММ ² , m^2/g	УПП-МЗ ³ , m^2/g	УПП-М ⁴ , m^2/g	$V_{\text{микропор}} \times 10^3$, cm^3/g	$V_{\text{мезопор}} \times 10^3$, cm^3/g
G-1	1.08	0.20	0.36	0.88	0.32	1.76
G-2	3.71	2.62	2.01	1.09	0.80	2.73
G-3	6.74	8.20	4.67	0.01	1.03	8.63
G-4	1.47	0.62	0.59	0.85	0.34	0.92

Примечание: ¹ удельная площадь поверхности (УПП) по Брунауэру-Эммету-Теллеру, ² УПП мезо- и макропор, ³ УПП мезопор, ⁴ УПП микропор, $V_{\text{микропор}}$ – объем микропор, $V_{\text{мезопор}}$ – объем мезопор.

Таблица 6. Коэффициенты линейной корреляции и среднеквадратичная погрешность s для соотношений $y=a+bx$, связывающих адсорбционные S , S_F , D_{H_2O} и поверхностные характеристики образцов сорбентов

Соотношение	a	b	R	s	Радионуклид
УПП-БЭТ – S	97.5	-9.2	-0.72	28.5	уран
УПП-БЭТ – S_F	50.05	-8.5	-0.78	21.6	уран
УПП-БЭТ – D_{H_2O}	-22.0	14.6	0.88	25.5	уран
$V_{\text{микропор}} - D_{HCl}$	25.6	43200.0	0.25	23.1	уран
УПП-БЭТ – S	99.9	-0.03	-0.29	0.27	торий
УПП-БЭТ – S_F	87.2	0.70	0.33	6.4	торий
УПП-БЭТ – D_{H_2O}	1.5	-0.04	-0.06	2.2	торий

Выводы

1. Впервые проведено исследование адсорбционной способности по отношению к тяжелым естественным радионуклидам урану и торью образцов β -глюканов, выделенных из биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и отрубей овса *Avena sativa*.

2. Анализ взаимосвязей между сорбционной способностью и свойствами различных глюканов приводит к заключению о том, что наиболее важную роль для осуществления прочной адсорбции исследуемых элементов играют механизмы хемосорбции и образования комплексных соединений урана и тория.

3. Показано, что наиболее высоким показателем прочной адсорбции тория характеризуется изолят β -глюкана, представляющий собой клеточные стенки дрожжей *S. cerevisiae*.

Список литературы

1. Maher K., Bargar J.R., Brown G.E. Jr. Environmental speciation of actinides // *Inorganic chemistry*. 2012. Vol. 52, N7. Pp. 3510–3532. DOI: 10.1021/ic301686d.
2. Fesenko S., Fesenko J., Sanzharova N., Karpenko E., Titov I. Radionuclide transfer to freshwater biota species: review of Russian language studies // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2011. Vol. 102, N1. Pp. 8–25. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2010.09.006.
3. Azzam E.I., Jay-Gerin J.P., Pain D. Ionizing radiation-induced metabolic oxidative stress and prolonged cell injury // *Cancer letters*. 2012. Vol. 327, N1–2. Pp. 48–60. DOI: 10.1016/j.canlet.2011.12.012.
4. Ali S.H. The world of β -glucans – a review of biological roles, applications and potential areas of research // Thesis for the requirement of master of Science – Medical Biology. University of Tromsø, 2009. Pp. 13–18.
5. Chen J., Seviour R. Medicinal importance of fungal β -(1→3), (1→6)-glucans // *Mycological research*. 2007. Vol. 111, N6. Pp. 635–652. DOI: 10.1016/j.mycres.2007.02.011.
6. Petravić-Tominac V., Zechner-Krpan V., Grba S., Srećec S., Panjkota-Krbavčić I., Vidović L. Biological effects of yeast β -glucans // *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 2010. Vol. 75, N4. Pp. 149–158.
7. ГОСТ 28178-89. Дрожжи кормовые. Методы испытаний. М., 1987. 51 с.
8. Buckeridge M.S., Rayon C., Urbanowicz B., Tine M.A.S., Carpita N.C. Mixed linkage (1→3),(1→4)- β -d-glucans of grasses // *Cereal Chemistry*. 2004. Vol. 81, N1. Pp. 115–127. DOI: 10.1094/CCHEM.2004.81.1.115.
9. Arar S., Alawi M. A New Solvent Extraction Method with Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Bisphenol A Determination in Canned Foods // *Acta Chromatographica*. 2019. Vol. 31. Pp. 71–78.
10. Usov A.I., Bilan M.I., Klochkova N.G. Polysaccharides of algae. 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (Rhodophyta, Corallinaceae) // *Botanica Marina*. 1995. Vol. 38. Pp. 43–51. DOI: 10.1515/botm.1995.38.1-6.43.
11. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // *Journal of Biological Chemistry*. 1951. Vol. 193. Pp. 265–279.
12. York W.S., Darvill A.G., McNeil M.A., Stevenson T.T. Isolation and characterization of plant cell walls and cell wall components // *Methods in enzymology*. 1986. Vol. 118. Pp. 3–40. DOI: 10.1016/0076-6879(86)18062-1.
13. Добролюбовская Т.С. Аналитическая химия урана. М., 1962. Pp. 143–165.
14. Кузнецов В.И., Саввин В.Б. Чувствительное фотометрическое определение тория с реагентом арсената III // *Радиохимия*. 1961. Т. 3, №1. С. 79–86.
15. Zechner-Krpan V., Petravić-Tominac V., Panjkota-Krbavčić I., Grba S., Berković K. Potential Application of Yeast β -Glucans in Food Industry // *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 2009. Vol. 74, N4. Pp. 277–282.
16. Petravić-Tominac V., Zechner-Krpan V., Grba S., Srećec S., Panjkota-Krbavčić I., Vidović L. Biological effects of yeast β -glucans // *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 2010. Vol. 75, N4. Pp. 149–158.
17. Liu F., Wang Z., Liu J., Li W. Radioprotective effect of orally administered beta-d-glucan derived from *Saccharomyces cerevisiae* // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 115. Pp. 572–579. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.098.

18. Cox C.M., Dalloul R.A. Beta-glucans as immunomodulators in poultry: use and potential applications // *Avian Biology Research*. 2010. Vol. 3, N4. Pp. 171–178. DOI: 10.3184/175815511X12919999481888.
19. Vetvicka V., Vetvickova J. Glucans and Cancer: Comparison of Commercially Available β -glucans—Part IV. // *Anti-cancer research*. 2018. Vol. 38, N3. Pp. 1327–1333.
20. Mebrek S., Djeghim H., Mehdi Y., Meghezzi A., Anwar S., Awadh N.A.A., Benali M. Antioxidant, anti-cholinesterase, anti- α -glucosidase and prebiotic properties of beta-glucan extracted from Algerian barley // *International Journal of Phytomedicine*. 2018. Vol. 10, N1. Pp. 58–67.
21. Johansson L. Structural analyses of (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan of oats and barley. Dissertation – EKT series 1354. University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology. 2006. 85 p.
22. Zlatkovi D., Jakovlevi D., Zekovi D., Vrvic M.M. A glucan from active dry baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*): A chemical and enzymatic investigation of the structure // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2003. Vol. 68. Pp. 805–809.
23. Ames L.L., Rai D. Radionuclide interactions with soil and rock media: U. S. Environmental Protection Agency. Report EPA 520/6 78 007A. 1978. Vol. 1. 306 p.
24. Сыромятников Н.Г., Иванова Э.И., Трофимова Л.А. Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породо- и рудообразования. М., 1976. 232 с.

Поступила в редакцию 24 февраля 2019 г.

После переработки 30 мая 2019 г.

Принята к публикации 3 июня 2019 г.

Для цитирования: Карманов А.П., Канарский А.В., Кочева Л.С., Канарская З.А., Гематдинова В.М., Богданович Н.И., Патова О.А., Рачкова Н.Г. Биосорбенты на основе полисахаридов. Оценка сорбционной способности в отношении урана и тория // *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С. 431–440. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045210.

Karmanov A.P.^{1*}, Kanarsky A.V.², Kocheva L.S.³, Kanarskaya Z.A.², Gematdinova V.M.², Bogdanovich N.I.⁴, Patova O.A.⁵, Rachkova N.G.¹ BIOSORBENTS BASED ON POLYSACCHARIDES. EVALUATION OF SORPTION CAPACITY IN RELATION TO URANIUM AND THORIUM

¹ Institute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: apk0948@ib.komisc.ru

² Kazan National Research Technological University, K. Marxa st., 68, Kazan, 420015 (Russia)

³ Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya st., 54, Syktyvkar, 167982 (Russia)

⁴ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

⁵ Institute of Physiology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya st., 50, Syktyvkar, 167000 (Russia)

Study of sorption of heavy natural radionuclide's uranium and thorium from water by β -glucancontaining sorbents obtained from biomass of yeast *Saccharomyces Cerevisiae* and bran of oat *Avena sativa* was carried out. It is shown that the content of mobile (water-soluble, exchange and acid-soluble) and fixed forms of uranium on investigated β -glucans vary considerably. It is found that the extent of irreversible sorption of uranium does not exceed 58.6%. For the first time shown that β -glucans have high sorption capacity in ratio of thorium. In the conditions of the experiments it was retrieved more than 99% of thorium from the water. The content of fixed form of thorium reaches 94% of the sorbed. Characteristics of surface and capillary-porous structure of samples were defined. The correlation relationships between rates of adsorption and specific surface of preparations were installed. An analysis of the relationship between sorption capacity and various properties of glucans leads to the conclusion that the most important role for the implementation of a strong adsorption of heavy radionuclides belongs to chemisorptions mechanisms, while the contribution of surface physical phenomena is not essential. It is shown that the highest strong adsorption of thorium is characterized by a sample representing the cell walls of yeast *Saccharomyces cerevisiae*. The findings suggest of β -glucans prospects in practical terms and their use as polyfunctional enterosorbents.

Keywords: β -glucans, sorption, radionuclide's uranium, thorium, polysaccharides

* Corresponding author.

References

1. Maher K., Bargar J.R., Brown G.E. Jr. *Inorganic chemistry*, 2012, vol. 52, no. 7, pp. 3510–3532. DOI: 10.1021/ic301686d.
2. Fesenko S., Fesenko J., Sanzharova N., Karpenko E., Titov I. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, vol. 102, no. 1, pp. 8–25. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2010.09.006.
3. Azzam E.I., Jay-Gerin J.P., Pain D. *Cancer letters*, 2012, vol. 327, no. 1–2, pp. 48–60. DOI: 10.1016/j.canlet.2011.12.012.
4. Ali S.H. *Thesis for the requirement of master of Science – Medical Biology*, University of Tromsø, 2009, pp. 13–18.
5. Chen J., Seviour R. *Mycological research*, 2007, vol. 111, no. 6, pp. 635–652. DOI: 10.1016/j.mycres.2007.02.011.
6. Petravić-Tominac V., Zechner-Krpan V., Grba S., Srećec S., Panjkota-Krbavčić I., Vidović L. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 2010, vol. 75, no. 4, pp. 149–158.
7. *GOST 28178-89. Drozhzhi kormovyye. Metody ispytaniy.* [GOST 28178-89. Fodder yeast. Test methods]. Moscow, 1987, 51 p. (in Russ.).
8. Buckeridge M.S., Rayon C., Urbanowicz B., Tine M.A.S., Carpita N.C. *Cereal Chemistry*, 2004, vol. 81, no. 1, pp. 115–127. DOI: 10.1094/CCHEM.2004.81.1.115.
9. Arar S., Alawi M. *Acta Chromatographica*, 2019, vol. 31, pp. 71–78.
10. Usov A.I., Bilan M.I., Klochkova N.G. *Botanica Marina*, 1995, vol. 38, pp. 43–51. DOI: 10.1515/botm.1995.38.1-6.43.
11. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, vol. 193, pp. 265–279.
12. York W.S., Darvill A.G., McNeil M.A., Stevenson T.T. *Methods in enzymology*, 1986, vol. 118, pp. 3–40. DOI: 10.1016/0076-6879(86)18062-1
13. Dobrolyubskaya T.S. *Analiticheskaya khimiya urana.* [Analytical chemistry of uranium]. Moscow, 1962, pp. 143–165. (in Russ.).
14. Kuznetsov V.I., Savvin V.B. *Radiokhimiya*, 1961, vol. 3, no. 1, pp. 79–86. (in Russ.).
15. Zechner-Krpan V., Petravić-Tominac V., Panjkota-Krbavčić I., Grba S., Berković K. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 2009, vol. 74, no. 4, pp. 277–282.
16. Petravić-Tominac V., Zechner-Krpan V., Grba S., Srećec S., Panjkota-Krbavčić I., Vidović L. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 2010, vol. 75, no. 4, pp. 149–158.
17. Liu F., Wang Z., Liu J., Li W. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 115, pp. 572–579. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.098.
18. Cox C.M., Dalloul R.A. *Avian Biology Research*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 171–178. DOI: 10.3184/175815511X12919999481888.
19. Vetricka V., Vetrickova J. *Anticancer research*, 2018, vol. 38, no. 3, pp. 1327–1333.
20. Mebrek S., Djeghim H., Mehdi Y., Meghezzi A., Anwar S., Awadh N.A.A., Benali M. *International Journal of Phytomedicine*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 58–67.
21. Johansson L. *Structural analyses of (1→3), (1→4)-β-D-glucan of oats and barley.* *Dissertation – EKT series 1354.* University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology, 2006, 85 p.
22. Zlatkovi D., Jakovlevi D., Zekovi D., Vrvi M.M. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2003, vol. 68, pp. 805–809.
23. Ames L.L., Rai D. *Radionuclide interactions with soil and rock media: U. S. Environmental Protection Agency.* Report EPA 520/6 78 007A, 1978, vol. 1, 306 p.
24. Syromyatnikov N.G., Ivanova E.I., Trofimova L.A. *Radioaktivnyye elementy kak geokhimicheskiye indikatory porodoi rudoobrazovaniya.* [Radioactive elements as geochemical indicators of rock and ore formation]. Moscow, 1976, 232 p. (in Russ.).

Received February 24, 2019

Revised May 30, 2019

Accepted June 3, 2019

For citing: Karmanov A.P., Kanarsky A.V., Kocheva L.S., Kanarskaya Z.A., Gematdinova V.M., Bogdanovich N.I., Patova O.A., Rachkova N.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 431–440. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045210.