



БИОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКОСИСТЕМ ОТ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПРОГНОЗА

О.Б. Таширев, В.М. Говоруха, О.А. Гаврилюк

Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины

ул. Академика Заболотного, 154, Киев, 03143, Украина

e-mail: tach2007@ukr.net

Техногенная нагрузка на экосистемы ежегодно возрастает из-за увеличения интенсивности производства, разработки месторождений металлов, накопления отходов промышленности. Вследствие этого происходит загрязнение окружающей среды токсичными металлами и радионуклидами. Для сохранения целостности экосистем необходимо предпринимать срочные меры для разработки эффективных технологий их очистки [1, 2]. Для этого наиболее перспективными являются микробные биотехнологии, так как они могут обеспечивать быстрое и эффективное удаление металлов и радионуклидов из среды. Для развития и внедрения таких биотехнологий необходимо системное исследование путей взаимодействия микроорганизмов с металлами и радионуклидами и оптимизация их извлечения [3].

Поэтому целью нашей работы было изучение основных типов взаимодействия микроорганизмов с металлами и радионуклидами и разработка новых стратегий их извлечения на основе термодинамического прогнозирования.

На основе термодинамического прогнозирования (ТДП) взаимодействия фитобактериальных экосистем (ФБЭ) с токсичными металлами и радионуклидами и учения В.И. Вернадского о концентрационных функциях первого (I) и второго (II) рода разработаны теоретические основы универсальных биоремедиационных биотехнологий.

Термодинамическое прогнозирование позволяет теоретически обосновать и практически реализовать все известные виды взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами.

Главные положения ТДП, следующие:

1. Неспецифическое восстановление металлов и радионуклидов микроорганизмами и растениями до нерастворимых соединений. Восстановление металлов допустимо, если потенциал реакций их восстановления (E_o' , мВ) находится внутри зоны термодинамической стабильности воды ($E_o' = +814... - 414$ мВ) [3].

2. Неспецифическая аккумуляция металлов и радионуклидов вследствие их стереохимической аналогии с макроэлементами. Стереохимическая аналогия – это близость или равенство ионных радиусов элементов. Вследствие такой аналогии акцепторные и транспортные системы микроорганизмов и растений «ошибаются» и аккумулируют металлы, радионуклиды (Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , $^{226}Ra^{2+}$ и др.) и полезные «макроэлементы» (Mg^{2+} , SO_4^{2-} и др.) [4, 5].

Концентрационные функции I рода – это «захват живым веществом тех элементов, которые встречаются в телах всех без исключения живых организмах», т.е. это концентрирование элементов, необходимых для всех организмов: С, N, P, O, S, K, Na, Mg, Ca и т.д.

Концентрационные функции II рода – «захват живым веществом определенных элементов, которые могут не встречаться в других организмах» т.е. это селективное накопление элементов определенными видами: Sr, Si, Ca, Fe, V, Mo, Co, Zn и т.д. [6].

Интегрирование концентрационных функций I и II рода приводит к аккумуляции широкого спектра металлов и радионуклидов в живых организмах с высокими коэффициентами перераспределения.

Применение ТДП позволяет определить оптимальные условия для реализации концентрационных функций I и II рода и с максимальной эффективностью обеспечить удаление металлов и радионуклидов из экосистем и сточных вод. Нами выделены три типа взаимодействия ФБЭ с металлами и радионуклидами. Первый тип (рис. 1) - восстановление металлов и радионуклидов до нерастворимых соединений:

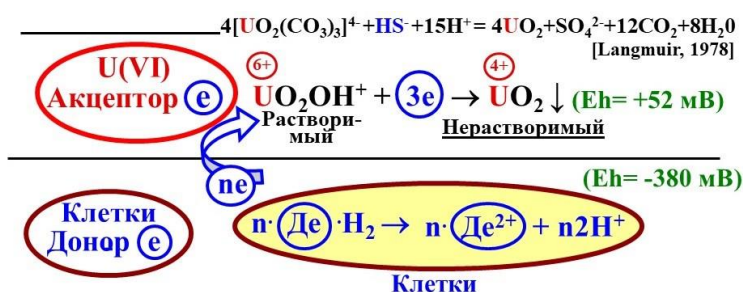


Рисунок 1. Восстановление катиона U(VI) до нерастворимого U(IV).

Второй тип взаимодействия (рис. 2) включает в себя:

- аккумуляцию радионуклидов и металлов в клеточных структурах вследствие их стереохимической аналогии с макроэлементами;
- осаждение металлов и радионуклидов экзометаболитами.

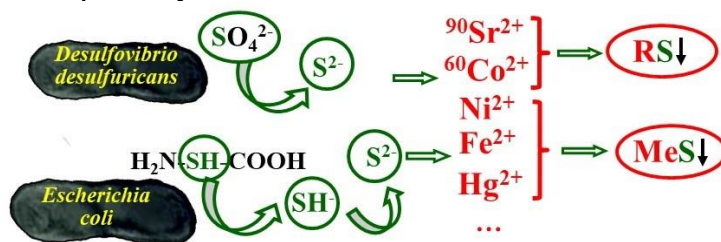


Рисунок 2. Осаждение металлов и радионуклидов сульфидами.

Третий тип взаимодействия (рис. 3) – встраивание радионуклидов в органические соединения клеток. Вследствие стереохимической аналогии макроэлементов (H^+ , NH_4^+) и радионуклидов ($^2,^3\text{H}^+$, $^{134,137}\text{Cs}^+$, $^{83}\text{Rb}^+$, $^{226}\text{Ra}^+$) радионуклиды транспортируются внутрь клетки и далее встраиваются в структуру органических соединений, замещая в них функциональные группы.

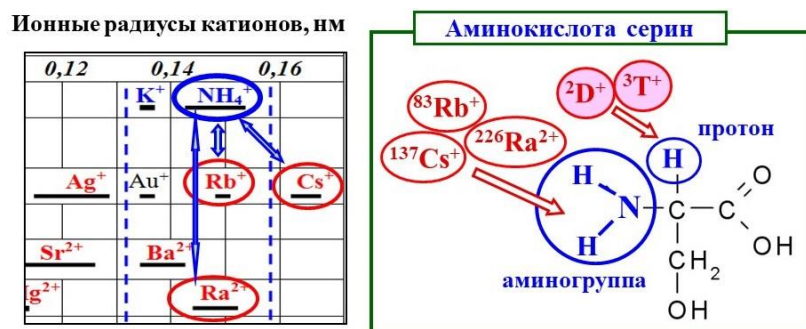


Рисунок 3. Термодинамически допустимое замещение в серине аминогруппы радионуклидами $^{137}\text{Cs}^+$, $^{83}\text{Rb}^+$, $^{226}\text{Ra}^{2+}$, а также водорода дейтерием и тритием ($^2\text{D}^+$, $^3\text{T}^+$).

Очевидно, что микроорганизмы и растения могут одновременно или последовательно реализовывать несколько видов взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами (рис. 4).



Рисунок 4. Интегральные виды взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами.

К ним относятся: осаждение экзометаболическими, связывание капсульными экзополисахаридами, сорбция клеточными стенками, совместный транспорт макроэлементов и металлов в клетку, встраивание в органические соединения в клетке, восстановление до нерастворимых соединений.

У каждой физиологической или таксономической группы микроорганизмов и растений доминирует либо один, либо несколько видов взаимодействия. Отсюда очевидно, что биодиверсификация микробиома (расширение таксономического разнообразия) обеспечит интегрирование всех видов взаимодействия, и, в конечном счете приведет к максимальному накоплению металлов и радионуклидов в микроорганизмах и растениях.

Термодинамический прогноз позволяет из многовариантных видов взаимодействия теоретически обосновать и реализовать самый эффективный. Например, микробная очистка сточных вод от хроматов основана на микробном восстановлении аниона $\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-}$ до

нерастворимого гидроксида $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$. Потенциал реакции восстановления хромата до гидроксида очень высокий ($E_0' = +555 \text{ мВ}$), поэтому CrO_4^{2-} могут восстанавливать как аэробы, так и факультативные и облигатные анаэробы. Скорость и эффективность реакции пропорциональна разности потенциалов между акцепторной (CrO_4^{2-}) и донорной (микроорганизмы) системами. Наиболее низкие значения Eh создают облигатно анаэробные бактерии, например, H_2 -образующие бактерии р. *Clostridium* ($Eh \approx -380 \text{ мВ}$). Именно поэтому облигатные анаэробы наиболее пригодны для восстановительного осаждения CrO_4^{2-} (Рис. 5). Хромат-анион активно транспортируется в клетки, т.к. он имеет одинаковый радиус с SO_4^{2-} (0,3 нм), а внутри клетки высокопотенциальный CrO_4^{2-} ($E_0' = +555 \text{ мВ}$) восстанавливается низкопотенциальными гидрогеназами ($Eh \approx -300 \text{ мВ}$).

Кроме того, целесообразно использовать не одну культуру (например, *Clostridium butyricum*), и даже не несколько видов *Clostridium*, а диверсифицированный микробиом, состоящий из аэробов, факультативных и облигатных анаэробов. Это существенно повышает эффективность удаления хроматов. Мы использовали созданный нами гранулированный микробный препарат (ГМП), удовлетворяющий этим требованиям.

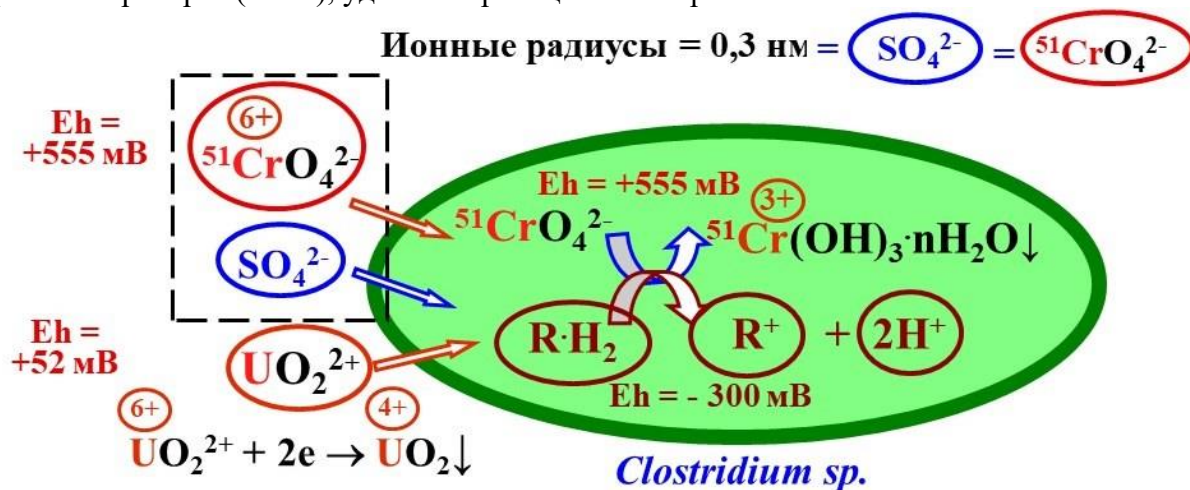


Рисунок 5. Теоретическая модель восстановления CrO_4^{2-} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Именно поэтому ГМП обеспечил восстановление CrO_4^{2-} в высокой концентрации 100 мг/л Cr(VI) всего за 10 минут (рис. 6). Необходимо отметить, что промышленные штаммы хроматредукторов восстанавливают Cr(VI) в такой концентрации, как минимум, за несколько часов. В качестве субстрата для микробиома ГМП использовали подгнившие овощные отходы. Аэробы и факультативные анаэробы создавали условия для роста облигатных анаэробов (удаление O_2 и снижение Eh до -100 мВ). Затем анаэробы *Clostridium* гидролизвали полимеры (преимущественно крахмал) с образованием H_2 . Гидролиз сопровождался снижением Eh до -240 мВ . В конце брожения (резкое уменьшение объема газа) в культуральную жидкость внесли CrO_4^{2-} до конечной концентрации 100 мг/л Cr(VI). Ответной реакцией микробиома на высокопотенциальный CrO_4^{2-} был скачок Eh от -240 мВ до $+180 \text{ мВ}$, но в течение 10 мин. Eh снизился до исходного значения. Концентрация Cr(VI) уменьшалась коррелятивно со снижением Eh, и через 10 мин. снизилась до нуля.

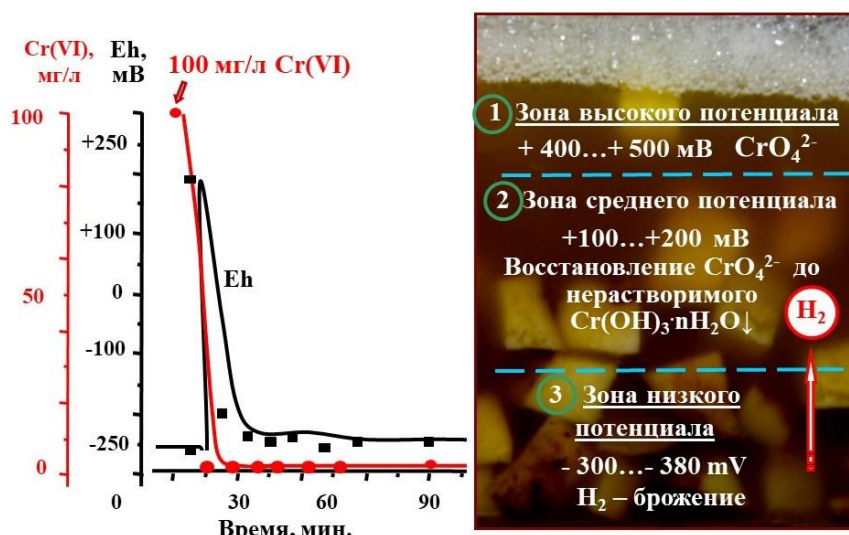


Рисунок 6. Экспериментальное подтверждение термодинамического прогноза эффективного восстановления CrO_4^{2-} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Таким образом, экспериментально подтверждено термодинамически обоснованное высокоэффективное удаление хроматов облигатно анаэробными микроорганизмами. В этом случае имел место тройной позитивный эффект: деструкция гниющих отходов, синтез экологически чистого энергоносителя (H_2) и удаление из раствора токсичного металла – хромата.

Эффективность анаэробов была также подтверждена и для удаления Cu^{2+} за счет восстановления этого катиона до нерастворимого оксида $\text{Cu(I)} - \text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (рис. 7).

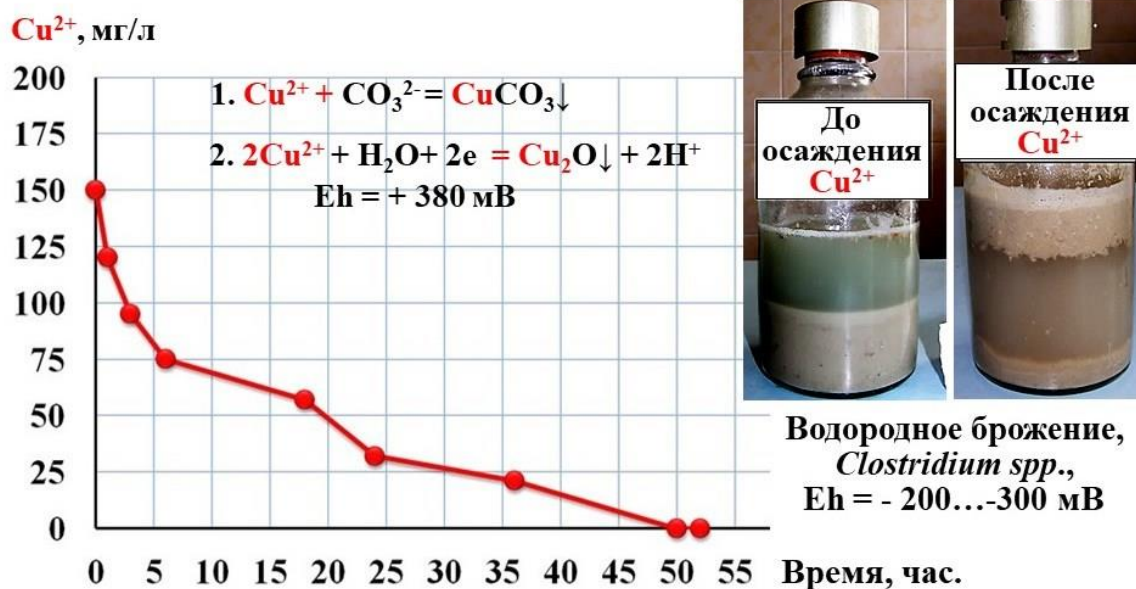


Рисунок 7. Экспериментальное подтверждение термодинамического прогноза эффективного восстановления Cu^{2+} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Разность потенциалов в 680 мВ между H_2 -продуцирующими клостридиями (- 300 мВ) и Cu^{2+} (+ 380 мВ) обеспечивает восстановление катиона до нерастворимого оксида Cu_2O . Кроме того, при рН = 6,5-7,5 Cu^{2+} осаждается в виде карбоната: $Cu^{2+} + CO_3^{2-} = CuCO_3$.

На основе термодинамического прогноза и интегрирования концентрационных функций (по В.И. Вернадскому) [6] нами разработаны модели очистки сточных вод от металлов и радионуклидов (рис. 7.) и биоремедиации экосистем (рис. 8).



Рисунок 8. Теоретическая модель трехмодульной фитобактериальной экосистемы для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), где активность, % – суммарная λ , β и λ активность радионуклидов в ЖРО; Δ – снижение активности, %.

В трехмодульной экосистеме (рис. 7) диверсифицированный микробиом анаэробного ила удаляет до 95% радионуклидов. Далее в пруду водоросли аккумулируют 4% активности, а поля фильтрации обеспечивают практически полное удаление радионуклидов из ЖРО.

Для удаления металлов и радионуклидов из почв используется направленная регуляция метаболизма почвенных микроорганизмов (рис. 8). В почву вносят раствор соединений, которые обеспечивают сдвиг микробного метаболизма в сторону синтеза хелаторов. Экзометаболиты-хелаторы мобилизуют нерастворимые соединения металлов и радионуклидов, а затем они накапливаются в растениях, а также удаляются из почвы за счет дренажа по водоупору в зоне разгрузки. Далее ЖРО аккумулируются илом болота.

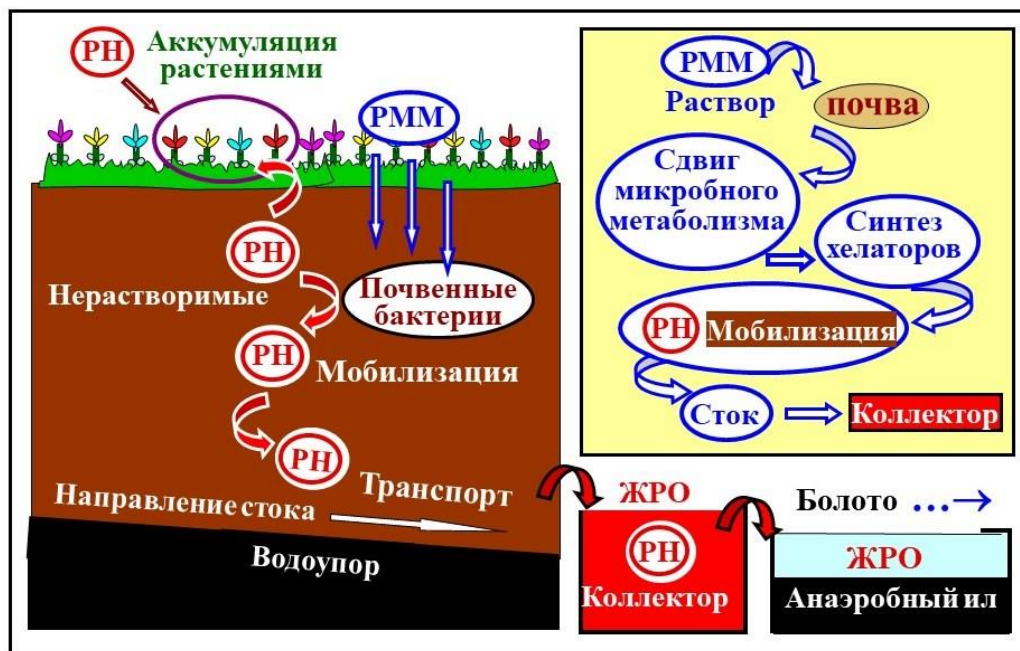


Рисунок 9. Теоретическая модель удаления радионуклидов из почв фитобактериальной экосистемой, где РН – радионуклиды, РММ – регуляторы микробного метаболизма.

Таким образом, на основе термодинамического прогнозирования взаимодействия фитобактериальных экосистем с металлами и радионуклидами, а также интегрирования концентрационных функций (по В.И. Вернадскому) нами разработаны универсальные биотехнологии обезвреживания экологически опасных органических отходов, очистки сточных вод и биоремедиации загрязненных регионов.

Литература:

1. P.V. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy Metals Toxicity and the Environment, Molec Clin Environ Toxicol No 101, pp. 133-164, 2012, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
2. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdiscip Toxicol Vol. 7, No 2, pp. 60-72, 2014, doi: 10.2478/intox-2014-0009.
3. A.B. Tashyrev, E.V. Galinker, E.I. Andreyuk, Thermodynamic Prognosing of microorganisms RedOx-interactions with oxidizing metals (Hg²⁺, CrO₄²⁻ and Cu²⁺), Rep of the NAS of Ukraine, No 4, pp. 160-172, 2008 (In Russian).
4. V. Govorukha, O. Tashyrev, V. Shevel, Novel biotechnologies for purification of radioactive wastewater, Journal of condensed matter nuclear science, No 28, pp. 53-55, 2019, <https://www.lenr-canr.org/acrobat/BiberianJPjcondensedza.pdf>
5. O. Tashyrev, V. Govorukha, N. Matvieieva, O. Havryliuk, Thermodynamic prognosis for novel environmental biotechnologies of radioactive waste water purification, Journal of condensed matter nuclear science, No 28, pp. 50-52, 2019, <https://www.lenr-canr.org/acrobat/BiberianJPjcondensedza.pdf>
6. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1987. – 339 с.