

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ ВОЛОКНИСТЫМ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ ЧАСТИЦЫ ПСЕВДОБЕМИТА

<sup>1</sup>Ложкомоев А.С., <sup>1</sup>Глазкова Е.А., <sup>1</sup>Сваровская Н.В., <sup>1</sup>Бакина О.В., <sup>1</sup>Фоменко А.Н.,  
<sup>1</sup>Хоробрая Е.Г., <sup>1</sup>Лернер М.И., <sup>1</sup>Цхе А.А.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), Томск, Россия (634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4), e-mail: asl@ispms.tsc.ru

Изучены закономерности адсорбции микроорганизмов волокнистым сорбционным материалом на основе ацетатцеллюлозных микроволокон, модифицированных частицами псевдобемита. На основании экспериментальных данных установлено, что адсорбция бактерий и вирусов полученным материалом определяется совокупным действием нескольких механизмов. Высокая эффективность адсорбции микроорганизмов обусловлена электростатическим взаимодействием между положительно заряженной поверхностью псевдобемита и микроорганизмами, имеющими отрицательный заряд. По мере компенсации заряда электростатическое взаимодействие ослабевает и возрастает вклад в результирующий процесс адсорбции инерционных сил, эффекта касания и адгезионных свойств самих бактерий и вирусов. Показана перспективность применения данного материала в качестве адсорбента с широким антимикробным спектром для различных жидких и воздушных сред.

Ключевые слова: псевдобемит, микроорганизмы, закономерности адсорбции, волокнистый сорбционный материал.

## THE ADSORPTION OF MICROORGANISMS ON FIBROUS SORBENT WITH PSEUDOBOEHMITE PARTICLES

<sup>1</sup>Lozhkomoev A.S., <sup>1</sup>Glazkova E.A., <sup>1</sup>Svarovskaya N.V., <sup>1</sup>Bakina O.V., <sup>1</sup>Fomenko A.N.,  
<sup>1</sup>Khorobraya E.G., <sup>1</sup>Lerner M.I., Tskhe A.A.

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russia (634021, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4), e-mail: asl@ispms.tsc.ru

The adsorption of microorganisms on fibrous sorbent based on acetyl-cellulose microfibers with pseudoboehmite particles is studied. The experimental data show that the adsorption of bacteria and viruses by this material is determined by a combined action of several mechanisms. It is established that high efficiency adsorption of bacteria and viruses is due to an electrostatic interaction between a positively charged surface of pseudoboehmite and negatively charged microorganisms. Upon compensation of the charge, the electrostatic interaction decreases, thus increasing its contribution into inertial forces, contact effect and adhesion properties of the bacteria and viruses. A range of applications of the proposed material as an antimicrobial adsorbent is determined.

Key words: pseudoboehmite, microorganisms, adsorption, fibrous sorbent.

### Введение

Адсорбция микробиологических объектов, имеющих в водных средах отрицательный заряд, наиболее эффективно происходит на поверхностях, обладающих электроположительным зарядом. Однако ряд таких адсорбентов весьма ограничен, и еще более сузился после отказа от использования хризотилового асбеста. В связи с этим постоянно ведется поиск и разработка новых сорбентов с электроположительным зарядом, эффективных для адсорбции микроорганизмов. Развитие нанотехнологий в последние годы сделало возможным получение в достаточных количествах нового электроположительного адсорбента – оксигидроксида алюминия со структурой псевдобемита в виде пористых

практически сферических агломератов. Закрепление агломератов на полимерных микроволокнах позволяет получить волокнистый материал с максимально доступной для микроорганизмов положительно заряженной развитой поверхностью, что позволяет с высокой эффективностью адсорбировать бактерии и вирусы из водных сред и биологических жидкостей [6]. Такой материал может использоваться для создания ранозаживляющих повязок, действие которых основано на адсорбции и инактивации патогенных микроорганизмов.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей адсорбции микроорганизмов волокнистым сорбционным материалом на основе ацетатцеллюлозных микроволокон, модифицированных частицами псевдобемита, и его применение в качестве адсорбента с широким антимикробным спектром.

### **Экспериментальная часть**

Волокнистый сорбционный материал получали по патенту [4]. Предварительно агрегаты нанопорошков алюмонитридной композиции, служащих прекурсором для синтеза оксигидроксида алюминия, деагрегировали с помощью струйного насоса по патенту [10]. Дзета-потенциал частиц псевдобемита определяли по их электрофоретической подвижности (Zeta Sizer Nano ZS). Морфологию сорбционного материала изучали методом электронной микроскопии (JEM 2100, Quanta 200 3D). Сорбционные свойства полученных образцов исследовали в статических и динамических условиях. В качестве модельных адсорбатов были выбраны анионный краситель эозин ( $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$ ), монодисперсные латексные сферы диаметром 0,33 нм, бактериофаг MS2 и бактерии различной морфологии [3; 5; 7]. Концентрацию эозина в растворе определяли фотоколориметрическим методом (Specol 1300). Количество латексных сфер определяли нефелометрически (Hanna HI 93703). Пробы на наличие бактериофагов MS2 исследовали методом Грация с индикаторной культурой E.coli [5; 7]. Концентрацию жизнеспособных бактерий определяли высевом на чашки Петри с плотной питательной средой [3].

### **Обсуждение результатов**

Волокнистый сорбционный материал представляет собой полимерную волокнистую матрицу с адгезионно закрепленными частицами псевдобемита и в виде отдельных пористых частиц или сплошного пористого покрытия (рис. 2). Содержание псевдобемита составляет 30–33% масс, удельная поверхность волокнистого сорбционного материала – 100–120 м<sup>2</sup>/г [5].

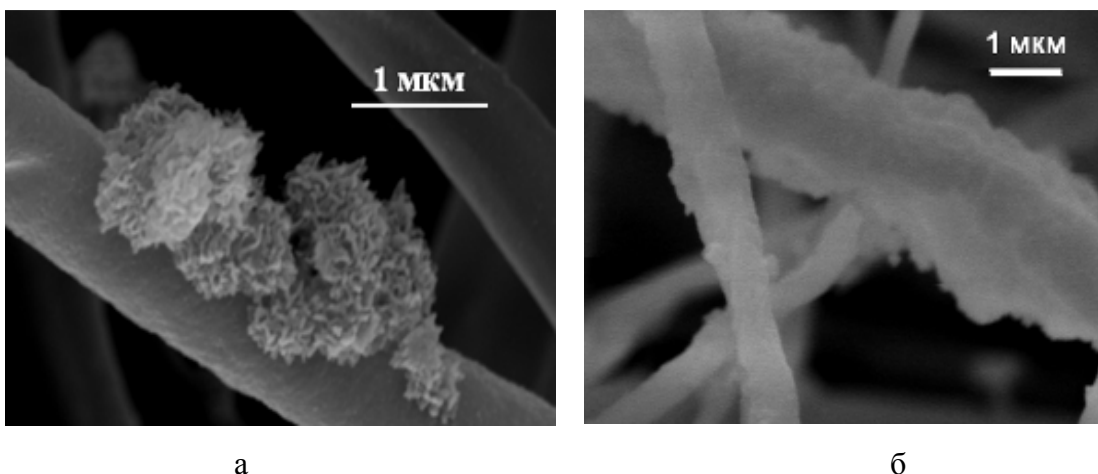


Рисунок 2. СЭМ–изображения полимерного волокна с частицами псевдобемита (а) и сплошным пористым покрытием псевдобемитом (б)

Изотерма адсорбции эозина волокнистым сорбционным материалом имеет выпуклую форму и описывается уравнением Лэнгмюра (рис. 3а). Резко восходящий начальный участок на изотерме обусловлен сильным взаимодействием адсорбата с адсорбентом, что подтверждается наличием участка нулевых концентраций на динамических кривых адсорбции (рис. 3б). Емкость материала на этом участке (до проскока) составляла 3,6 мг/г. Сорбционная емкость волокнистого сорбционного материала по эозину составляет 17,9 мг/г и определяется практически полностью емкостью псевдобемита, вклад ацетатцеллюлозных волокон в адсорбцию не превышал 0,07 мг/л. Полученные результаты говорят о высокой скорости адсорбции эозина в первоначальный момент времени.

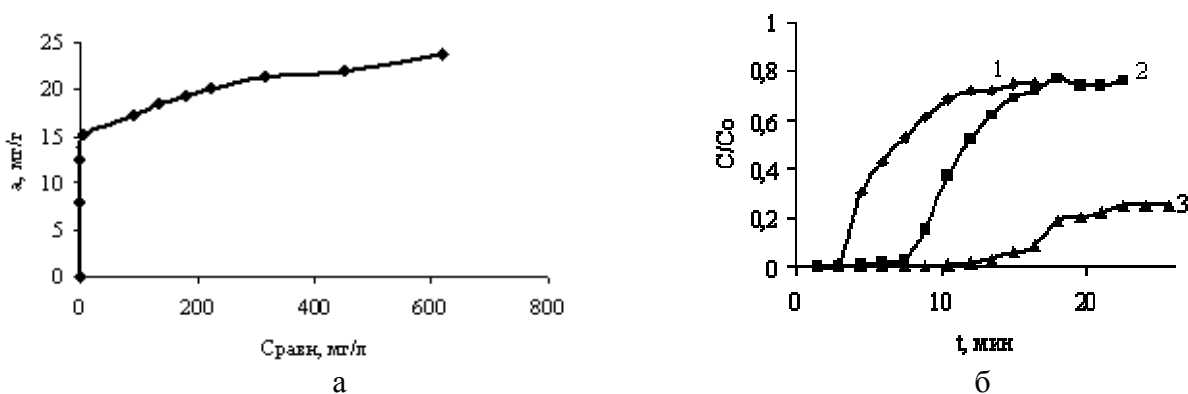


Рисунок 3. Изотерма адсорбции эозина (а) и динамические кривые адсорбции эозина волокнистым сорбционным материалом (б) при различных исходных концентрациях эозина: 1 – 100 мг/л, 2 – 50 мг/л, 3 – 25 мг/л

На динамических кривых адсорбции латексных наносфер, имитирующих вирусы, также имеется участок нулевых концентраций  $t_0$ , который позволяет определить емкость сорбционного материала до проскока (рис. 4). Сорбционная емкость материала до времени  $t_0$  составила  $4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. При этом латексные наносферы адсорбируются на агрегатах наноллистов псевдобемита, в том числе в пространстве между наноллистами (рис. 5).

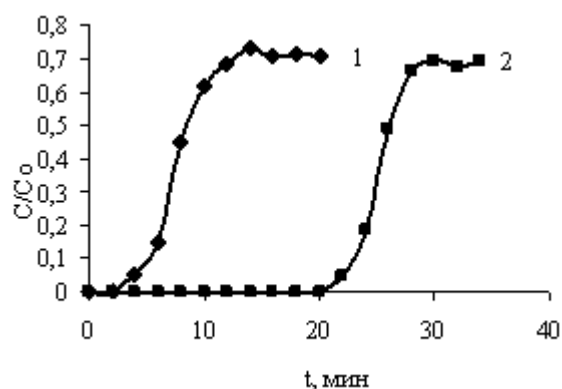


Рисунок 4. Динамические кривые адсорбции латексных сфер (1) –  $C_0=10^{12}$  см<sup>-3</sup>; (2) –  $C_0=10^{11}$  см<sup>-3</sup>

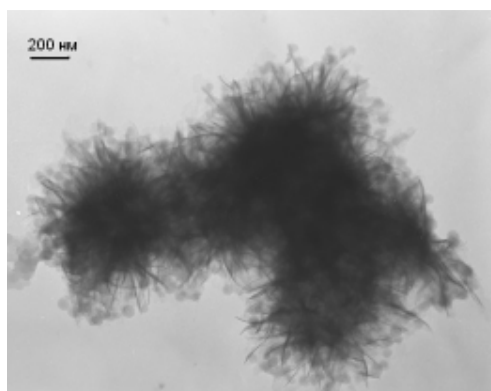


Рисунок 5. ПЭМ-изображение латексных сфер, адсорбированных на поверхности агломерата наночастиц псевдобемита

Исследование эффективности адсорбции живых культур микроорганизмов различной морфологии проводили на непатогенных культурах *E. coli*, *St. aureus*, *P. aeruginosa* (табл. 1). Проведенные исследования показали, что эффективность удержания микроорганизмов, имеющих близкие размеры, достигает 97-99% и не зависит от их морфологии, что позволяет прогнозировать эффективное улавливание микроорганизмов других видов [9].

Таблица. Адсорбция микроорганизмов волокнистым сорбентом

№	Наименование культуры	Морфология микроорганизмов	Эффективность адсорбции, %
1	<i>E. coli</i>	палочки, 1,5–3 мкм	98,90±0,05
2	<i>St. aureus</i>	кокковидные, 1,0–1,5 мкм	97,17±0,18
3	<i>P. aeruginosa</i>	палочки, 1,0–3,0 мкм	98,25±0,11

Основной вклад в высокую эффективность удерживания бактерий вносит электростатическое взаимодействие между клеткой и электроположительным адсорбентом, обусловленное присутствием на взаимодействующих поверхностях разноименно заряженных и неполярных функциональных групп [7]. Также нельзя не учитывать тот факт, что бактериальные клетки могут формировать скопления микроорганизмов за счет сил взаимного притяжения и отталкивания [1], агрегироваться и удерживаться друг относительно друга с помощью дополнительных механизмов фиксации (тейхоевые кислоты, фимбрии, белки наружной мембраны и др.) [2; 8]. Возможно, в удерживании микроорганизмов на частицах псевдобемита принимает участие гликокаликс, представляющий собой полисахаридные волокна клеточной стенки бактерии, основная функция которого – адгезия к различным субстратам. Комплекс адсорбирующих приспособлений позволяет микроорганизмам достаточно прочно фиксироваться на частицах.

Еще одним подтверждением существенного вклада электростатических взаимодействий в адсорбцию микроорганизмов является различие эффективности адсорбции

в дистиллированной воде и растворах электролитов. Так, максимальная сорбционная емкость волокнистого сорбционного материала по бактериям *E. coli* из дистиллированной воды составила  $10^{11}$  КОЕ/см<sup>2</sup>, в то время как из водопроводной воды только  $10^9$  КОЕ/см<sup>2</sup>. Участок нулевых концентраций при адсорбции в динамических условиях бактерий *E. coli* из водопроводной воды также значительно меньше, чем из дистиллированной, для которой пропуск в условиях эксперимента достигнут не был (рис. 6а). Ацетатцеллюлозная основа той же плотности и толщины, что и испытанные образцы, практически не сорбирует *E. coli*, следовательно, удерживание бактерий за счет механической фильтрации микроволокнистым слоем пренебрежимо мало.

Эффективность извлечения бактериофага MS2 в сравнимых условиях ниже ( $10^7$ – $10^9$  БОЕ/см<sup>3</sup>), чем бактерий (рис. 6б).

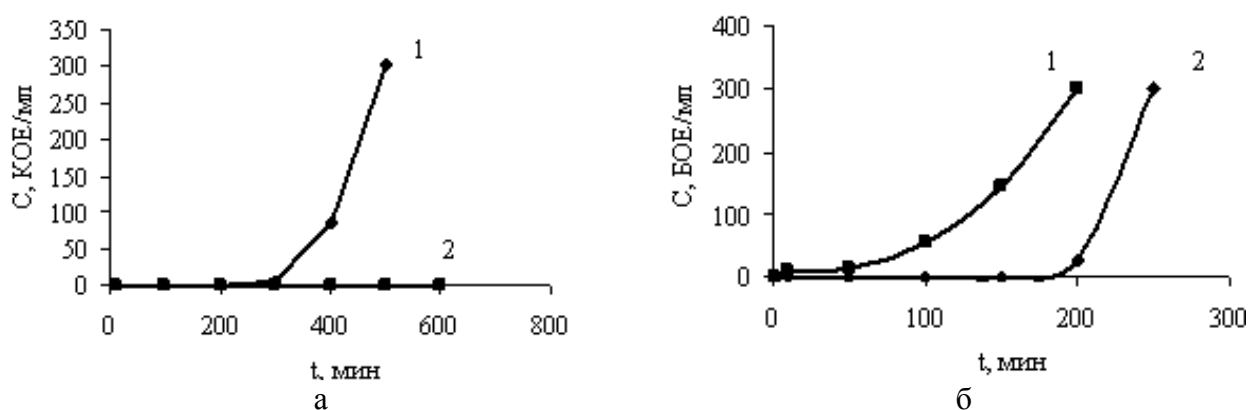


Рисунок 6. Динамические кривые адсорбции бактерий *E. coli* ( $C_0=10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>): (а) и бактериофага MS2 ( $C_0=10^5$  БОЕ/см<sup>3</sup>) (б): 1 – из водопроводной воды; 2 – из дистиллированной воды

При этом наблюдается характерная для всех адсорбционных процессов обратная зависимость эффективности улавливания вирусов от начальной концентрации и скорости пропускания растворов через волокнистый сорбент. Увеличение эффективности улавливания с увеличением размера микроорганизма, при переходе от MS2 к *E. coli*, связано, по-видимому, с увеличением вклада в результирующий процесс адсорбции инерционных сил и эффекта касания [5] наряду с зарядовыми взаимодействиями.

Для определения влияния поверхностного заряда адсорбента на его сорбционные свойства были измерены величины дзета-потенциала псевдобемита, бактериофага MS2 и псевдобемита с различным количеством адсорбированных вирусов. Измерения проводили в дистиллированной воде и в растворах KCl. По мере накопления бактериофага MS2 на поверхности псевдобемита наблюдалось уменьшение дзета-потенциала от исходного +39 мВ сначала до 0 мВ, а затем и до –41,0 мВ, что близко к заряду вирусов (рис. 7а) [5]. При этом

адсорбция бактериофага продолжалась и после компенсации заряда поверхности псевдобемита (рис 7а).

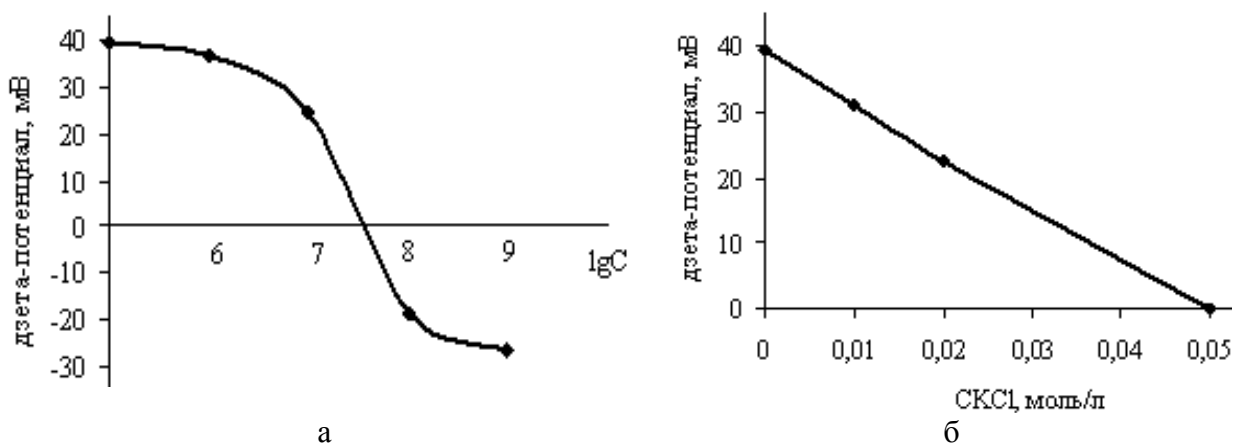


Рисунок 7. Зависимость дзета-потенциала оксигидроксида алюминия от количества адсорбированного бактериофага MS2 (С, БОЕ) (а) и концентрации КСl в растворе (б)

Зависимость дзета-потенциала от концентрации индифферентного электролита (КСl) в концентрационном интервале до 0,05 М носит убывающий характер с увеличением концентрации КСl (рис. 7б) и аппроксимируется прямой, что согласуется с уравнением Гельмгольца – Смолуховского и объясняет снижение адсорбционной способности материала с уменьшением дзета-потенциала в растворах электролитов (рис. б).

Таким образом, адсорбция микроорганизмов обусловлена не только высокой удельной поверхностью и структурой материала, но и электростатическим притяжением адсорбатов к поверхности материала, а также адгезионными свойствами самих микроорганизмов, что значительно увеличивает скорость адсорбции и предотвращает десорбцию.

### Заклучение

На основании экспериментальных данных можно предположить, что адсорбция микроорганизмов волокнистым сорбентом, модифицированным частицами псевдобемита, обусловлена совокупным действием нескольких механизмов. В начальный период микроорганизмы приближаются и удерживаются на поверхности адсорбента за счет кулоновских сил, и процесс адсорбции можно рассматривать как электростатическое взаимодействие одиночных зарядов, которые компенсируют друг друга. При этом электрокинетический потенциал системы - сорбент-микроорганизм в целом приближается к нулю. По мере компенсации заряда электростатическое взаимодействие ослабевает и возрастает вклад в результирующий процесс адсорбции эффекта касания и адгезионных свойств самих микроорганизмов.

Совокупность характеристик разработанного материала (высокая удельная поверхность, доступность поверхности для адсорбатов, положительный заряд) показывает

возможность применения его в качестве сорбента для удаления микроорганизмов из различных жидких и воздушных сред.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 14.527.12.0001 и Программы фундаментальных исследований III.23.2.5.*

### Список литературы

1. Зинин-Бермес Н.Н., Шишлянникова Н.Ю., Ковтун В.П. Механизм взаимодействия бактерий с волокнистыми углеродными материалами по данным фазово-контрастной микроскопии // Медицина в Кузбассе. - 2004. - № 3. - С. 24-26.
2. Коваленко Г.А. [и др.] Углеродсодержащие макроструктурированные керамические носители для адсорбционной иммобилизации ферментов и микроорганизмов // Биотехнология. - 2006. - № 1. - С. 102-113.
3. Лернер М.И. [и др.] Адсорбция микроорганизмов и бактериального эндотоксина на модифицированных полимерных волокнах // Перспективные материалы. - 2011. - № 3. - С. 53-58.
4. Лернер М.И. [и др.] Сорбционно-бактерицидный материал, способ его получения, способ фильтрования жидких или газообразных сред, медицинский сорбент : патент РФ № 2426557. Оpubл.: 20.08.2011. БИ № 23.
5. Ложкомоев А.С. Роль дзета-потенциала оксогидроксида алюминия при адсорбции бактериофага MS2 // Перспективные материалы. - 2009. - № 1. - С. 39-42.
6. Ложкомоев А.С. [и др.] Влияние деагломерации Al-AlN на формирование модифицирующего пористого покрытия на полимерных волокнах // Химия в интересах устойчивого развития. - 2012. - № 3. - С. 345-350.
7. Ложкомоев А.С. [и др.] Адсорбция отрицательных ионов эозина, молекул танина и латексных сфер на нановолокнах оксогидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82. - Вып. 4. - С. 588-593.
8. Серова А.Н. [и др.] Адсорбционная и поглотительная способность сорбционного материала, включающего наноструктурный оксигидроксид алюминия // Сибирский медицинский журнал. - 2012. - 27. - № 2. - С. 127-131.
9. Серова А.Н. [и др.] Антимикробная активность перевязочного материала, импрегнированного коллоидным серебром // Сибирский медицинский журнал. - 2013. - Т. 27, № 3. - С. 137-141.
10. Цхе А.А., Цхе А.В., Шукин А.А. Струйный насос : патент РФ № 2439381. Оpubл.: 10.01.2012. БИ № 1.

**Рецензенты:**

Мамаева Вера Александровна, доктор технических наук, научный руководитель технологической группы ООО «Сибспарк» (резидента особой экономической зоны г. Томска), г. Томск.

Коботаева Наталья Станиславовна, доктор химических наук, старший научный сотрудник Учреждения Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск.