

Оригинальная статья / Original article

УДК 633.584.6 : 661.68

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-603-612>



Сорбционные свойства кремнийсодержащих образцов по отношению к бактериям

© У.В. Харченко*, О.Д. Арефьева*, А.Е. Панасенко*, Л.А. Земнухова*,
И.А. Беленева**

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

**Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского
ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

Резюме: Кремнийсодержащие аморфные вещества – диоксид кремния (кремнезем) и алюмосиликаты, имеют широкий спектр применения благодаря их пористости, химической инертности, термической стабильности. Традиционным сырьем для их получения являются кварц, диатомит, различные по составу силикаты. Однако методы выделения чистых соединений достаточно дороги и энергоемки. В качестве альтернативного сырья можно использовать возобновляемые и многотоннажные растительные отходы, содержащие большое количество кремния. К таковым относятся, например, шелуха и солома риса (*Oryza sativa*). Основным достоинством этого сырья являются невысокая стоимость, практически постоянный химический состав для одного вида растения, при этом методы переработки просты и не требуют больших финансовых затрат. Ввиду высокого содержания диоксида кремния в рисовой шелухе и соломе продукты их переработки являются эффективными адсорбентами многих типов поллютантов из водных растворов. В литературе имеются данные о взаимодействии разных микроорганизмов с синтетическими высокодисперсными материалами на основе диоксида кремния минерального происхождения, но практически отсутствуют сведения для биогенных форм кремнезема и алюмосиликатов, источником которых могут быть отходы производства риса. Ранее нами была установлена избирательная способность ряда кремнийсодержащих образцов, выделенных из рисовых отходов, в зависимости от сырья (шелуха или солома) и условий получения, связывать разные по природе бактерии на примере *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*. Целью настоящей работы являлось изучение сорбции образцами аморфного диоксида кремния и алюмосиликатов, полученными из шелухи и соломы риса, тестовых культур *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. Образцами сравнения служили коммерческие продукты: природный алюмосиликат – вспученный вермикулит и сорбент «Белый уголь», который содержит примерно равные доли кремнезема и микрокристаллической целлюлозы. Полученные результаты обсуждены в сопоставлении с физико-химическими параметрами веществ: составом, ИК-спектрами поглощения, характеристикой кислотно-основных свойств поверхности, полученной методами pH-метрии и адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Гаммета). Установлена зависимость сорбционной емкости сорбента по отношению к бактериям от исходного сырья, состава и метода получения.

Ключевые слова: рис, отходы, кремнезем, алюмосиликаты, микроорганизмы, сорбция

Для цитирования: Харченко У.В., Арефьева О.Д., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Беленева И.А. Сорбционные свойства кремнийсодержащих образцов по отношению к бактериям. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 4. С. 603–612. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-603-612>

Sorption action of silicon-containing samples against bacteria

Uliana V. Kharchenko*, Olga D. Arefieva*, Aleksandr E. Panasenko*,
Liudmila A. Zemnukhova*, Irina A. Beleneva**

*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS,
Vladivostok, Russian Federation

Abstract: Silicon-containing amorphous substances, such as silicon dioxide (silica) and aluminosilicates, have a wide range of applications due to their porosity, chemical inertness and thermal stability. These materials are conventionally produced from quartz, diatomite and silicates of various compositions. However, the existing methods for isolating pure compounds are quite expensive and energy intensive. Renewable biological waste containing large amounts of silicon, e.g. rice husks and straw (*Oryza sativa*), can be used as an alternative raw material. The main advantages of such a material consist in its low cost, almost constant chemical composition, as well as simple and relatively inexpensive processing methods. Due to the high content of silicon dioxide in rice husks and straw, their recycling products are effective adsorbents of many types of pollutants from aqueous solutions. Although some publications describe interaction processes between microorganisms and highly-dispersive synthetic materials based on silicon dioxide of mineral origin, there is a lack of information on the biogenic forms of silica and aluminosilicates obtained from rice production wastes. In previous studies, we established the ability of a number of silicon-containing samples isolated from rice production wastes, depending on the raw material (husk or straw) and production conditions, to bind different bacteria, e.g. *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis*. In this work, we studied the sorption action of amorphous silicon dioxide and aluminosilicates obtained from rice husks and straw against the test cultures of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. The reference materials were such commercial products as expanded vermiculite (natural aluminosilicate) and the 'White Coal' sorbent containing approximately equal proportions of silica and microcrystalline cellulose. The obtained results were discussed in the context of the physicochemical parameters of the studied substances, including their chemical composition, IR absorption spectra, characteristics of the acid-base properties of the surface assessed by the methods of pH-metry and adsorption of acid-base indicators (Hammett's method). It was established that the sorption capacity of a sorbent in relation to bacteria depends on the initial material, its composition and production method.

Keywords: rice, waste, silica, aluminosilicates, microorganisms, sorption

For citation: Kharchenko UV, Arefieva OD, Panasenko AE, Zemnukhova LA, Beleneva IA. Sorption action of silicon-containing samples against bacteria. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(4):603–612. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-603-612>

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует большой выбор сорбентов, обладающих поглощающими свойствами по отношению к микроорганизмам в зависимости от задач, стоящих, например, в биотехнологии, при очистке водных сред или организма человека. В качестве активных компонентов такие сорбенты могут содержать вещества различной природы (органические, углеродные, кремнийсодержащие или комбинированные) и структуры, связывая токсины ионообменным, абсорбционным, адсорбционным или комплексообразовательным методом [1–3]. В данной работе рассмотрены материалы только на основе диоксида кремния и алюмосиликатов, имеющие широкий спектр применения, в том числе и в качестве сорбентов. Традиционным для их получения является минеральное сырье: кварцевые пески, каолиновые глины и горные породы [4–6], переработка которых требует больших финансовых затрат. Альтернативным возобновляемым источником кремния могут служить кремнефильные растения и, прежде всего, многотоннажные сельскохозяйственные отходы производства риса – солома (РС) и шелуха (РШ), содержащие в зависимости от сорта растения до 20% диоксида кремния [7–11]. Некоторые физико-химические свойства

аморфного кремнезема и алюмосиликатов, полученных из рисовых отходов, описаны в работах [12–14].

Преимуществами такого сырья является не только возможность утилизации пожароопасных отходов, но и довольно простые и дешевые способы его переработки, которые определены требованиями к составу и качеству конечных продуктов. В литературе недостаточно данных по адсорбции микроорганизмов кремнийсодержащими продуктами, полученными из рисовых отходов. Ранее в работе [15] была показана избирательная способность подобных образцов связывать микроорганизмы на примере *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*. В публикации [16] приведены сведения о взаимодействии микроорганизмов с синтетическими высокодисперсными материалами на основе диоксида кремния минерального происхождения. Целью настоящей работы являлось изучение сорбции бактерий *E. coli* и *B. subtilis* образцами аморфного диоксида кремния и алюмосиликатов, полученными из шелухи и соломы риса, в сравнении с коммерческими продуктами – вспученным вермикулитом и энтеросорбентом «Белый уголь». Выбор образцов сравнения обусловлен их схожестью по составу с крем-

нийсодержащими образцами из растительного сырья, а также их известными сорбционными свойствами [17–19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В таблице представлены следующие кремнийсодержащие образцы, методы их получения и элементный состав: аморфный диоксид кремния (1–3) и алюмосиликат натрия (4) получены из шелухи и соломы риса, отобранных в Федеральном научном центре агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки (п. Тимирязевский, Приморский край); вспученный вермикулит Кокшаровского месторождения (Кш) Приморского края (5) – коммерческий продукт [20]; образец, полученный обработкой соляной кислотой вермикулита Кш (6); продукт обработки вермикулита (Кш) растворами HCl, FeCl₃, FeCl₂ и щелочным гидролизатом РС (7) [21]; коммерческий сорбент «Белый уголь», производители ООО «Внешторг Фарма», Москва (8) и ООО «Омнифарма Киев» (9).

Инструментальные методы исследования. Анализ образцов проводили химическими и физико-химическими методами. Содержание кремния определяли весовым методом согласно ГОСТ 9428-73¹. Для установления элементного состава использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-780 (Shimadzu, Япония). ИК-спектры поглощения были записаны на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в Си Kα-излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2.

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методами рН-метрии^{2,3}, позволяющими оценить интегральную кислотность поверхности образцов, и методу Гаммета, указывающему на распределение по поверхности кислотно-основных центров. Анализ поверхности образцов проводили методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Гаммета) с использованием 21 индикатора со значениями рK_a в интервале от -0,29 до +16,80. По полученным данным были построены кривые распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности исследованных образцов, как и в работах [14, 22].

Сорбция микроорганизмов. Для исследования сорбционных характеристик в работе использовались тест-культуры микроорганизмов, хранящиеся в музее культур Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук: *E. coli* ATCC 15034, *B. subtilis* ВКМ В501. Штаммы культивировали на триптозно-соевом агаре (Caso-agar, Merck) в течение 24 ч при 28 °С. Колонии бактерий суспендировали в растворе 0,05 М NaCl для получения суспензии с оптической плотностью OD₆₇₀ = 0,300. Интенсивность адсорбции микроорганизмов образцами исследовали двумя методами: фильтрованием бактериальных суспензий через определенное количество порошка и стандартным методом изучения взаимодействия микроорганизмов с сорбентом путем их совместного культивирования. При использовании первого метода 0,5 см³ порошка помещали на фильтровальную бумагу и пропускали через него 10 см³ суспензии, содержащей 10⁸ кл/см³. Концентрацию клеток в суспензии после фильтрования оценивали спектрофотометрически и определяли по предварительно построенным градуировочным кривым. Процентное содержание адсорбированных клеток устанавливали по следующему уравнению:

$$I = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C_1 – концентрация бактериальных клеток в суспензии до и после взаимодействия соответственно (кл/см³).

Для определения эффективности сорбции микроорганизмов сорбентами при использовании второго метода 1,0 см³ кремнийсодержащих образцов смешивали с 20 см³ бактериальной суспензии, содержащей 10⁸ кл/см³. Смесь перемешивали в течение 1 ч и затем центрифугировали при 4000 об./мин в течение 15 мин. Концентрацию клеток в суспензии после центрифугирования оценивали турбидиметрически, как описано выше.

Адсорбцию бактериальных клеток изучали в растворе NaCl (0,05 М) при рН = 7. Все полученные экспериментальные данные по адсорбции микроорганизмов представляют собой среднее значение трех независимых экспериментов в трех повторностях.

¹ГОСТ 9428-73. Кремний(IV) оксид. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 12 с.

²Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 283 с.

³Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.

Исследованные образцы сорбентов
 Studied sorbent samples

Номер образца	Сырье	Схема получения	Основной состав	Содержание, %						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
1		Схема 1: окислительный обжиг РШ при t=650 °С [13].	SiO ₂ + nC	92,5	0,03	0,05	н/д**	0,71	0,55	0,1
2	РШ	Схема 2: окислительный обжиг с предварительной обработкой РШ 0,1 М раствором соляной кислоты [13].	SiO ₂	99,5	0,05	0,07	н/д	0,03	0,01	0,05
3		Схема 3: гидролиз РШ 1 М раствором NaOH с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором HCl до pH 5-6 [13].	SiO ₂ ·nH ₂ O	88,5	0,15	0,80	н/д	0,18	0,02	0,04
4	PC	Гидролиз PC 1 М раствором NaOH с последующим осаждением алюминосиликата насыщенным раствором Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O [14].	Na ₄ Al ₃ Si ₁₇ O ₃₆ ·nH ₂ O	49,0	38,0	11,5	1,6	0,17	н/о	0,31
5	Кш*	Вспученный вермикулит [20].	(Mg, Fe, Al) ₂ (Al, Si) ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	32,1	18,2	0,2	5,5	2,0	19,6	22,5
6	Кш*-HCl	Образец Кш суспендировали в 12,5% растворе HCl в течение 2 суток. Твердый остаток отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе [21].	(Mg, Ca) ₂ AlSi ₁₀ O ₂₄ ·nH ₂ O	89,3	3,6	н/о***	н/о	1,0	6,7	0,3
7	Кш*, PC	Навеску Кш суспендировали в 12,5% растворе HCl в течение 2 суток, твердый остаток отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, добавили раствор FeCl ₃ и FeCl ₂ в мольном соотношении 2:1 из расчета 3,5 г железа на 100 г вермикулита. Образовавшийся кислый раствор нейтрализовали щелочным гидролизатом PC до нейтральной реакции. Выпавший осадок отделили фильтрованием, промыли водой, высушили при температуре 105 °С, измельчили до размера частиц 0,25 мм.	(Na, K) ₄ Mg ₁₁ Al ₃ Si ₇ O ₂₉ / Fe ₃ O ₄	39,4	10,4	21,6	н/о	0,20	26,6	2,0
8	Белый уголь	Производитель ООО «Внешторг Фарма», Москва.	SiO ₂ + A****	31,1	0,25	0,33	0,06	н/о	0,93	0,08
9		Производитель ООО «Омнифарма, Киев».		33,2			н/д			0,07

Примечание.

*Кш – вспученный вермикулит Кошаровского месторождения (Приморский край), ГОСТ 12865-67 [20], фракция 0,1–0,25 мм; **н/д – нет данных; ***н/о – элемент не определен; ****А – наполнители в сорбенте «Белый уголь». Производитель: дioxид кремния аморфный (фирмы Degussa) – 210 мг; микрокристаллическая целлюлоза – 208 мг; наполнитель декстроза – 157 мг; разрыхлитель кроссарамеллоза натрия – 97 мг; антислеживающие агенты: тальк фармокопейный – 21 мг; стеарат магния – 7 мг; № 9, Киев: диоксид кремния – 210 мг; микрокристаллическая целлюлоза; вспомогательные вещества: сахарная пудра, крахмал картофельный.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав и строение образцов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы 1–4, 6 и 7 находятся в аморфном состоянии, образец 5 – в кристаллическом [20], а 8 – в аморфно-кристаллическом (идентифицируются две фазы кремнезема: тридимит и коэсит). На рис. 1 показаны рентгенограммы образцов 2 и 5. Содержание кремния в образцах в пересчете на SiO_2 (см. таблицу) варьирует в диапазоне ~32–99%. Сорбент «Белый уголь» (образец 8) содержит примерно равные доли диоксида кремния и микрокристаллической целлюлозы, а также другие наполнители (декстрозу, кросскармеллозу натрия, тальк и стеарат магния).

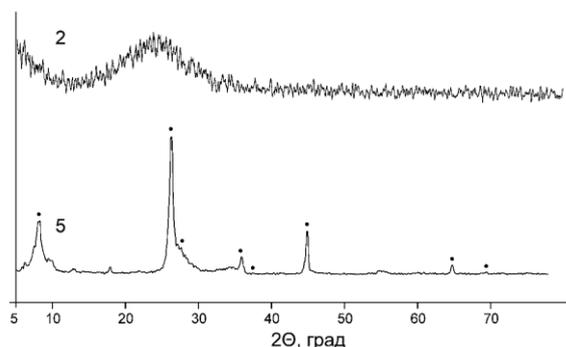


Рис. 1. Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов из растительного и минерального сырья (номер линии соответствует номеру образца по таблице)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of silicon-containing samples from plant and mineral raw materials (line number corresponds to the sample number according to Table)

Образцы 1–5, как показано ранее в [13, 20, 22], относятся к мезопористым сорбентам с диаметром пор 3,0–19,0 нм. Наибольшей однородностью пор характеризуются образцы кремнезема из РШ [23]. Значения величины удельной поверхности ($S_{уд.}$) для кремнийсодержащих образцов 1–4 значительно различаются между собой: наибольшие значения $S_{уд.}$ имеют образцы 2, 3, полученные из рисовой шелухи (231 и 479 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно) [13], термический кремнезем (образец 1) – 62 $\text{m}^2/\text{г}$, для образца 4, выделенного из соломы риса, эта величина равна 69 $\text{m}^2/\text{г}$ [22], а для вермикулита (образец 5) – 8,9 $\text{m}^2/\text{г}$ [20].

ИК спектры поглощения образцов 1–3 описаны в работах [12, 13], образцов 4 и 5 – в [14, 20]. Все они характеризуются наличием полос поглощения в области ~ 467, 800 и 1095–1101 cm^{-1} , соответствующим валентным и деформационным колебаниям силоксановых связей Si-O-Si, имеющих в аморфном диоксиде кремния (образцы 1–3). В образце 3 наблюдается также полоса при ~ 958 cm^{-1} , свидетельствующая о силанольных связях Si-OH в этом веществе. В спектре образца 4 полоса валентных асимметричных силоксановых связей проявляется в области ~1010 cm^{-1} , что специфично для алюмосиликатов. На присутствие в образце воды указывают полосы поглощения ва-

лентных (~3400 cm^{-1}) и деформационных (~1640 cm^{-1}) связей O-H. На рис. 2 показаны ИК-спектры образцов 2–4 и 8.

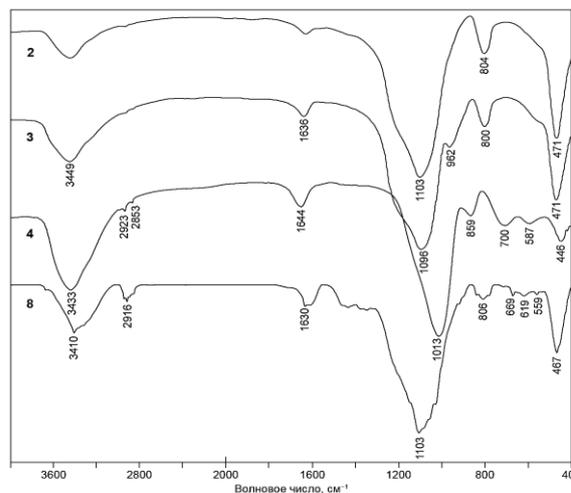


Рис. 2. ИК-спектры поглощения кремнийсодержащих образцов из растительного и минерального сырья (номер линии соответствует номеру образца по таблице)

Fig. 2. IR absorption spectra of silicon-containing samples from plant and mineral raw materials (line number corresponds to the sample number according to Table)

Кислотно-основные свойства поверхности.

Кривые изменения pH водных суспензий образцов аморфного диоксида кремния (1–3) и алюмосиликатов (4, 5) представлены на рис. 3 в сравнении с дистиллированной водой. Значение pH водных суспензий образцов 1–3 (рис. 3, а) изменяется в зависимости от схемы получения кремнезема: от щелочного 10,0 (3) и 8,9 (1) до слабокислого 6,4 (2). Отметим, что в статье [15] были приведены значения дзета-потенциала для образцов аморфного кремнезема из РШ, аналогичные образцам 1–3 в данном исследовании, которые характеризовались отрицательным значением в диапазоне от -9,63 до -42,2 мВ в зависимости от схемы получения образца. Щелочную среду (pH = 9,4) имеет также водная суспензия алюмосиликата натрия (образец 4), полученного из РС, в то время как суспензия вермикулита (образец 5) показывает слабокислую среду (pH = 6,3) (рис. 3, б).

На рис. 4 показаны кривые распределения центров адсорбции индикаторов, найденные методом Гаммета, на поверхности образцов диоксида кремния (1–3) и алюмосиликатов (4, 5). Поверхность образцов 1–3 характеризуется наличием следующих активных центров: льюисовские кислотные ($\text{pK}_a + 16,8$), бренstedовские основные ($\text{pK}_a + 10,0$; 7,15) и слабокислотные ($\text{pK}_a + 6,4$) центры (рис. 4, а). Особенностью образца 3, полученного в щелочной среде, является большее количество анионных гидроксидов, обладающих бренstedовской основностью при $\text{pK}_a + 7,15$; +10,0. Количество слабокислотных бренstedовских центров в образцах 1–3 изменяется от 3,5 (образец 2) до $10,7 \cdot 10^{-2}$ (образец 1) ммоль/г.

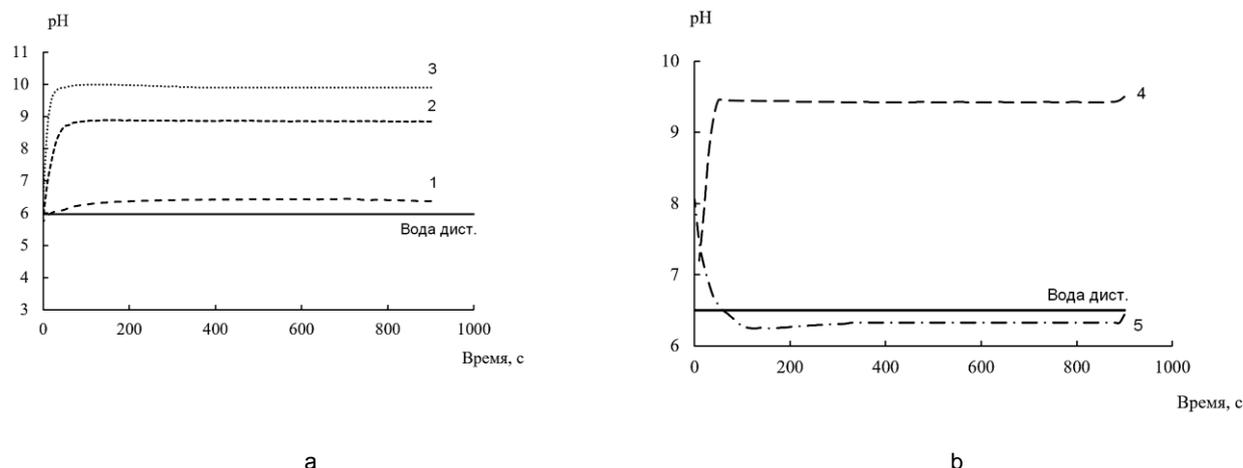


Рис. 3. Значение pH водной суспензии кремнийсодержащих образцов из растительного и минерального сырья (номер образца по таблице)

Fig. 3. pH of aqueous suspension of silicon-containing samples from plant and mineral raw materials (number according to Table)

В спектре распределения центров адсорбции алюмосиликата (рис. 4, *b*), полученного из РС (образец 4), присутствуют основные 4 полосы, описывающие следующие активные центры: бренстедовские кислотные ($pK_a +2,5$ и $3,46$), слабокислотные ($pK_a +6,4$), основные ($pK_a +9,45$) и льюисовские кислотные ($pK_a +16,8$). Отличительной особенностью поверхности образца 4 является присутствие большого количества кислот Бренстеда при $pK_a 2,5$ и $3,46$, образующихся при взаимодействии с водой и обусловленные Si-OH-группами. Природный вермикулит (образец 6) имеет те же центры, но в значительно меньшем количестве.

Сорбция микроорганизмов. Эффективность сорбции бактерий *E. coli* и *B. subtilis* кремнийсодержащими образцами (см. табл. 1) показана на рис. 5. Как свидетельствуют данные, все исследованные образцы сорбируют более 50% бактерий кишечной группы *E. coli*. Сорбционная способность образцов аморфного кремнезема, полученных из РШ по разным схемам (образцы 1–3),

составляет от 66 до 77%, при этом образцы 1 и 2 оказались более эффективным в отношении *E. coli* в сравнении с образцом 8 (различия достоверны, *t*-критерий составляет 0,001 при $p \leq 0,05$).

Из группы алюмосиликатов (образцы 4–7) наибольшая сорбционная эффективность по отношению к бактериям *E. coli* обнаружена у образца 4, полученного из соломы риса, составляющая 82%, наименьшая (58%) – у природного алюмосиликата вермикулита, обработанного соляной кислотой (образец 6). Гибридный сорбент (образец 7) связывает указанные бактерии выше (76%), чем вспученный вермикулит (образец 5 – 70%), и сравним с образцом 2 (*t*-критерий = 0,003 при $p \leq 0,05$).

Таким образом, исследованные образцы по отношению к сорбции грамотрицательных бактерий *E. coli* можно расположить в следующий ряд по поглотительной способности: $4 > 2, 7 > 1 > 5, 8 > 3 > 6 > 9$.

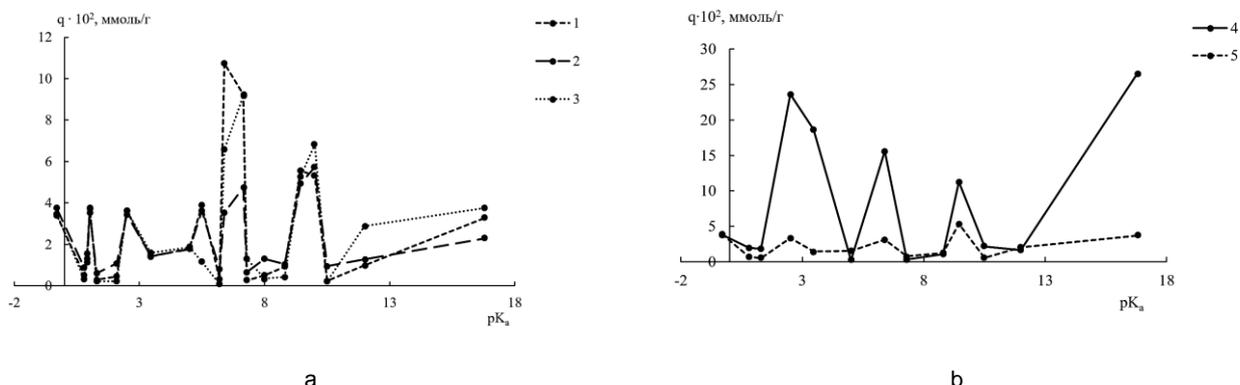


Рис. 4. Кислотно-основные центры Гаммета на поверхности кремнийсодержащих образцов из растительного и минерального сырья (номер по таблице)

Fig. 4. Acid-basic Hammett centers on the surface of silicon-containing samples from plant and mineral raw materials (number according to Table)

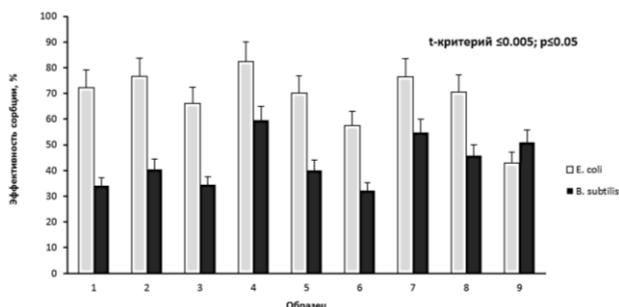


Рис. 5. Эффективность сорбции *E. coli* и *B. subtilis* кремнийсодержащими образцами из растительного и минерального сырья (номер – по таблице)

Fig. 5. Sorption efficiency of *E. coli* and *B. subtilis* by silicon-containing samples from plant and mineral raw materials (number – according to Table)

Сопоставление данного ряда с характеристикой поверхности образцов показывает следующее:

1) pH водной суспензии образца не влияет на связывание данных бактерий (образцы 3 и 4 имеют близкие значения pH) (см. рис. 3);

2) существует взаимосвязь между сорбцией бактерий и большим количеством сильноокислотных бренстедовских центров (pK_a 2,5) и льюисовских кислотных центров (pK_a 16,8) в образце 4 (см. рис. 4);

3) процесс сорбции бактерий в алюмосиликатах (образцы 4, 6, 7) и аморфных кремнеземах (образцы 1–3), вероятно, также связан с элементным составом: разным содержанием в них одновалентных (натрия и/или калия) и трехвалентных (алюминия, железа) металлов.

Эффективность сорбции грамположительных бактерий *B. subtilis* исследованными образцами заметно меньше, чем бактерий *E. coli* (см. рис. 5) и составляет для диоксида кремния из РШ (образцы 1–3) 34–40%, для алюмосиликата из РС (образец 4) – 59%, а для «Белого угля» (образец 8) – 46%. Вермикулит (образец 5) сорбирует 40% этих бактерий, что заметно ниже сорбционной способности гибридного образца 7, который сорбирует 54%. Ряд эффективности сорбции образцов по отношению к бактериям *B. subtilis* можно

представить следующим: 4>7, 9>8>2, 5>1, 3, 6, где место образцов 4, 7, 5, 8 и 6 сопоставимо с указанным выше рядом.

Сопоставление данного ряда с характеристикой поверхности образцов показывает следующее:

1) pH водной суспензии образца также не влияет на связывание данных бактерий (см. рис. 3);

2) возможно, что основное влияние на сорбцию бактерий *B. subtilis* оказывает наличие на поверхности образцов сильноосновных центров Бренстеда при pK_a 9,45, которых больше всего в образце 4.

Сравнительный анализ сорбционной эффективности коммерческих продуктов «Белый уголь» показал, что у образца 8 эффективность сорбции по отношению к кишечной палочке *E. coli* выше ($70,5 \pm 6,7\%$), чем у образца 9 ($43,0 \pm 4,1\%$). При этом по отношению к бактериям *B. subtilis* сорбционная способность обоих образцов примерно одинакова – $51,0 \pm 4,7$ и $45,8 \pm 4,2\%$ соответственно. Возможно, это связано с характеристикой используемого разными производителями кремнезема и наполнителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование показало, что все кремнийсодержащие образцы, полученные из РШ, РС и на основе природного вермикулита, проявляют сорбционную активность по отношению к бактериям штаммов *E. coli* и *B. subtilis*. Наиболее перспективными в качестве сорбентов *E. coli* являются: образец диоксида кремния (2), полученный по схеме 2 из обработанной соляной кислотой РШ; алюмосиликат натрия (4), полученный из РС; вспученный вермикулит Кокшаровского месторождения (5) с размером частиц 0,1–0,25 мм, который сравним по эффективности с коммерческим сорбентом «Белый уголь»; гибридный сорбент (7).

Эффективность сорбции данных образцов по отношению к бактериям *B. subtilis* меньше, наиболее активными являются образцы 4 и 7 в сравнении с «Белым углем».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. Water purification by using adsorbents: A review // Environmental Technology and Innovation. 2018. Vol. 11. P. 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
2. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 157. Issue 2-3. P. 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
3. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A Review // Sustainable Materials and Technologies. 2016. Vol. 9. P. 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
4. Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V., Kornilov A.V., Lygina T.Z. Inorganic sorbents based on modified natural calcium- and iron-containing aluminosilicates // Inorganic Materials. 2019. Vol. 55. Issue 11. P. 1138–1145. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110062>
5. Fonseca D., Barba F., Callejas P., Recio P. Application of clay minerals from Cayo Guan, Cuba, as sorbents of heavy metals and ceramic raw materials // Boletín de la Sociedad Española de Cerami-

са у Vidrio. 2012. Vol. 51. Issue 5. P. 261–268. <https://doi.org/10.3989/cyv.372012>

6. Li X., Li B., Xu J., Wang Q., Pang X., Gao X., et al. Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5/MCM-41 (Ln = La, Ce) by using kaolin as raw material // *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 50. Issue 1. P. 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.006>

7. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. Issue 24. P. 13589–13613. <https://doi.org/10.1021/ie201477c>

8. Della V.P., Kuhn I., Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production // *Materials Letters*. 2002. Vol. 57. Issue 4. P. 818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)

9. Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Choong S.Y.T. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview // *Desalination*. 2005. Vol. 175. Issue 3. P. 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014>

10. Kim M., Yoon S.H., Choi E., Gil B. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences // *LWT – Food Science and Technology*. 2008. Vol. 41. Issue 4. P. 701–706. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.04.006>

11. Dai Y., Sun Q., Wang W., Lu L., Liu M., Li J., et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review // *Chemosphere*. 2018. Vol. 211. P. 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>

12. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005. Vol. 78. Issue 2. P. 319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>

13. Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Fedorishcheva G.A., Maiorov V.Y., Tsoi E.A., Shapkin N.P., et al. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. Issue 1. P. 75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

14. Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. Алюмосиликаты из соломы

риса: получение и сорбционные свойства // *Химия растительного сырья*. 2019. N 3. С. 291–298. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034278>

15. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014. Issue 12. P. 1495–1502. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0529-8>

16. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003. 415 с.

17. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А. Вермикулитовый сорбент для очистки воды от нефтяных углеводородов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. N 1. С. 104–117.

18. Хальченко И.Г., Шапкин Н.П., Свистунова И.В., Токарь Э.А. Химическая модификация вермикулита и исследование его физико-химических свойств // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. N 1. С. 74–82.

19. Конорев М.Р. Клиническая фармакология энтеросорбентов нового поколения // *Вестник фармации*. 2013. N 4 (62). С. 79–85.

20. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Полякова Н.В., Курявый В.Г., Арефьева О.Д., Земнухов В.А. Вермикулит Кокшаровского месторождения (Приморский край) и его свойства // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. N 1. С. 19–26. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180104>

21. Shapkin N.P., Khal'chenko I.G., Panasenko A.E., Leont'ev L.B., Razov V.I. Hybrid composite materials based on natural layered silicates // *Inorganic Materials*. 2018. Vol. 54. Issue 9. P. 965–969. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090145>

22. Arefieva O.D., Pirogovskaya P.D., Panasenko A.E., Zemnukhova L.A. Acid-base properties of aluminosilicates from rice husk and straw // *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2. Art. 894. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2732-1>

23. Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Ziatdinov A.M., Kholomeyidik A.N. Structural features of amorphous silica from plants // *Applied Magnetic Resonance*. 2012. Vol. 42. Issue 4. P. 577–584. <https://doi.org/10.1007/s00723-012-0332-y>

REFERENCES

1. Singh NB, Nagpal G, Agrawal S, Rachna. Water purification by using adsorbents: A review. *Environmental Technology and Innovation*. 2018;11: 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>

2. Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157(2-3):277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>

3. De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-

cost sorbents for wastewater treatment: A Review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016;9:10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>

4. Khatsrinov AI, Mezhevich ZV, Kornilov AV, Lygina TZ. Inorganic sorbents based on modified natural calcium- and iron-containing aluminosilicates. *Inorganic Materials*. 2019;55(11):1138–1145. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110062>

5. Fonseca D, Barba F, Callejas P, Recio P. Application of clay minerals from Cayo Guan, Cuba, as

sorbents of heavy metals and ceramic raw materials. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2012;51(5):261–268. <https://doi.org/10.3989/cyv.372012>

6. Li X, Li B, Xu J, Wang Q, Pang X, Gao X, et al. Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5/MCM-41 (Ln = La, Ce) by using kaolin as raw material. *Applied Clay Science*. 2010;50(1):81–86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.006>

7. Ahmaruzzaman M, Gupta VK. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011;50(24):13589–13613. <https://doi.org/10.1021/ie201477c>

8. Della VP, Kuhn I, Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 2002;57(4):818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)

9. Chuah TG, Jumariah A, Azni I, Katayon S, Choong SYT. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*. 2005;175(3):305–316. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014>

10. Kim M, Yoon SH, Choi E, Gil B. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. *LWT – Food Science and Technology*. 2008;41(4):701–706. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.04.006>

11. Dai Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Liu M, Li J, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*. 2018;211:235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>

12. Zemnukhova LA, Fedorishcheva GA, Egorov AG, Sergienko VI. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78(2):319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>

13. Zemnukhova LA, Panasenko AE, Fedorishcheva GA, Maiorov VY, Tsoi EA, Shapkin NP, et al. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Inorganic Materials*. 2014;50(1):75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

14. Panasenko AE, Borisova PD, Arefieva OD, Zemnukhova LA. Aluminosilicates from rice straw:

obtaining and sorption properties. *Khimija rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material*. 2019;3:291–298. (In Russian) <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034278>

15. Zemnukhova L, Kharchenko U, Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;12:1495–1502. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0529-8>

16. Chuiko AA. (ed.) *Medical chemistry and clinical application of silicon dioxide*. Kiev: Naukova dumka; 2003. 415 p. (In Russian)

17. Leykin YA, Cherkasova TA, Smagina NA. Vermiculite sorbent for water cleaning from oil hydrocarbons. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy = Sorption and Chromatography Processes*. 2009;9(1):104–117 (In Russian)

18. Khalchenko IG, Shapkin NP, Svistunova IV, Tokar EA. Physical and chemical properties of the modified vermiculite. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov Communications*. 2015;41(1):74–82 (In Russian)

19. Konorev MR. Clinical pharmacology of enterosorbents of new generation. *Vestnik farmatsii*. 2013;4:79–85. (In Russian)

20. Zemnukhova LA, Panasenko AE, Polyakova NV, Kuraviy VG, Arefieva OD, Zemnukhov VA. Vermiculite from the Koksharovskiy deposit (Primorsky krai) and its properties. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2018;26(1):19–26. (In Russian) <https://doi.org/10.15372/KhUR20180104>

21. Shapkin NP, Khalchenko IG, Panasenko AE, Leont'ev LB, Razov VI. Hybrid composite materials based on natural layered silicates. *Inorganic Materials*. 2018;54(9):965–969. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090145>

22. Arefieva OD, Pirogovskaya PD, Panasenko AE, Zemnukhova LA. Acid-base properties of aluminosilicates from rice husk and straw. *SN Applied Sciences*. 2020;2. Art. 894. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2732-1>

23. Zemnukhova LA, Babushkina TA, Klimova TP, Ziatdinov AM, Kholomeydyk AN. Structural features of amorphous silica from plants. *Applied Magnetic Resonance*. 2012;42(4):577–584. <https://doi.org/10.1007/s00723-012-0332-y>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Харченко Ульяна Валерьевна,
к.х.н., научный сотрудник лаборатории
защитных материалов и морской коррозии,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159,
Российская Федерация,
e-mail: ulyana-kchar@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Uliana V. Kharchenko,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
Laboratory of Protective Materials
and Marine Corrosion,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka St.,
Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
e-mail: ulyana-kchar@mail.ru

Арефьева Ольга Дмитриевна,
к.пед.н., доцент, научный сотрудник
лаборатории химии редких металлов,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159,
Российская Федерация,
✉ e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Панасенко Александр Евгеньевич,
к.х.н., старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией химии редких
металлов,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159,
Российская Федерация,
e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Земнухова Людмила Алексеевна,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
лаборатории химии редких металлов,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159,
Российская Федерация,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Беленева Ирина Алексеевна,
к.б.н., старший научный сотрудник
лаборатории морской микробиоты,
Национальный научный центр морской
биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН,
690041, г. Владивосток,
ул. Пальчевского 17,
Российская Федерация,
e-mail: beleneva.vl@mail.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

*Статья поступила в редакцию 16.06.2020;
одобрена после рецензирования 01.10.2020;
принята к публикации 30.11.2020.*

Olga D. Arefieva,
Cand. Sci. (Pedagogics), Associate Professor,
Researcher,
Laboratory of Chemistry of Rare Metals,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka St.,
Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
✉ e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Aleksandr E. Panasenko
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Chief of Laboratory of Chemistry of Rare Metals,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka St.,
Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Liudmila A. Zemnukhova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chief Researcher,
Laboratory of Chemistry of Rare Metals,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka St.,
Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Irina A. Beleneva,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Laboratory of Marine Microbiota,
A.V. Zhirmunsky National Scientific Center
of Marine Biology FEB RAS,
17, Palchevsky St., Vladivostok, 690041,
Russian Federation,
e-mail: beleneva.vl@mail.ru

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

*The article was submitted 16.06.2020;
approved after reviewing 01.10.2020;
accepted for publication 30.11.2020.*