

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

КАРПЕНКО ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК: 66.086.4; 663.038; 57.088.5

**БІОТЕХНОЛОГІЯ МАГНІТОМІЧЕННЯ ДРІЖДЖІВ
SACCHAROMYCES CEREVISIAE ЯК БІОСОРБЕНТУ
КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

03.00.20 – біотехнологія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі біоінформатики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
ГОРОБЕЦЬ Світлана Василівна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського» МОН України,
завідувач кафедри біоінформатики.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
ТАШИРЕВ Олександр Борисович,
Інститут мікробіології і вірусології
ім. Д.К. Заболотного НАН України, завідувач відділу
біології екстремофільних мікроорганізмів;

доктор хімічних наук, професор
ЧУМАК Віталій Лукич,
Національний авіаційний університет МОН України,
завідувач кафедри хімії і хімічної технології.

Захист відбудеться «01» червня 2018 р. о 13-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.28 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, ауд. 258.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37.

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: 03056, Україна, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 1, кімната 158, відділ вченого секретаря КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Автореферат розісланий « ____ » квітня 2018 р.

В.о. ученого секретаря спеціалізованої
вченої ради Д 26.002.28, д.т.н., доц.



Т.С. Годосійчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Велика кількість поверхневих джерел водопостачання України забруднюється через низьку якість очищення стічних вод (СВ) хімічних, нафтопереробних і целюлозно-паперових комбінатів, великих тваринницьких комплексів. Наявні біологічні, фізичні і хімічні методи очищення стічних вод мають ряд суттєвих недоліків, тому постає необхідність в розробленні нових більш досконалих технологій. Зокрема, як перспективна технологія обробки стічних вод розглядається біосорбція забруднюючих речовин, зокрема важких металів (ВМ), з використанням магнітомічених біосорбентів. Видалення іонів ВМ шляхом біосорбції *Saccharomyces cerevisiae* інтенсивно досліджується декілька десятиліть (Volesky, 1990; Wang, 2010). Їх використання доцільне, оскільки *S. cerevisiae* виробляються в значній кількості в харчовому й пивному виробництвах.

Видалення відпрацьованого біосорбенту є одним з основних питань розробки технології очищення води. Одним з дієвих методів видалення біомаси з потоку є високоградієнтна магнітна сепарація (ВГМС). Нативні дріжджові клітини відносяться до діамагнетиків, тому для надання магнітних властивостей дріжджам використовуються магнітні мікро- та нанорозмірні мітки для створення комплексу «магнітні мітки-дріжджова клітина» (Patzak, 1997). Окремим випадком надання магнітних властивостей є модифікація процесів акумуляції сполук заліза в *S. cerevisiae* шляхом вирощування генетично-модифікованих штамів на залізовмісному субстраті (Nishida, 2012).

Традиційно процес магнітомічення біосорбенту проводять шляхом механічного перемішування суспензії дріжджів і колоїдного або мікророзмірного магнетиту (Fe_3O_4). Добре відомо, що магніточутливі суспензії можна перемішувати за допомогою магнітогідродинамічного (МГД) перемішування (Gorobets, 2004). На теперішній час використовуються магнітні мітки, які прикріплюються до клітинної стінки (КС) при механічному перемішуванні. Тому постає питання оптимізації методу МГД перемішування з метою покращення сорбційних властивостей комплексів з магнітними мітками.

Створення комплексу «магнітні мітки-дріжджова клітина» з теоретично розрахованою магнітною сприйнятливістю для фільтрації біомаси з потоку в нових технологіях очищення стічних вод передбачає фундаментальні дослідження по прикріпленню наночастинок магнетиту до клітини. Таким чином, проблема вдосконалення методів отримання магнітомічених біосорбентів є надзвичайно актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі біоінформатики Національного технічного університету України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) у відповідності до Державних програм України, що стосуються охорони навколишнього середовища в рамках державних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України:

- № 2219ф «Дослідження механізмів вилучення іонів важких металів із стічних вод за допомогою магнітокерованої біосорбції» (2009-2011 рр., номер

державної реєстрації 0109U002635; виконавець);

- № 2515ф «Механізми інтенсифікації процесу сорбції іонів важких металів модифікованим магнітокерованим біосорбентом для очищення стічних вод» (2012-2014 рр., номер державної реєстрації 0112U000957; виконавець);

- № 2866ф «Механізми інтенсифікації процесу сорбції іонів важких металів сухим магнітокерованим біосорбентом для очищення стічних вод» (2015-2017 рр., номер державної реєстрації 0115U000401; виконавець).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є вдосконалення біотехнології магнітомічення суспензії *S. cerevisiae* колоїдним магнетитом Fe_3O_4 методом багатовихрового МГД перемішування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. отримати оптимізований біосорбент на основі дріжджів *S. cerevisiae* і нанорозмірних магнітних міток Fe_3O_4 методом багатовихрового МГД перемішування;

2. визначити кількісні показники електростатичної взаємодії *S. cerevisiae* з магнітними мітками з метою підвищення ефективності сепарації відпрацьованої біомаси;

3. встановити найбільшу сорбційну ємність (СЄ) магнітомічених дріжджів *S. cerevisiae* методом багатовихрового МГД перемішування, що досягається за рахунок зменшення тривалості процесу і питомої маси магнетиту;

4. визначити раціональні параметри процесу магнітомічення дріжджів *S. cerevisiae* наночастинками магнетиту методом багатовихрового МГД перемішування для забезпечення ефективної біосорбції катіонів металів;

5. встановити характеристики процесу біосорбції магнітоміченим біосорбентом на прикладі катіонів Cu^{2+} і Fe^{2+} з метою оптимізації СЄ;

6. визначити залежність магнітної сприйнятливості магнітоміченої суспензії від кількості прикріплених магнітних міток для підвищення ефективності видалення біомаси з СВ;

7. розробити технологічну схему процесу магнітомічення біосорбенту для видалення катіонів ВМ.

Об'єкт дослідження. Багатовихрове МГД перемішування електролітів, магнітних рідин і суспензій клітин.

Предмет дослідження. Закономірності магнітомічення біосорбенту на основі *S. cerevisiae*, оптимальні умови процесу біосорбції, електрокінетичний потенціал магнітоміченого біосорбенту, магнітна сприйнятливості магнітоміченого біосорбенту.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач використано такі методи досліджень: фізичні (гравіметричний метод визначення ваги сухого залишку, аналітичний електрофорез, спектрофотометрія, визначення магнітної сприйнятливості радіотехнічним резонансним методом, скануюча зондова мікроскопія: атомно-силова і магнітно-силова), фізико-хімічні (метод багатовихрового МГД перемішування), хімічні (метилювання, естерифікація функціональних груп, екстракція ліпідів і омилення білків КС), математичні (модель моношарової сорбції Ленгмюра, регресійний аналіз, статистична

обробка результатів). Графічне відображення результатів експериментів та їх обробку виконано за допомогою пакету програм MS Office (програмне забезпечення – MS Excel) і OriginLab. Кресленики і схеми експериментальної установки виконані з використанням пакету прикладних програм «Аскон Компас».

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертації вперше отримані такі наукові результати.

Визначено залежність сорбційної ємності магнітомічених клітин *S. cerevisiae* методом багатовихрового МГД перемішування по катіонах Cu^{2+} від кількості прикріплених нанорозмірних магнітних міток в діапазоні 1-10% від маси дріжджів.

Встановлено, що метод багатовихрового МГД перемішування дозволяє отримати суспензію магнітомічених *S. cerevisiae* (питома маса магнетиту 1%) з більшою на 3,7% СЄ по катіонах Cu^{2+} , що досягається за рахунок збільшення величини електрокінетичного потенціалу біосорбенту ($-30,6 \pm 4,4$ мВ), порівняно з методом механічного перемішування для осадження колоїдного магнетиту на поверхні клітин ($-10,3 \pm 6,1$ мВ).

Встановлено, що модифікація клітинної стінки дріжджів *S. cerevisiae* прикріпленням магнітних нанорозмірних міток Fe_3O_4 методом багатовихрового МГД перемішування (18 хв^{-1}) призводить до збільшення максимальної сорбційної ємності магнітоміченого біосорбенту по катіонах Fe^{2+} (на 8%) порівняно з методом механічного перемішування (180 хв^{-1}).

Практичне значення отриманих результатів. Розроблений метод магнітомічення за допомогою багатовихрового МГД перемішування є перспективним для виготовлення біосорбентів, на основі інших мікроорганізмів (бактерій, грибів, водоростей). Удосконалена біотехнологія магнітомічення підтверджена патентом України на корисну модель № 42448 UA, МПК (2006.01) C02F 1/42 «Спосіб отримання магнітного біосорбенту».

Отримана біотехнологія магнітомічення є основою для розробки технології видалення катіонів ВМ. Основною перевагою магнітомічених дріжджів з 1% по масі магнетиту є те, що їх СЄ дорівнює СЄ нативних *S. cerevisiae*, а магнітомічений біосорбент може бути видалений з робочого середовища ефективно завдяки ВГМС.

Методика магнітомічення і біосорбент використовуються лабораторією підприємства ТОВ «НВП ЕКОСПЕЦПРОМ» (м. Чернігів) для видалення іонів заліза, що підтверджено актом випробувань.

Проведені випробування дослідних зразків біосорбенту на стічних водах комунальних очисних споруд м. Славутич, що засвідчили забезпечення очистки стічних вод від заліза до концентрацій, менших ніж ГДК.

Результати досліджень впроваджені в начальний процес на кафедрі біоінформатики КПІ ім. Ігоря Сікорського у вигляді лабораторних робіт з дисциплін «Основи біомедичного застосування високоградієнтної магнітної сепарації (фільтрації)» і «Біосепарація» для студентів напряму підготовки 6.051401 «Біотехнологія».

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури, основний обсяг експериментальної роботи, обробка отриманих даних проведені особисто

здобувачем. Постановка загальних задач досліджень, узагальнення результатів та їх трактування, обговорення висновків дисертації проведено спільно з науковим керівником – д.т.н., проф. Горобець С.В. Здобувачем обґрунтовано вибір параметрів прикріплення магнітних міток і біосорбції та обрані методи їх дослідження, проведено експериментальні дослідження з магнітомічення, біосорбції з модельних розчинів катіонів VM, та визначення характеристик магнітоміченого біосорбенту, а також обробку результатів експериментів.

Дослідження біосорбції на зразках стоків магнітоміченим біосорбентом проведено спільно з Ковальовим О.В. на базі Комунального підприємства «Управління житлово-комунального господарства», м. Славутич. Дослідження феромагнітного резонансу проведено у співпраці з д.ф.-м.н. Голубом В.О. на базі Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі біоінформатики факультету біотехнології і біотехніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» під керівництвом д.т.н., проф. Горобець С.В.

Наукові результати, що викладено в дисертаційній роботі отримано особисто здобувачем на основі проведених експериментальних і теоретичних досліджень, а саме: аналізу наукових публікацій в періодичних виданнях і монографіях, проведення експериментів з дослідження процесу виготовлення і характеристик біосорбенту, електрокінетичного потенціалу, процесу біосорбції катіонів VM, магнітної сприйнятливості суспензій.

Апробація результатів дисертації. Основні результати та положення дисертації доповідались на конференціях: V міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів «Молодь і поступ біології» (2009 р., м. Львів); конференції «International workshop magnetic phenomena in Micro- and Nano-structures» (2010 р., м. Донецьк); V регіональній науково-практичній конференції викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів «Біотехнологія XXI століття» (2011 р., м. Київ); міжнародній конференції «Functional Materials» (2011 р., с.м.т. Партеніт, АР Крим); VI всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття» (2012 р., м. Київ); всеукраїнській з міжнародною участю конференції молодих вчених "Хімія, фізика та технологія поверхні", (2012 р., м. Київ); міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення води. Технічні, біологічні та екологічні аспекти» (2013 р., м. Київ); XI всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття» (2017 р., м. Київ).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 20 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 2 статті у інших наукових виданнях, 1 патент України на корисну модель, 12 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (132 найменувань) і 4 додатків. Робота викладена на 147 сторінках та проілюстрована 40 рисунками та 20 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та задачі дослідження, визначені об'єкт, предмет і методи дослідження, наведено наукову новизну, практичне значення одержаних результатів та особистий внесок здобувача. Надаються відомості про апробацію результатів дисертації, публікації та структуру дисертаційної роботи.

Розділ 1. Стан проблеми вилучення катіонів важких металів біосорбентами з стічних вод. В огляді літератури розглянуті питання створення магнітомічених біосорбентів і їх застосування для видалення катіонів ВМ з стічних вод. Розглянуті механізми прикріплення магнітних міток до КС і сорбції катіонів ВМ дріжджами *S. cerevisiae*. Основними задачами дослідження процесу біосорбції ВМ є створення ефективного біосорбенту і обґрунтування механізму сорбції катіонів ВМ цим біосорбентом, а також видалення відпрацьованого сорбенту з стічної води. Магнітомічений біосорбент на основі дріжджів є перспективним, а дослідження у напрямку вдосконалення такого біосорбенту – актуальні на теперішній час.

Чисельні роботи підтверджують (зокрема, Кароог, 1995; Лозова, 2004; Wang, 2006), що *S. cerevisiae* можуть вилучати ВМ, відновлювати дорогоцінні метали від катіонної форми до металічної форми й очищати від радіонуклідів рідкі відходи. Клітини дріжджів *S. cerevisiae* здатні акумулювати широкий діапазон катіонів ВМ: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ . В роботі (Wang, 2009) порівняно ефективність різних мікроорганізмів для вилучення іонів Cu^{2+} в умовах біосорбції, осадження й десорбції і встановлено, що для іонів Cu^{2+} спостерігалась така залежність величини сорбції (мг металу/г біомаси) від типу біосорбенту: *Streptomyces rimosus* (9,07) > *Penicillium chrysogenum* (8,62) > *Fucus vesiculosus* (7,37) > активний мул (5,54) > *S. cerevisiae* (4,93) > *Ascochyllum nodosum* (4,89).

Механізми прикріплення магнітних міток до дріжджових клітин різноманітні (Safarik, 2017). Для забезпечення прикріплення магнітних міток використовуються мікророзмірні частинки >1 мкм і колоїдні розчини <200 нм (Ambashta, 2010). В більшості випадків магнітні властивості міток зумовлені присутністю магнетиту Fe_3O_4 або магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та ін., тобто частинок феромагнетиків. Розмір частинок визначає фізичну поведінку і види можливих застосувань для конкретних магнітних міток.

Механізми біосорбції іонів металів змінюються згідно з взаємним розташуванням іонів металів і центрів зв'язування іонів біосорбентом, і поділяються на: позаклітинну акумуляцію, сорбцію клітинною поверхнею або преципітацію, внутрішньоклітинне поглинання. Пасивна біосорбція клітинною поверхнею катіонів таких ВМ як Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} та ін. проходить одночасно за механізмами іонообміну, фізичної адсорбції та ін. (Naja, 2011).

Прикріплення магнітних міток до дріжджової клітини відбувається за рахунок електростатичних взаємодій і може бути описане через електрокінетичний потенціал поверхні дріжджів і магнетиту. Відомі роботи з визначення магнітної сприйнятливості магнітомічених, нативних і модифікованих дріжджів (Yang, 2012; Nishida, 2012). Результати аналізу

літератури показали, що в залежності від методу прикріплення магнітних міток СС, ступінь вилучення катіонів ВМ та магнітна сприйнятливість комплексів може суттєво відрізнятись.

Явище МГД перемішування електролітів і біологічних об'єктів теоретично і експериментально описано в роботах (Gorobets, 2004; Bar'yakhtar, 2004). Використання для прикріплення магнітних міток до біологічних об'єктів багатовихрового МГД перемішування становить інтерес, тому що з'являється можливість модифікувати біомасу магнітними мітками за декілька хвилин. Оскільки вихрові структури потоку формуються навколо заряджених частинок, виникає необхідність дослідити механізм прикріплення магнітних міток до клітин під час МГД перемішування. Розділити розчин і магнітомічені комплекси можливо як в проточному, так і в стаціонарному режимах за магнітною сприйнятливістю, наприклад, методом ВГМС. На основі огляду літератури сформульовано задачі досліджень дисертаційної роботи.

Розділ 2. Методи досліджень, матеріали і установки. Для дослідження електрокінетичного потенціалу магнітоміченого біосорбенту використано електрофорез. Для дослідження процесу біосорбції катіонів Fe^{2+} і Cu^{2+} в модельних системах розглянуто кінетику цього процесу з визначенням оптимальних умов. Залишкові концентрації ВМ визначали колориметричним методом за допомогою спектрофотометра за відомими методиками. Дослідження кінетики сорбції дає змогу визначити рівноважний стан сорбційної системи і надає значення тривалості біосорбції. Аналіз емпіричних даних насичення біосорбенту катіонами металів проведено згідно моделі моношарової сорбції Ленгмюра. Оскільки отриманий магнітомічений біосорбент має вилучатись з розчину за допомогою ВГМС, то проведено дослідження з визначення магнітної сприйнятливості комплексів «магнітні мітки-дріжджова клітина». Обрано оптимальне співвідношення біомаси і магнетиту в комплексах «магнітні мітки-дріжджова клітина».

Удосконалений метод прикріплення магнітних міток до дріжджів. Спосіб отримання магнітного біосорбенту (Патент України на корисну модель № 42448 // Горобець С.В., Двойненко О.К., Карпенко Ю.В.) базується на вдосконаленні конструкції феромагнітної матриці. Магнітну систему з електрохімічною коміркою показано на рис. 1а. Процес проводили в установці багатовихрового МГД перемішування, яка складається з блоку керування (1), нерухомої основи (2), магнітопроводу (3) з системою електромагнітів (4), в яких встановлені полюсні наконечники (5) і електрохімічної комірки (6).

Будову електрохімічної комірки показано на рис. 1б. Високоградієнтна феромагнітна матриця (4) розташована в реакторі (1). Феромагнітна матриця представлена комплектом 20×20 паралельно орієнтованих сталевих циліндрів діаметром 0,5 мм на відстані 5 мм один від одного. Циліндри фіксовані на основі з оргскла (3).

Визначення електрофоретичної рухливості клітин дріжджів проводили в електрофоретичній комірці на предметному столі мікроскопа, який працював на просвітлення зразку (загальне збільшення – $\times 100$). Відому методику визначення ЕР (Ремизов, 1996) було адаптовано для визначення ЕР

клітин дріжджів (Karpenko, 2012). До електродів подавали напругу $U=9$ В. Відстань між електродами $R=30$ мм. Дослідження проводили візуального шляхом вимірювання швидкості руху клітини. Далі за формулою (1) розраховували електрофоретичну рухливість :

$$\mu_{заг} = V/E, \quad (1)$$

де $\mu_{заг}$ – електрокінетична рухливість, м²/Вс;

V – середня швидкість клітин дріжджів в електричному полі, м/с;

E – напруженість електричного поля між електродами, В/м.

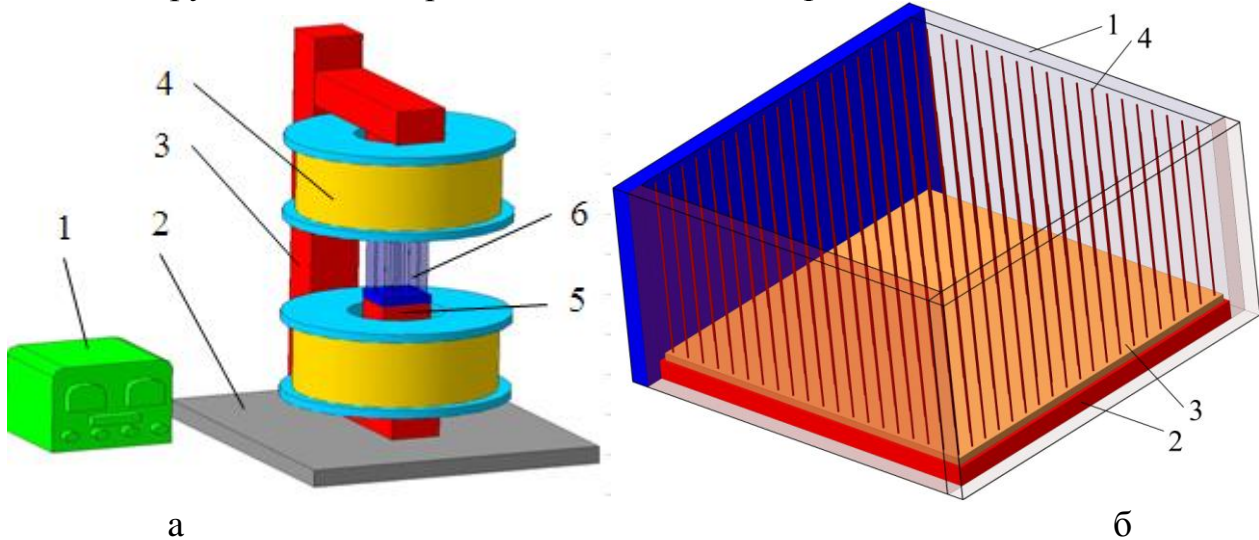


Рис. 1 – Установка для багатовихрового МГД перемішування

а – магнітна система: 1 – блок керування, 2 – нерухома основа, 3 – магнітопровід, 4 – котушки індуктивності, 5 – полюсні наконечники, 6 – електрохімічна комірка з феромагнітними насадками; б – електрохімічна комірка з матрицею сталевих циліндрів: 1 – реактор, 2 – основа з фланцями, 3 – знімна основа для матриці, 4 – сталеві циліндри

Дослідження сорбційної здатності передбачає 2 етапи (Пальтиель, 2004). Перший етап - це дослідження кінетики сорбції і як результат визначення тривалості процесу сорбції до настання рівноважного стану сорбційної системи. Другий етап - це побудова ізотерми сорбції відповідного сорбенту по відношенню до вилученого катіону металу. Визначається модель, яка відповідає отриманій експериментальній ізотермі за допомогою оцінки найменшої сумарної похибки і розраховуються константи моделі і максимальна СЄ суспензії. Рівняння Ленгмюра:

$$q = q_{max}bc/(1+bc) \quad (2)$$

де q – СЄ, мг/г;

q_{max} – максимальна СЄ моношару сорбенту, мг/г;

b - це константа сорбційної рівноваги,

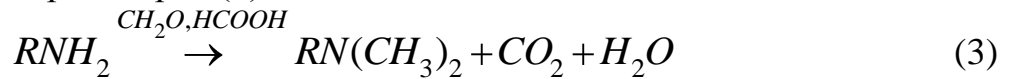
c – рівноважна концентрація розчину в процесі біосорбції.

Визначення концентрації катіонів Cu^{2+} , Fe^{2+} і наномагнетиту у розчині проводили колориметричним методом. Вміст металів визначали за оптичною густиною розчинів комплексних сполук специфічних барвників з катіонами металів. Катіони Cu^{2+} формували комплекси $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ з аміаком, а

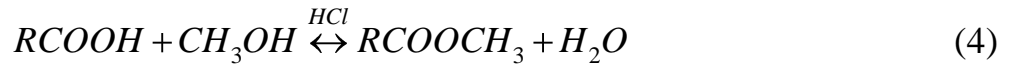
катіони Fe^{3+} спочатку відновлювали до катіонів Fe^{2+} за допомогою гідроксиламіну NH_2OH , а потім визначали за допомогою ортофенантроліна.

Визначення магнітної сприйнятливості магнітомічених комплексів проводили радіотехнічним резонансним методом, що полягає у знаходженні зсуву резонансної частоти LC-контуру, що забезпечується зміною індуктивності при внесенні зразку в соленоїд (Двойненко, Горобець, 2014).

Дослідження КС у процесі біосорбції проводили в 2 етапи. Перший етап – модифікація КС шляхом екстракції компонентів КС, зокрема ліпідів, згідно методики (Tobin, 1990). Другий етап – естерифікація карбоксильних груп згідно (Кароог, 1997) або метилювання аміногруп згідно (Azevedo, 2003). Метилювання аміногруп формальдегідом і мурашиною кислотою відбувається за реакцією Ешвайлера-Кларка (3):



а естерифікація карбоксильних груп за реакцією (4):



Експериментальні дані оброблено методами статистики і регресійним аналізом.

Розділ 3. Електрокінетичний потенціал магнітоміченого біосорбенту.

Наявність поверхневого заряду клітин у дріжджів обумовлює здатність зв'язувати катіони ВМ, а також взаємодіяти з магнітною рідиною. На рис. 2 представлена електрофоретична рухливість магнітомічених клітин дріжджів в залежності від рН, виготовлених за механічного перемішування і за допомогою багатовихрового МГД перемішування (середина надосадової рідини). Нативні клітини дріжджів мають максимальне значення $\text{EP} -4,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Вс}$ при $\text{pH} > 7,0$.

Розподіл кількості клітин магнітоміченого біосорбенту від електрокінетичного потенціалу суспензії, представлений на рис. 3. Результати отримані на приладі Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобританія).

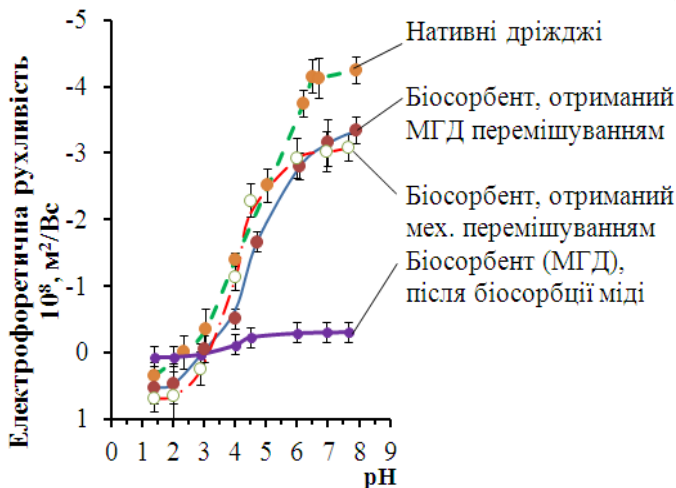


Рис. 2 – Електрофоретична рухливість нативних і магнітомічених клітин дріжджів в залежності від рН ($p \leq 0,05$)

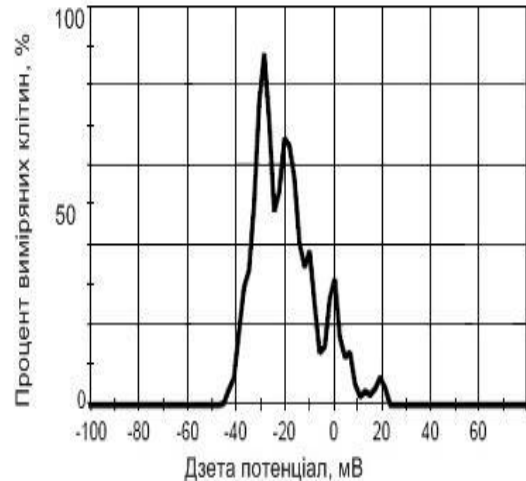


Рис. 3 – Дзета-потенціал магнітоміченого біосорбенту, отриманого у разі МГД перемішування суспензії дріжджів і Fe_3O_4 : $-30,6 \text{ мВ}$; $-18,7 \text{ мВ}$; $-0,52 \text{ мВ}$ ($p \leq 0,05$)

Як видно з рис. 3, магнітомічений біосорбент, виготовлений за допомогою багатовихрового МГД перемішування, має декілька пікових значень дзета-потенціалу, що свідчить про те що, під час виготовлення магнітоміченого біосорбенту методом МГД перемішування можна виділити декілька фракцій магнітомічених клітин з різною магнітною сприйнятливістю. Для біосорбції катіонів найбільш ефективним буде біосорбент з максимальним від'ємним дзета-потенціалом (-30,6 мВ). В цьому сенсі стає необхідним розділення отриманої суспензії магнітоміченого біосорбенту на фракції.

На рис. 3 видно, що значна кількість клітин має електрокінетичний потенціал -25 мВ і більше, що свідчить про кращу седиментаційну стійкість суспензії (Наумов, 2007), оскільки відомо, що зі збільшенням величини електрокінетичного потенціалу збільшується внесок сил відштовхування на розташування частинок однієї фази.

Отримано рівняння залежності СЄ по катіонах Cu^{2+} у, мг/г:

$$y = 21,9 - 2,5x_1 + 0,6x_1x_2 + 0,7x_1x_3 - 0,66x_2^2 + 0,45x_3^2, \quad (5)$$

де x_1 – відношення маси магнітних міток до дріжджів (1–10 %);

x_2 – тривалість перемішування магнітних міток і дріжджів (0–10 хв);

x_3 – електрокінетичний потенціал отриманих комплексів (-18 мВ – -25 мВ).

Розділ 4. Оптимізація процесу виготовлення магнітоміченого біосорбенту та закономірності сорбції ним катіонів Cu^{2+} . Визначення оптимальних параметрів процесу виготовлення з точки зору сорбційних характеристик дає змогу ефективно використовувати магнітомічений біосорбент і призводить до економії матеріальних затрат на очищення СВ від катіонів ВМ.

На рис. 4 представлено дослідження вилучення катіонів Cu^{2+} з модельних розчинів суспензією магнітомічених дріжджів у разі зміни рН багатовихрового МГД перемішування. Магнітомічені дріжджі (з 1% по масі Fe_3O_4) отримані за таких параметрів МГД перемішування: $t=10$ хв і $H_0=240$ кА/м. Біосорбцію проводили при механічному перемішуванні 60 хв з оптимальним рН 5,5 для дріжджів. Початкова концентрація катіонів Cu^{2+} і концентрація суспензії дріжджів у цих дослідах – 50 мг/дм³. Ступінь вилучення катіонів R розраховували як відношення кількості сорбованих катіонів до початкової кількості катіонів Cu^{2+} .

Досліджено ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} магнітоміченими дріжджами в залежності від H_0 при багатовихровому МГД перемішуванні дріжджів і магнітним міток перед біосорбцією. Суспензії дріжджів (100 мг/дм³) з 1 % по масі магнітних наноміток отримані за допомогою МГД перемішування 0-10 хв і рН 2,5 при різних значеннях напруженості зовнішнього магнітного поля H_0 , а потім направлені на сорбцію катіонів Cu^{2+} (рис. 5).

Як видно з рис. 5, зі збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля H_0 у разі виготовлення кожного зразку магнітомічених дріжджів ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} після біосорбції збільшується. Так відбувається до $H_0=240$ кА/м і $R=82$ %, після чого зі збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля ступінь вилучення збільшується не значно до $H_0=280$ кА/м.

На рис. 6 представлено СЄ магнітомічених біосорбентів по катіонам Cu^{2+} в залежності від співвідношення маси магнітних міток до маси біосорбенту у діапазоні $m_m/m_{op}=1-10$ % (0 % – нативна біомаса дріжджів *S. cerevisiae*).

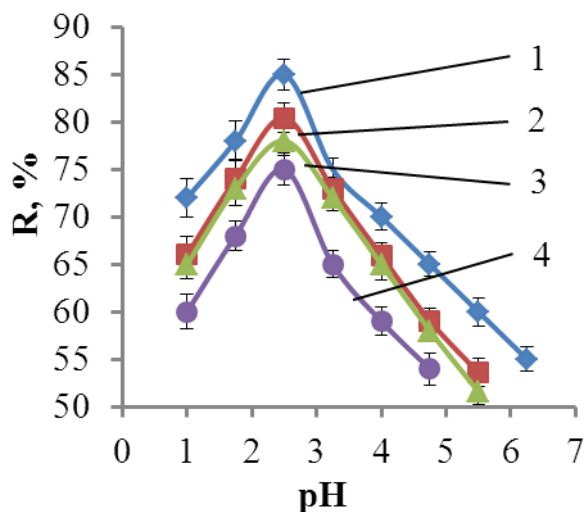


Рис. 4 – Ступінь вилучення Cu^{2+} в залежності від рН розчину у разі виготовлення біосорбенту методом МГД перемішування ($p \leq 0,05$)

1 – контроль (дріжджова суспензія);
2 – магнетиту 1 %; 3 – магнетиту 2 %;
4 – магнетиту 10 %

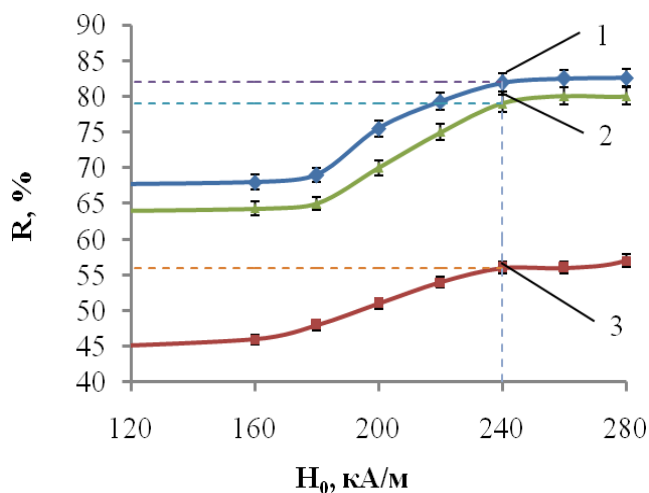


Рис. 5 – Ступінь вилучення Cu^{2+} магнітоміченими дріжджами в залежності від напруженості магнітного поля H_0 багатовихрового МГД перемішування ($p \leq 0,05$)
1 – 0 хв; 2 – 2 хв; 3 – 10 хв

Як видно з рис. 6, суспензія магнітомічених дріжджів з відношенням маси наноміток до маси дріжджів $m_m/m_{др}=10\%$ має найменшу СЄ і ступінь вилучення відносно катіонів Cu^{2+} серед усіх відношень мас $m_m/m_{др}$. У разі відношення мас 0% (контроль) і 1% максимальна СЄ магнітомічених дріжджів по відношенню до катіонів Cu^{2+} співпадає і складає 25,5 мг/г абсолютно сухої речовини (АСР) і є найбільшою серед представлених.

На рис. 7 представлено ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} в залежності від тривалості МГД перемішування дріжджів і магнітних міток при співвідношенні $m_m/m_{др}=1\%$. Зі зменшенням тривалості МГД перемішування збільшується ступінь вилучення і максимальна СЄ магнітомічених дріжджів.

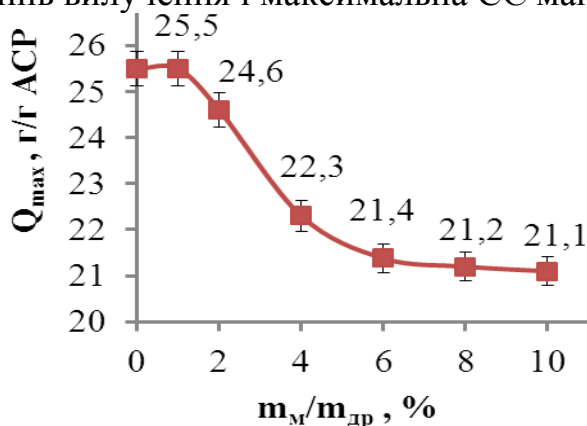


Рис. 6 – Максимальна СЄ магнітомічених дріжджів по катіонах Cu^{2+} в залежності від відношення маси міток до маси дріжджів *S. cerevisiae* ($p \leq 0,05$)

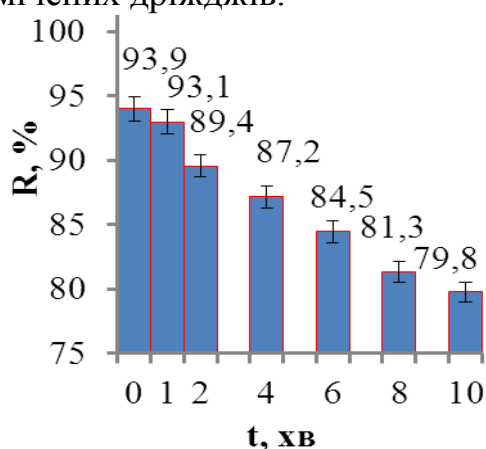


Рис. 7 – Ступінь вилучення Cu^{2+} магнітоміченими дріжджами в залежності від тривалості виготовлення біосорбенту ($p \leq 0,05$)

Мінімально необхідною тривалістю МГД перемішування (18 хв^{-1}) є 2 хв для отримання гомогенної системи. Параметри багатовихрового МГД перемішування для виготовлення оптимального магнітоміченого біосорбенту: рН 2,5 і напруженість постійного магнітного поля $H_0^* = 240 \text{ кА/м}$. Проведено експерименти по встановленню зміни максимальної СЄ магнітоміченого біосорбенту в залежності від тривалості багатовихрового МГД перемішування під час прикріплення наномагнетиту масою 1% від маси дріжджів. Біосорбцію магнітоміченим біосорбентом катіонів Cu^{2+} проведено при механічному перемішуванні 180 хв^{-1} при оптимальному рН. Отримані результати експериментів по біосорбції при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ оброблені за допомогою моделі сорбції Ленгмюра і представлені на рис. 8, де зображено емпіричні ізотерми біосорбції катіонів Cu^{2+} у разі тривалості виготовлення біосорбенту 2, 4, 6, 8 і 10 хв і контроль (0 хв).

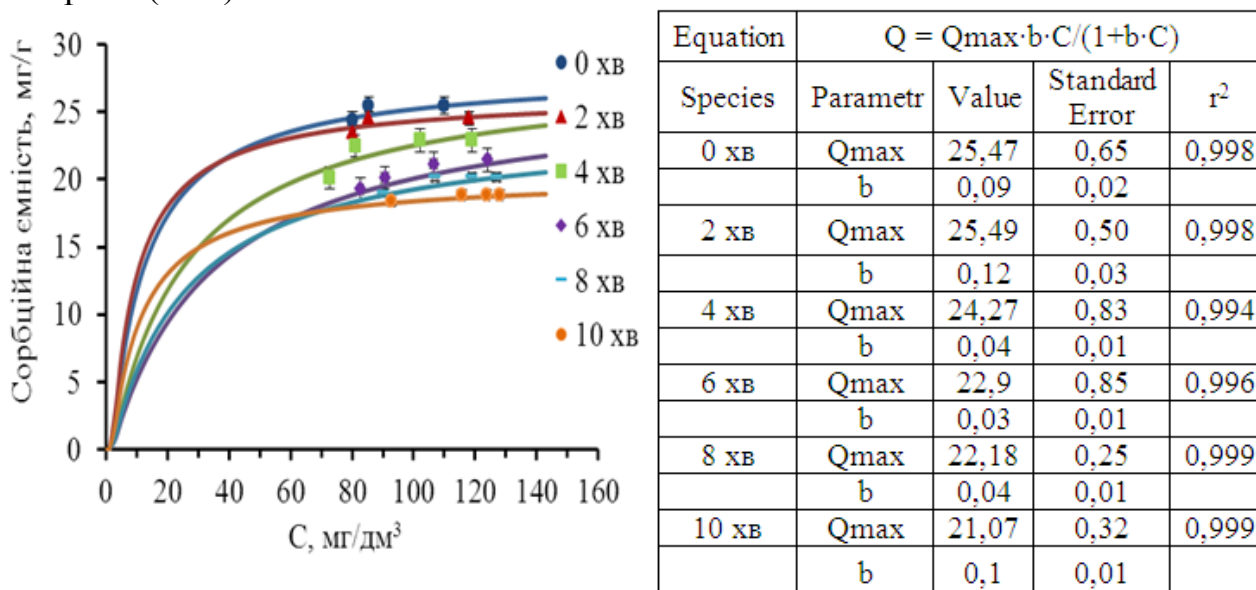


Рис. 8 – Ізотерми сорбції катіонів Cu^{2+} магнітоміченим біосорбентом у разі різної тривалості виготовлення сорбенту методом багато вихрового МГД перемішування ($p \leq 0,05$)

Ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} магнітоміченим біосорбентом, виготовленим у разі 2 хв багатовихрового МГД перемішування складає 89 % при початковій концентрації катіонів Cu^{2+} – 50 мг/дм^3 . Максимальна СЄ $Q_{\max} = 25,5 \text{ мг/г}$ АСР сорбенту, що відповідає СЄ нативних дріжджів по відношенню до катіонів Cu^{2+} . Ізотерма сорбції катіонів Cu^{2+} магнітоміченим біосорбентом з вказаними вище параметрами виготовлення подібна до нативних дріжджів, а максимальна СЄ відрізняється від нативних дріжджів у межах похибки. Спостерігається зменшення максимальної СЄ по відношенню до катіонів Cu^{2+} від $25,5 \text{ мг Cu}^{2+}/\text{г АСР}$ до $21,1 \text{ мг Cu}^{2+}/\text{г АСР}$ сорбенту при відповідному збільшенні тривалості багатовихрового МГД перемішування від 0 хв до 10 хв у разі виготовлення магнітомічених дріжджів.

Максимальні СЄ біосорбентів, отриманих з нативних і магнітомічених дріжджів шляхом модифікації КС, представлені на рис. 9. Як видно з рис. 9, нативні і магнітомічені дріжджі (зразки 1 і 2) мають однакову в межах похибки СЄ, по відношенню до катіонів Cu^{2+} – $25,5 \pm 0,3 \text{ мг Cu}^{2+}/\text{г}$ сухої речовини

сорбенту. Така подібність досягається оптимізацією методу виготовлення магнітоміченого біосорбенту. Метилювання аміногруп формальдегідом і мурашиною кислотою призводить до зменшення СЕ по катіонам Cu^{2+} для нативних і магнітомічених дріжджів (зразків 3 і 4) до $15,6 \pm 0,3$ і $15,4 \pm 0,3$ мг/г відповідно. У випадку естерифікації карбоксильних груп СЕ КС дріжджів значно зменшується – до $5,0 \pm 0,3$ мг/г і $6,0 \pm 0,3$ мг/г для нативних і магнітомічених дріжджів (зразків 5 і 6) відповідно.

Проведено дослідження сорбції катіонів Cu^{2+} виділеними компонентами КС магнітомічених дріжджів і порівняно результати з нативними дріжджами. Результати представлені на рис. 10. Обробка суспензій нативних і магнітомічених дріжджів NaOH призводить до зменшення СЕ в однакових кількостях – до $21,6 \pm 0,2$ мг/г. Це свідчить про те, що в структурі КС залишаються однакові компоненти (рис. 10 – омилені білки мають ємність 4 мг/г). Подібна ситуація спостерігається і при екстракції ліпідів з КС обох біосорбентів за допомогою ацетону – зменшення СЕ до $22,1 \pm 0,2$ мг/г (ємність ліпідів – 3,4 мг/г). Отже, нанорозмірні магнітні мітки не локалізуються в КС магнітомічених дріжджів на ліпідах.

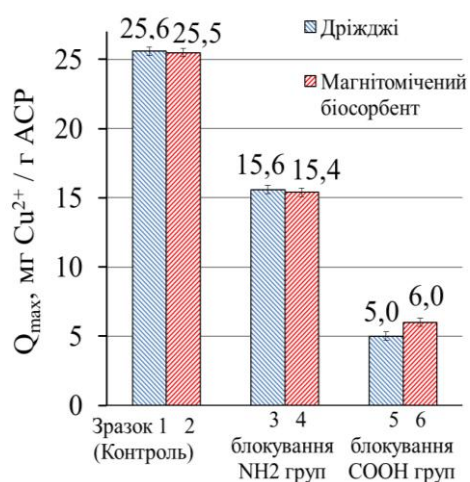


Рис. 9 – Максимальна СЕ Q_{\max} модифікованих нативних і магнітомічених дріжджів по відношенню до катіонів Cu^{2+} в залежності від методу модифікації ($p \leq 0,05$)

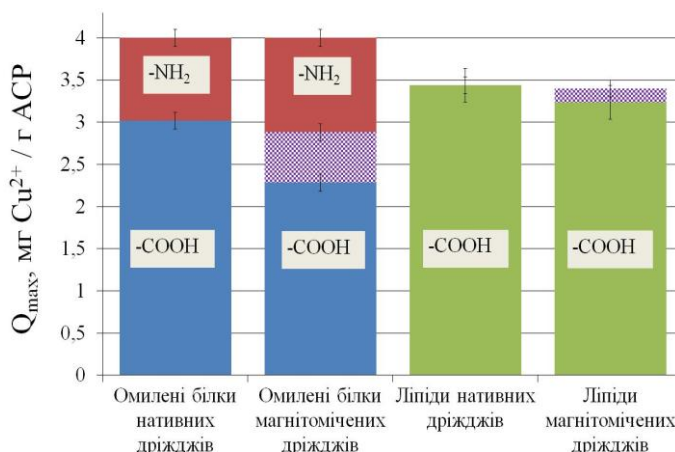


Рис. 10 – СЕ Q_{\max} екстрактів з КС нативних і магнітомічених дріжджів по відношенню до катіонів Cu^{2+} в перерахунку на масу сухого сорбенту ($p \leq 0,05$)

Як видно з рис. 10, СЕ обумовлена аміногрупами компонентів КС вилучених за допомогою NaOH однакова для нативних і магнітомічених дріжджів. Навпроти, в тих самих екстрактах карбоксильні групи магнітомічених дріжджів блоковані магнетитом на 15 %. В екстрактах ліпідів з магнітомічених дріжджів спостерігається зменшення вкладу карбоксильних груп лише у межах похибки, тому зробити висновок про наявність сорбції катіонів Cu^{2+} магнетитом в ліпідах не вдається.

Згідно рис. 9 і рис. 10, можна стверджувати, що у разі співвідношення маси магнітних міток до дріжджів 1% максимальна СЕ магнітомічених

дріжджів відповідає СЄ нативних дріжджів. Нанорозмірний магнетит прикріплений до дріжджової клітини блокує еквіваленту кількість центрів зв'язування катіонів Cu^{2+} до кількості центрів, яку він надає.

Встановлено, що СЄ по катіонах Fe^{2+} з модельних розчинів FeSO_4 магнітоміченим біосорбентом складає 250 мг/г, що в 3,9 разів більше від нативних дріжджів (64,4 мг/г).

Розділ 5. Техніко-економічні показники технології виготовлення магнітоміченого біосорбенту. Досліджено магнітну сприйнятливість комплексів «магнітні мітки-дріжджова клітина» в залежності від тривалості виготовлення і відношення мас дріжджів і магнітних міток в комплексах. Отримані експериментальні результати подібні до теоретично розрахованих згідно методики визначення магнітної сприйнятливості магнітомічених комплексів. Результати експериментів представлені на рис. 11.

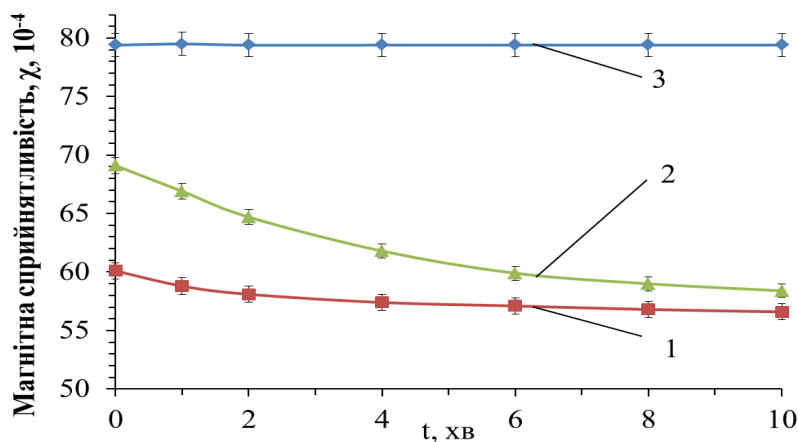


Рис. 11 – Магнітна сприйнятливість χ суспензій біосорбентів в залежності від тривалості t виготовлення магнітоміченого біосорбенту ($p \leq 0,05$)

1 – біосорбент з 1 % наномангнетиту, 2 – біосорбент з 10 % наномангнетиту, 3 – контроль (розчин мангнетиту 100 мг/дм³)

Величини магнітної сприйнятливості мангнетиту і магнітомічених клітин свідчать про те, що всі вони відносяться до парамагнетиків. Як видно, магнітна сприйнятливість магнітних міток Fe_3O_4 складає $(79,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$. Відомо, що магнітна сприйнятливість *S. cerevisiae* складає $(-69,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ відповідно даним (Nishida, 2012). У магнітомічених клітин отриманих у разі багатовихрового МГД перемішування магнітна сприйнятливість залежить від кількості мангнетиту в комплексах і зменшується зі збільшенням тривалості процесу виготовлення. Так, для магнітоміченого сорбенту з 1% нанорозмірного мангнетиту по масі, виготовленого за 2 хв, магнітна сприйнятливість складає $(58 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$, а виготовленого за 10 хв – $(56 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$. Зменшення магнітної сприйнятливості ймовірно свідчить про те, що магнітні мітки при багатовихровому МГД перемішуванні проникають у внутрішні шари КС.

Розроблено технологічну схему виготовлення магнітомічених дріжджів за допомогою багатовихрового МГД перемішування (рис. 12).

Технологічним продуктом є суспензія магнітоміченого біосорбенту, отримана шляхом прикріплення магнітних міток до КС за допомогою багатовихрового МГД перемішування. Відпрацьований біосорбент з

відношенням маси міток до маси біосорбенту 1 % видаляється з розчину за допомогою магнітної фільтрації.

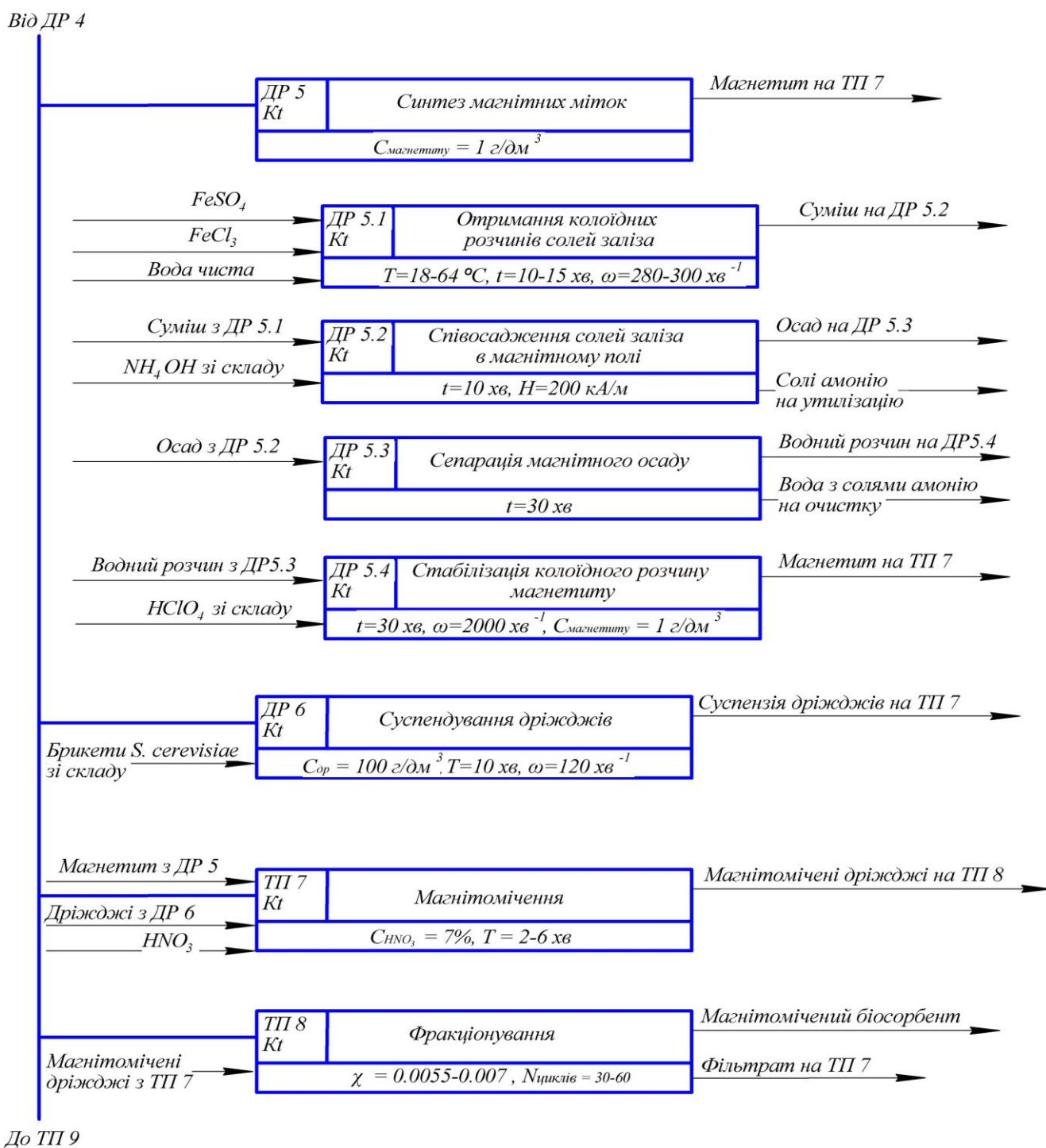


Рис. 12 – Фрагмент технологічної схеми виготовлення магнітоміченого біосорбенту

Для видалення відпрацьованих магнітомічених дріжджів після біосорбції як насадку використано сталеву сітку – ефективність видалення біосорбенту 96 %. СС магнітоміченого біосорбенту у разі біосорбції катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з СВ складає 230 мг/г, що в 3,6 разів більше від нативних дріжджів (64,4 мг/г).

У додатках наведено акти випробувань та впровадження біотехнології у виробництво, акт використання наведених результатів у навчальному процесі.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено метод виготовлення магнітоміченого біосорбенту за допомогою багатовихрового МГД перемішування суспензії *S. cerevisiae* і колоїдного розчину Fe_3O_4 . Метод МГД перемішування забезпечує ефективне видалення біомаси з стічних вод із одночасним збереженням сорбційної ємності магнітомічених *S. cerevisiae* на рівні нативних (25,5 мг Cu^{2+} /г).

2. Доведено, що збільшення магнітної сприйнятливості магнітомічених клітин *S. cerevisiae* призводить до зменшення їх сорбційної ємності по катіонах Cu^{2+} за рахунок збільшення питомої кількості Fe_3O_4 і розподілу дзета-потенціалу суспензії.

3. Встановлено, що збільшення абсолютної величини електрокінетичного потенціалу суспензії магнітомічених *S. cerevisiae* і зменшення відносної маси магнетиту в комплексах «магнітні мітки-дріжджова клітина» проявляється у збільшенні сорбційної ємності по катіонах Cu^{2+} .

4. Визначено раціональні параметри багатовихрового МГД перемішування для виготовлення магнітоміченого біосорбенту: рН 2,5, напруженість постійного магнітного поля – 240 кА/м, тривалість – 2 хв, а питома маса нанорозмірного магнетиту в біосорбенті – 1%.

5. Максимальна сорбційна ємність магнітомічених *S. cerevisiae* по катіонах Cu^{2+} збільшується на 21% при зменшенні тривалості багатовихрового МГД перемішування з 10 хв до 2 хв. Досягнуто ступені вилучення магнітоміченим біосорбентом катіонів Cu^{2+} – 94 %, а Fe^{2+} – 90 %.

6. Досягнуто максимально ефективного видалення біосорбенту (до 96%) з стічних вод на магнітному сепараторі за рахунок магнітної сприйнятливості суспензії *S. cerevisiae* – $(55-70) \cdot 10^{-4}$ з питомою масою магнітних міток в біосорбенті 1–10%, відповідно.

7. Вдосконалена технологія виготовлення магнітоміченого біосорбенту є перспективною для впровадження в промислове очищення металовмісних стічних вод.

СПИСОК ОПБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Горобець С.В. Інтенсифікація сорбційної здатності дріжджів *S. cerevisiae* за допомогою багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко** // Електроніка та зв'язок. – 2009. – Т.1. – №49–50 (2–3). – С.191–195. (Дисертант проводив експерименти по виготовленню магнітомічених дріжджів за допомогою різних методів перемішування і дослідження сорбційної здатності біосорбентів по відношенню до катіонів Cu^{2+} .)

2. **Karpenko Y.V.** Electrophoretic mobility of magnetically labeled yeast cells *S. cerevisiae* / **Y.V. Karpenko**, S.V. Gorobets // J. Functional Materials. – 2012. – Vol.19 – N.3. – P.362–369. Журнал індексується в наукометричних базах *Scopus*, *Chemical Abstract Service*, *DOAJ*, Джерело. (Дисертант проводив експерименти по виготовленню модифікованих клітин дріжджів і вимірювання

електрофоретичної рухливості клітин дріжджів і магнітомічених дріжджів, підбирав методика для обробки результатів, підготував статтю.)

3. Горобець С.В. Застосування магнітомічених клітин *S. cerevisiae* як біосорбенту на очисних спорудах / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко**, О.В. Ковальов, В.В. Олішевський // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – №.3. – С.42–47. Журнал індексується в наукометричних базах EBSCO, Index Copernicus, WorldCat, Google Scholar, ResearchBib тощо. *(Дисертантом виконано підготовку зразків для визначення електрокінетичного потенціалу, експерименти по сорбції катіонів заліза, виконано розрахунки для побудови ізотерм сорбції і співставлення результатів експериментальних досліджень.)*

4. Gorobets S. The development of a magnetically operated biosorbent based on the yeast *Saccharomyces cerevisiae* for removing copper cations Cu^{2+} / S. Gorobets, **Y. Karpenko** // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol.1. – N.6 (85). – P.28–34. (Журнал індексується в наукометричних базах Scopus, EBSCO, DOAJ, index Copernicus, WorldCat, BASE тощо. *(Особистий внесок дисертанта: планування, підготовка і проведення експериментів з біосорбції, підготовка зразків для вимірювання магнітної сприйнятливості, виконання 3D креслеників, обговорення результатів, підготовка статті.)*

5. **Karpenko Y.** Study of modification of magnetically labeled yeasts *Saccharomyces cerevisiae* for copper cations Cu^{2+} removal / **Y. Karpenko** // Technology audit and production reserves. – 2017. – Vol.1. – №3 (33). – P.45–49. (Журнал індексується в наукометричних базах Ulrich's Periodicals Director, DRIVER, BASE, Index Copernicus, ResearchBib, DOAJ, WorldCat, EBSCO, Open Access Articles. *(Особистий внесок дисертанта: постановка задачі, проведення експериментів, аналіз результатів, формування висновків, оформлення статті.)*

6. Горобець С.В. Використання магнітомічених дріжджів *S. cerevisiae* для вилучення іонів міді / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко**, Л.В. Маринченко // Вісник Донецького національного університету – Серія А. Природничі науки. – 2010. – №1. – С.230–236. *(Дисертант безпосередньо проводив експерименти по виготовленню магнітомічених дріжджів і дослідження сорбційної здатності, проводив розрахунки для побудови ізотерм сорбції, підготував статтю.)*

7. Горобець С.В. Визначення оптимальних характеристик магнітоміченого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* / С.В. Горобець, Н.О. Михайленко, **Ю.В. Карпенко** // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4. – №2. – С.219–225. Журнал індексується в наукометричних базах Ulrich's Periodicals Directory, JournalSeek, Chemical Abstracts, EBSCO тощо. *(Дисертантом виконано експерименти і розрахунки для побудови ізотерми сорбції наномігнетиту клітинами дріжджів, брав участь у обговоренні результатів і написанні статті.)*

8. Патент України на корисну модель № 42448 UA, МПК (2006.01) C02F 1/42. Спосіб отримання магнітного біосорбенту / Горобець С.В., Двойненко О.К., **Карпенко Ю.В.**; Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". № u200815002; Заявл. 25.12.2008; Опубл. 10.07.2009. Бюл. №136 2009. *(Дисертантом виконано патентний пошук, експериментальні дослідження, підготовлено відповідну частину тексту заявки на корисну модель.)*

9. Горобець С.В. Интенсификация сорбционной способности дрожжей *S. cerevisiae* с помощью многовихревого МГДП / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко** // Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Біотехнологія. Наука. Освіта. Практика» (11-13 листопада 2008 р.) – м. Дніпропетровськ, 2008. – С.74. *(Дисертант безпосередньо проводив експериментальні дослідження сорбційної здатності біосорбентів по відношенню до катіонів Cu^{2+} . Оформляв текст доповіді.)*

10. Gorobets S.V. Mechanism of receipt of the magnetically operated biosorbent by multivortical magnetohydrodynamic mixing / S.V. Gorobets, **Y.V. Karpenko** // Oxide materials for electronic engineering – fabrication, properties and application OMEE-2009: international scientific workshop (22-26 June 2009) – Lviv, Ukraine, 2009. – P.167. *(Дисертант безпосередньо проводив експериментальні дослідження сорбційної здатності біосорбентів по відношенню до катіонів Cu^{2+} . Оформляв текст доповіді.)*

11. Горобець С.В. Порівняння сорбційної здатності живих та висушених дріжджів *S. cerevisiae* для очищення стічних вод при механічному перемішуванні / С.В. Горобець, М.М. Колесник, **Ю.В. Карпенко**, І.В. Дем'яненко // Матеріали V міжнародної наукової конференції студентів та аспірантів «Молодь і поступ біології» (12-15 травня 2009 р.) – м. Львів, 2009. – С.51–52. *(Дисертант безпосередньо проводив експерименти по дослідженню сорбційної здатності сухих біосорбентів по відношенню до катіонів Cu^{2+} . Оформляв текст доповіді.)*

12. Gorobets O.Y. Biosorption of copper(II) by magnetically labeled cells *Saccharomyces cerevisiae* / O.Y. Gorobets, **Y.V. Karpenko** // «International workshop magnetic phenomena in Micro- and Nano-structures» (27-29 may 2010) – Donetsk, 2010. – P.92. *(Дисертант проводив експерименти по дослідженню сорбційної здатності.)*

13. Горобець С.В. Дослідження електрофоретичної рухливості клітин дріжджів *S. cerevisiae* / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко** // Матеріали V регіональної науково-практичної конференції викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів «Біотехнологія XXI століття» (26 квітня 2011р.) – м. Київ, 2011. – С.71. *(Дисертант обирав методуку вимірювання, безпосередньо проводив і виконував обробку експериментальних даних.)*

14. Gorobets S.V. Research of electrophoretic mobility magnetically labeled based on the yeast *S. cerevisiae* biosorbents of copper ions / S.V. Gorobets, **Y.V. Karpenko** // International Conference “Functional Materials” (3–8 october 2011) – Partenit, Crimea, Ukraine, 2011. – P.390. *(Дисертант безпосередньо проводив експерименти з електрофорезу дріжджових клітин і виконував обробку експериментальних даних. Оформляв текст доповіді.)*

15. Горобець С.В. Практичне застосування магнітомічених клітин *S. cerevisiae* в якості біосорбенту / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко**, О.В. Ковальов // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (5 квітня 2012р.) – м. Київ, 2012. – С.145. *(Дисертант виконував експериментальні дослідження сорбції катіонів заліза(II) на модельних розчинах і порівнював з результатами, отриманими на очисних спорудах.)*

16. Горобець С.В. Визначення оптимальних характеристик магнітокерowanego біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* / С.В. Горобець, Н.О. Михайленко, **Ю.В. Карпенко**, О.В.Осадча // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (5 квітня 2012р.) – м. Київ, 2012. – С.146. (Дисертантом визначено сорбційної характеристики біосорбенту по відношенню до катіонів заліза(II).)

17. Горобець С.В. Дослідження сорбції іонів заліза магнітоміченим біосорбентом / С.В. Горобець, Т.З. Нгуен, **Ю.В. Карпенко** // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (5 квітня 2012р.) – м. Київ, 2012. – С.147. (Дисертантом обґрунтовано час настання сорбційної рівноваги в модельних системах, визначено максимальну сорбційну ємність магнітомічених дріжджів по катіонах заліза(II).)

18. **Карпенко Ю.В.** Зміна заряду поверхні магнітомічених клітин дріжджів *S. cerevisiae* у разі збільшення концентрації наномагнетиту / **Ю.В. Карпенко** // Матеріали Всеукраїнської з міжнародною участю конференції молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні» (15–16 травня 2012 р.) – м. Київ, 2012. – С.12. (Дисертант виконав експериментальні дослідження, узагальнив отримані результати і підготував тези доповіді.)

19. Горобець С.В. Взаємозв'язок електрофоретичної рухливості магнітоміченого біосорбенту і його сорбційної ємності / С.В. Горобець, **Ю.В. Карпенко** // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Технології очищення води. Технічні, біологічні та екологічні аспекти» (3-5 грудня 2013 р.) – м. Київ, 2013. – С.69. (Дисертант виконав експериментальні дослідження, узагальнив отримані результати і підготував тези доповіді.)

20. **Карпенко Ю.В.** Моделювання взаємозв'язку максимальної сорбційної ємності по відношенню до катіонів міді і електрокінетичного потенціалу магнітомічених дріжджів / **Ю.В. Карпенко** // Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (21 квітня 2017) – Київ, 2017. – С.99. (Дисертантом проведено регресійний аналіз результатів експериментів і їх математичну обробку)

АНОТАЦІЯ

Карпенко Ю.В. Біотехнологія магнітомічення дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* як біосорбенту катіонів важких металів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено науково-технічним основам біотехнології виготовлення магнітоміченого біосорбенту методом багатовихрового МГД перемішування для очистки стічних вод від катіонів важких металів.

Визначено раціональні параметри процесу магнітомічення методом багатовихрового МГД перемішування суспензії дріжджів і наномагнетиту з урахуванням характеристик біосорбції катіонів Cu^{2+} . Параметри багатовихрового МГД перемішування для виготовлення магнітоміченого

біосорбенту: рН 2,5 і напруженість постійного магнітного поля 240 кА/м, тривалість перемішування – 2 хв. Співвідношення маси нанорозмірного магнетиту до маси *S. cerevisiae* – 1 %. Ступінь вилучення магнітоміченим біосорбентом складає: 94 % катіонів Cu^{2+} при початковій концентрації катіонів 50 мг/дм³ і 90% катіонів Fe^{2+} від початкової концентрації катіонів 1 мг/дм³.

Встановлено, що максимальна сорбційна ємність по відношенню до катіонів Cu^{2+} зменшується від 25,5 мг/г до 21,1 мг/г у разі відповідного збільшення тривалості магнітомічення від 2 хв до 10 хв багатовихрового МГД перемішування *S. cerevisiae* і нанорозмірного Fe_3O_4 .

Вдосконалено технологію магнітомічення дріжджів *S. cerevisiae* шляхом використання багатовихрового МГД перемішування і фракціонування біомаси по магнітній сприйнятливості. Досліджено процес видалення магнітоміченим біосорбентом заліза загального з зразків стічних вод м. Славутич.

Ключові слова: магнітогідродинамічне перемішування, магнітомічений біосорбент, біосорбція, електрокінетичний потенціал, магнітна сприйнятливість

АННОТАЦІЯ

Карпенко Ю.В. Биотехнология магнитомечения дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в качестве биосорбента катионов тяжелых металлов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.00.20 – биотехнология. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена научно-техническим основам биотехнологии изготовления магнитомеченного биосорбента методом багатовихрового МГД перемешивания для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов.

Проведен критический анализ состояния проблемы по данным научной литературы и патентного поиска. Рассмотрены известные биосорбенты катионов тяжелых металлов, модели процесса биосорбции, метод многовихрового МГД перемешивания. Основными проблемами биосорбции тяжелых металлов является создание эффективного биосорбента и обоснование механизма сорбции катионов тяжелых металлов этим биосорбентом.

Определены рациональные параметры процесса магнитомечения методом многовихрового МГД перемешивания суспензии дрожжей и наномангнетита с учетом характеристик биосорбции катионов меди Cu^{2+} .

Параметры процесса изготовления магнитомеченого биосорбента: рН 2.5; напряженность постоянного магнитного поля 240 кА/м; продолжительность перемешивания – 2 мин. Соотношение массы наноразмерного магнетита к массе дрожжей *S. cerevisiae* – 1%.

Степень извлечения магнитомеченным биосорбентом составляет: 94% катионов Cu^{2+} при начальной концентрации катионов меди 50 мг/дм³ и 90% катионов Fe^{2+} от концентрации железа 1 мг/дм³.

Усовершенствована технология магнитомічення дріжджів *S. cerevisiae* путем использования многовихрового МГД перемешивания и

фракционирования биомассы по магнитной восприимчивости. Исследован процесс удаления магнитомеченым биосорбентом железа общего с образцов сточных вод г. Славутич.

Ключевые слова: магнитогидродинамическое перемешивание, магнитомеченный биосорбент, биосорбция, электрокинетический потенциал, магнитная восприимчивость

SUMMARY

Karpenko Yu. V. Biotechnology of attaching of magnetic particles to yeast *Saccharomyces cerevisiae* as a biosorbent of cations of heavy metals. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation to obtain the scientific degree of the candidate of technical sciences in the specialty 03.00.20 – biotechnology. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the scientific and technical bases of the production biotechnology of magnetically labeled biosorbents by the method of multi-vortical magnetohydrodynamic (MHD) mixing for the purification of wastewater from heavy metal cations.

The critical analysis of the state of the problem is carried out according to the data of scientific literature and patent search. The known biosorbents of cations of heavy metals, models of biosorption process, mechanisms of biosorption process, structure and electrokinetic potential of cells, process of attachment of magnetic particles, were considered, in particular studies of method of multi-vortical MHD mixing, and also extration methods of spent biosorbent. The main problems of the process of biosorption of heavy metals are the creation of an effective biosorbent and the substantiation of the mechanism of sorption of heavy metal cations by this biosorbent, as well as the removal of the spent sorbent from the purified liquid. The biosorption of metals such as Cu, Cr, Cd, Pb, Fe, Co and Hg by yeast *S. cerevisiae* has been studied quite widely. It is noted that the maximum sorption capacity depends on the electrokinetic potential and the modification of the cell wall of yeast, pH of the medium, the presence of other components in the sorption system.

The influence of attachment parameters of magnetic particles: pH, strength of magnetic field and the influence of sorption system parameters: concentration of biosorbent, initial concentration of metal cations on the sorption of cations Cu^{2+} by magnetically labeled yeast obtained by multi-vortical MHD mixing are shown.

Electrophoretic mobility of native or thermally processed yeast, magnetically labeled *S. cerevisiae* by multi-vortical MHD mixing or by mechanical mixing was investigated. The distribution of the electrokinetic potential of the biomass of magnetically labeled *S. cerevisiae* by the method of multi-vortical MHD mixing has several peak values, indicating a different amount of attached magnetite and, accordingly, allows fractionation of biomass by magnetic susceptibility.

The rational parameters of the attachment process by the method of multi-vortical MHD mixing of suspensions of yeast and nanosize magnetite considering the characteristics of biosorption of cations Cu^{2+} are determined. Parameters of multi-vortical MHD mixing for the production of the magnetically labeled biosorbent are:

pH 2,5 and the strength of permanent magnetic field 240 kA/m. Parameters of the production of a magnetically labeled biosorbent: the mass ratio of the nanosized magnetite to the yeast *S. cerevisiae* – 1%, the duration of multi-vortical MHD mixing – 2 min. The degree of removal by magnetically labeled biosorbent is: 94% of cations Cu^{2+} at an initial concentration of cations 50 mg/dm^3 and 90% of iron cations Fe^{2+} at an initial concentration of iron 1 mg/dm^3 .

It is proved that the maximum sorption capacity of the magnetically labeled biosorbent is 25.5 mg/g towards cations Cu^{2+} and 250 mg/g towards iron cations in the case of next parameters of attachment of magnetic particles: the mass ratio of magnetic particles to the yeast – 1%, the duration of multi-vortical MHD mixing is 2 min. It is proved that the isotherms of sorption of cations Cu^{2+} by native yeast and by magnetically labeled biosorbent with 1% by weight of magnetite, manufactured by mixing at a pH of 2,5 and at an external magnetic field 240 kA/m with a duration of 2 min, are similar, and their maximum sorption capacities differs within an error.

The characteristics of the process of biosorption by the magnetically labeled biosorbent on the example of cations of Cu^{2+} were determined – the constants of the Langmuir model and the constants of the sorption kinetics, depending on the parameters of the process of magnetically labeling of the biosorbent, were determined. It was established that the maximum sorption capacity towards cations Cu^{2+} decreases from 25,5 mg/g to 21,1 mg/g of absolutely dry substance of sorbent in case of corresponding increase of the attachment duration from 2 to 10 min of multi-vortical MHD mixing of *S. cerevisiae* and nanosize magnetite Fe_3O_4 .

The technology of attachment of magnetite to yeast *S. cerevisiae* has been improved by using multi-vortical MHD mixing and fractionation of biomass by magnetic susceptibility. The process of removing of iron by magnetically labeled biosorbent from the waste water of the city Slavutych is studied.

Key words: magnetohydrodynamic mixing, magnetically labeled biosorbent, biosorption, electrokinetic potential, magnetic susceptibility

Підписано до друку 18.04.18р. Формат 60x90¹/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 409
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
04053, м. Київ, вул. Січових Стрільців, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net