

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 544.723

Қолжазба құқығында

ТАТТИБАЕВА ЖАДРА АШИРХАНОВНА

**Суды сазды тасымалдаушыларда иммобилизацияланған микроағзалар
жасушаларының көмегімен Cr (III) және Cr (VI) иондарынан
сорбциялық тазарту**

6D060600 – Химия

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дәрежесін алу үшін
дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері:
химия ғылымдарының
докторы, профессор
Тәжібаева С.М.

химия ғылымдарының
докторы, профессор
Войцех Куявский,
(Николай Коперник
атындағы университет,
Торунь қ., Польша)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2023

МАЗМҰНЫ

| | |
|---|----|
| НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР | 4 |
| АНЫҚТАМАЛАР | 5 |
| БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР | 6 |
| КІРІСПЕ | 7 |
| 1 ӘДЕБИ ШОЛУ | 12 |
| 1.1 Микроағза жасушаларының беті. Заряд, ζ – потенциал және олардың рН-қа тәуелділігі | 12 |
| 1.2 Металл иондарының жасуша бетімен өзара әрекеттесуі және оның механизмі | 14 |
| 1.3 Ағын суларды микроағза жасушаларының көмегімен ауыр металл иондарынан тазарту | 19 |
| 1.4 Микроағза жасушаларының иммобилизациясы | 23 |
| 1.5 Жасуша мембранасының иондық каналдары мен тасымалдау механизмдері | 25 |
| 1.6 Ауыр металл иондарының жасушаларға уыттылығы және оны бағалау әдістері | 27 |
| 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ | 32 |
| 2.1 Зерттеу нысандары | 32 |
| 2.1.1 Балдыр жасушалары | 32 |
| 2.1.1.1 <i>Spirulina platensis</i> жасушалары | 32 |
| 2.1.1.2 <i>Chlorella vulgaris</i> жасушалары | 32 |
| 2.1.2 Cr (III), Cr (VI) иондарының тұздары | 33 |
| 2.1.3 Табиғи сазды минерал – цеолит | 33 |
| 2.2 Зерттеу әдістері | 34 |
| 2.2.1 Атомды-адсорбциялық спектроскопия | 34 |
| 2.2.2 Рентгенофлюороцентті талдау | 35 |
| 2.2.3 Электрокинетикалық талдау | 35 |
| 2.2.4 Сканерлеуші электрондық микроскопия | 36 |
| 2.2.5 Инфрақызыл сәулелі спектроскопия | 37 |
| 2.2.6 Оптикалық микроскопия | 38 |
| 2.2.7 УК-спектрофотометрлік талдау | 38 |
| 2.2.8 Рентген фазалық талдау | 39 |
| 2.2.9 Жасуша санын санау (биологиялық әдіс) | 40 |
| 2.3 Қышқылдық және термиялық белсендірілген цеолит минералы | 40 |
| 2.4 Металл иондарының жасуша бетіндегі адсорбциясын зерттеу | 42 |
| 2.5 Адсорбция үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтау | 45 |
| 2.6 Десорбция мен сорбенттердің регенерациясы | 46 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3 | НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ | 47 |
| 3.1 | Cr (III), Cr (VI) иондарының <i>Spirulina platensis</i> , <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы | 47 |
| 3.1.1 | Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясын кинетикалық және термодинамикалық талдау | 60 |
| 3.1.2 | <i>Spirulina platensis</i> – Cr (III), <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI – Cr (VI) жүйесінің рентгенфлюоресценттік талдауы | 70 |
| 3.1.3 | <i>Spirulina platensis</i> – Cr (III), <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI – Cr (VI) жүйелерін ИҚ-спектроскопиялық талдау | 74 |
| 3.1.4 | <i>Spirulina platensis</i> – Cr (III), <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI – Cr (VI) жүйелерін оптикалық және сканерлеуші электронды микроскопиялық зерттеу | 78 |
| 3.1.5 | Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетімен өзара әрекеттесу механизмі | 86 |
| 3.1.6 | <i>Spirulina platensis</i> – Cr (III), <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI – Cr (VI) жүйесінің электрокинетикалық қасиеттері | 87 |
| 3.1.7 | Cr (VI) иондарының <i>Chlorella vulgaris</i> ZBSI балдыр жасушаларына токсикалық әсері | 95 |
| 3.2 | Балдыр жасушаларының бөлшектерін Cr (III) иондарымен коагуляциялау | 97 |
| 3.3 | Табиғи минерал бетіне жасушалардың иммобильденуі мен оған бөлшектер өлшемінің әсері | 99 |
| 3.4 | Cr (III), Cr (VI) иондарының сазды биокомпозит бетіндегі адсорбциясын зерттеу | 108 |
| 3.5 | Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетінен десорбциясы мен сорбенттердің регенерациясы | 111 |
| 3.6 | Ауыр металл иондарының <i>Spirulina platensis</i> балдыр жасушалары бетіндегі таңдамалы адсорбциясын зерттеу | 114 |
| 3.7 | Ағын суларды Cr (III), Cr (VI) иондарынан биосорбенттер көмегімен тазалау | 115 |
| | ҚОРЫТЫНДЫ | 118 |
| | ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ | 121 |

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

МемСТ 7.1-2003 – Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.12-93 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа істері жайында стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Қазақ тіліндегі қысқартылған сөздер. Жалпы талаптар және ережелер.

МемСТ 7.32-2001 – Ғылыми–зерттеу жұмыстары жайында есеп беру. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 7.5-88 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа істері жайында стандарттар жүйесі. Ғылыми–техникалық құжаттардағы заттар мен материалдардың қасиеттері туралы сандық мәндерін келтіру. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.563-2009 – Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 8.417-81 – Өлшем бірлікті қамтамасыз етудегі мемлекеттік жүйе. Физикалық шамалардың бірлігі.

МемСТ 4517-87 – Реактивтер. Талдауда қолданатын қосымша реактивтер мен ерітінділерді дайындау.

МемСТ 2922-91 – Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 29252-91 – Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Бюреткалар. Жалпы талаптары.

МемСТ 13646-68 – Дәл өлшеуге арналған шыны сынап термометрлер.

МемСТ 6709-72 – Дистилденген су.

МемСТ 12.1.008-76 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

МемСТ 7. 1-84 – Қолданылған әдебиеттерге сілтеме

АНЫҚТАМАЛАР

| | |
|------------------------------------|---|
| Жасуша | тірі ағзалардың (вирустардан басқа) құрылымының ең қарапайым бөлігі, құрылысы мен тіршілігінің негізі; жеке тіршілік ете алатын қарапайым тірі жүйе |
| Цеолит | сілтілік және сілтілік жер металдарының сулы алюмосиликаттары түріндегі минералдар |
| Термоқышқылды белсендіру | тұрақты жоғары температурада табиғи минералдарды арнайы қышқылдармен өңдеп, құрамын қажетсіз заттардан тазарту |
| Электркинетикалық потенциал | қос электрлік қабаттың сырғу жазықтығының бетіндегі потенциал |
| Коагуляция | бөлшектердің бірігуі нәтижесінде ірі агрегаттар түзу үдерісі |
| Адсорбция | қатты немесе сұйықтықтың беткі қабатымен газ фазасынан немесе сұйық ерітіндіден заттың сіңіру құбылысы |
| Десорбция | адсорбция кезінде сіңірілген заттардың сұйық немесе қатты денеден шығарылуы |
| Регенерация | сорбенттерде сорбцияланған адсорбаттардың десорбцияланып, қайта химиялық жолмен қалпына келуі және осы үрдістердің қайталануы. Яғни сорбенттердің бірнеше рет қайталанып пайдаланылуы |

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

| | |
|--------------------|--|
| ИҚС | инфрақызыл |
| спектроскопия | |
| UV | ультракүлгін |
| спектроскопия | |
| СЭМ | сканерлеуші электронды |
| микроскопия | |
| ОМ | оптикалық микроскопия |
| БЭТ | Брунауэр – Эммет–Теллер әдісі |
| m | сорбент массасы, г |
| V | адсорбат ерітінділерінің көлемі, л |
| A | адсорбциялық сыйымдылығы, мг/г |
| A_m | сорбенттердің максималды адсорбциялық |
| сыйымдылығы, мг/ г | |
| A_t | t уақыттағы адсорбция мөлшері, мг/г |
| A_T | сорбциялық тепе–теңдіктегі адсорбция |
| мөлшері, мг/г | |
| C_1, C_2 | адсорбаттардың бастапқы және тепе–теңдік |
| | концентрациялары, мг/л. |
| K | сорбциялық тепе–теңдік константасы. |
| R | бөліп алу дәрежесі, % |

КІРІСПЕ

Зерттеудің жалпы сипаттамасы. Зерттеу жұмысы өндірістік ағын сулардан хром иондарын бөле алатын балдыр жасушалары мен цеолит негізінде биосорбенттер алуға арналған. Cr (III) және Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетінде адсорбция механизмі анықталып, алынған биосорбенттерді судан хром қосылыстарын бөлу үшін қолдану мүмкіндігі негізделген.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі таңда қоршаған ортаны қорғаудың негізгі міндеттерінің қатарында су мен ауаны хром қосылыстарынан тазарту жолдарын іздеу Қазақстан үшін, әсіресе Батыс өңірлерде өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Себебі, хром өндіру бойынша еліміз Оңтүстік Африка, Үндістан және Қытай сияқты елдердің қатарынан орын алады.

Осындай ағын сулардан металл иондарын бөліп алудың белгілі әдістерінің ішінде сорбция – ең қарапайым, қолжетімді әдіс болып табылады, бірақ мәселе тиімділігі жоғары сорбенттерді таңдау болып табылады. Микроағза жасушалары ауыр металл иондарының арзан сорбенттері болып табылады, алайда оларды адсорбциядан кейін ерітінділерден бөлудің қиындығына байланысты кеңінен қолдану кейбір шектеулерді туындатады. Сондықтан оларды қатты минералды тасымалдаушылар бетінде Cr (III) және Cr (VI) иондарын адсорбциялауға қабілетті микроағза жасушаларын иммобильдеу әдісі қолданылды. Микроағза жасушаларын саз минералдары бөлшектерінің бетіне мықтап бекіту үшін, олардың жасуша бетімен әрекеттесуге қабілетті функционалды топтарының болуы маңызды. Бұл қатты тасымалдаушылардың бетін өзгерту, жасуша-хром иондарының өзара әрекеттесу ерекшелігін анықтау, жасушалардың функционалды қатты бетке жақындығын анықтау бойынша іргелі зерттеулер жүргізуді талап етеді. Шаңқанай кен орнының цеолиттері жасуша тасымалдаушысы ретінде пайдаланылды. Қатты беттің модификаторы ретінде кең таралған өнеркәсіптік катионды полимер – хитозан қолданылды.

Зерттеу жұмысының мақсаты: Суды хром қосылыстарынан тазалау үшін Cr (III) және Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының жағдайларын оңтайландыру.

Міндеттері:

1. Cr (III) және Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясына ортаның рН-ы мен температурасының әсерін анықтау;
2. Cr (III) және Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясын заманауи адсорбция модельдері шеңберінде өңдеу және термодинамика тұрғысынан

сипаттау;

3. Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетінің электрокинетикалық потенциалына әсерін анықтап, негіздеу;

4. Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушаларына токсикалық және коагуляциялық әсерлерін анықтау;

5. Балдыр жасушаларын цеолит бетіне иммобилизациялау арқылы композиттік биосорбенттер алу;

6. Cr (III) және Cr (VI) иондарын *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының бетінен десорбциялау және биосорбенттерді регенерациялау жағдайларын анықтау.

Зерттеу нысандары: *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушалары, цеолит және олардың негізінде алынған биосорбенттер.

Зерттеу пәні: Балдыр жасушалары – Cr (III), Cr (VI) қосылыстарының ерітінділері шекарасында жүретін фазааралық үрдістер.

Зерттеу әдістері: Рентгенфазалық талдау, рентгенфлюоресценттік талдау, атомды-абсорбциялық спектроскопия, ИҚ-спектроскопия, УК-спектрофотометрия, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), оптикалық микроскопия, электркинетикалық талдау (Z-сайзер) және БЭТ әдісі.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушалары бетінде адсорбциясы кешенді түрде қарастырылды. Cr (III) иондарының балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы температура артқан сайын кемитіндігі және бұл үрдіс псевдо-бірінші реттік кинетикалық модельмен, ал Cr (VI) иондарының адсорбциясы температура жоғарылаған сайын артатындығы және оның псевдо-екінші реттік кинетикалық модельмен жүретіндігі анықталады.

2. Термодинамика тұрғысынан Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы кезінде температураның жоғарылауымен ΔG° -дің теріс мәнінің артуы адсорбция процесінің қолайлылығын білдіреді, яғни адсорбент пен адсорбаттың байланысу күші артатындығын көрсетеді. Ал Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBSI жасушаларының бетіндегі адсорбциясында ΔG° мәндерінің оң болуы, балдыр жасушаларының бетінің аниондық топтары мен Cr (VI) аниондары арасындағы электростатикалық тебісу күштерін басу үшін энергия шығыны болып табылады.

3. Cr (III) катиондары да, Cr (VI) аниондары да төмен концентрацияларда ($10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л) *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушалары бетінің терістігін күшейтіп, жоғары концентрацияларда ($10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л) оны төмендететіндігі көрсетілді. Алайда Cr (III) катиондарының әсері төмен концентрацияларда бетке қосымша аниондық топтарының шығатынымен және жоғары

концентрацияларда ҚЭҚ-тың сығылуымен байланысты болса, Cr (VI) аниондарының әсері олардың төмен концентрацияларда беттің теріс зарядын көбейтіп, жоғары концентрацияларда олардың қарсы иондарының беттің теріс зарядын бейтараптауымен негізделеді.

4. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясы оның суспензияларының коагуляциясына аарады. Cr (III) қосылыстарының 10^{-3} моль/л концентрациясы *Spirulina platensis* балдыр жасушаларына ынталандырушы әсер беретіндігі, ал Cr (VI) иондарының бұл жағдайда, керісінше, токсикалық әсері анықталды.

5. Лиофильдігі жоғары *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларын судан бөліп алу үшін оларды цеолит бетіне иммобильдеу ұсынылды. Теріс зарядты тасушы бетіне теріс зарядталған жасушаларды бекіту үшін минерал бөлшектерінің беті катиондық полимер - хитозанмен өңделді.

Алынған деректердің негізділігі мен нақтылығы. Алынған зерттеу нәтижелерінің негізділігі оларды рентгенфазалық талдау, рентгенфлюоресценттік талдау, атомды-абсорбциялық спектроскопия, ИҚ-спектроскопия, УК-спектрофотометрия, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), оптикалық микроскопия, электркинетикалық талдау (Z-сайзер) және БЭТ сияқты заманаум физика-химиялық талдау әдістері арқылы алумен және осы саладағы соңғы әдеби мәліметтерімен салыстырып талқылаумен дәлелденеді. Тәжірибелік зерттеу барысында сертификатталған әдістемелер мен МемСТ қолданылды. Зерттеу барысында қолданылған құрылғылар мен материалдар нормативті құжаттардың талаптарына сай келеді.

Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым Министрлігі қаржыландырған "BR05236419 – Жоғары эффективті кең спектрлі практикалық қолданыс мүмкіндігі бар функционалданған органикалық заттар мен материалдарды құру" ғылыми бағдарлама шеңберінде орындалды (2018-2021 ж.ж.).

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушалары бетінде адсорбциясы бағаланып, нәтижелер Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радушкевич және Темкин модельдері шеңберінде өңделді. Адсорбция негізінен ковалентті емес электростатикалық әрекеттесулермен анықталады, алайда адсорбцияланған иондардың жасуша бетінің функционал топтарымен байланысуында ион алмасу, тотығу-тотықсыздану процестері және донорлық-акцепторлық

- әрекеттесулердің рөлі маңызды;
- Есептелген (ΔG° , ΔH° , ΔS°) термодинамикалық параметрлер бойынша *Chlorella Vulgaris ZBSI* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясы эндотермиялық және өзінен-өзі жүрмейтіндігі, ал *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясы экзотермиялық және өзінен-өзі жүретіндігі адсорбцияланатын иондардың зарядымен және ортаның рН-ымен анықталады;
 - Cr (III) иондарының 10^{-3} моль/л концентрациясы *Spirulina platensis* жасушаларына уыттылық әсерге қарсы тұру қабілетін беретіні, 7 күннен соң жаңа балдыр жасушаларының пайда болуы олардың Cr (III) иондарын қоректік орта ретінде пайдаланатындығын көрсетеді. Ал Cr (VI) иондарының токсикалық әсері жасушаның қорғаныс және гидратталған микроортасын бұзып, жасушаішілік ортаға түсетіндігімен ерекшеленеді;
 - Cr (III) иондарының $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л концентрация аралығында *Spirulina platensis* жасушаларының бетіндегі адсорбциясы олардың суспензияларының коагуляциясына апарады. Алайда, Cr (III) тұзының концентрациясы 10^{-1} моль/л-ге жеткенде коагуляция жасуша бетінің көп зарядты Cr (III) иондарымен қайта зарядталуына байланысты тұрақтануға ауысады;
 - Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетінен десорбциясы 0,1 моль/л HCl және 0,1 моль/л NaOH ерітінділерінде 120 минутта сәйкесінше 78,5 % және 80,3 % жетеді. Цеолит-хитозан-балдыр жасушалары биокөмірді судан Cr (III), Cr (VI) иондарын бөліп алу үшін кемінде 5 рет регенерациядан өткізіп, қайталап қолдануға болады.

Зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы

Жұмыс нәтижелерінің практикалық маңыздылығы жоғары сорбциялық қасиетке ие биосорбенттер мен сазды биокөмірлер синтездеу және олардың адсорбциялық сипаттамаларын анықтау болып табылады. Практикалық қолданылу мүмкіндігі қоршаған ортаны қорғау үшін өндірістің қалдық суларын уыттылығы жоғары хром иондарынан тазалайтын жоғары эффективті биосорбенттер алумен байланысты. Сонымен қатар биосорбенттер мен биокөмірлерді алу және қолданудың экономикалық тиімділігі шикізаттарының арзандығымен және қолжетімділігімен негізделеді.

Диссертация мәліметтері келесі халықаралық конференциялар мен форумдарда баяндалды: 8-ші халықаралық “Bubble and Drop” конференциясы (Sofia, 24-28.06. 2019); «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 2019, 2020); Химия және химиялық технология бойынша Бірімжановтың халықаралық XI съезі

(Алматы, 19-20.11.2021); «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция (Алматы, 03.11.2021); «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика» IV халықаралық ғылыми-техникалық интернет конференциясы (Уфа, 30.03.2022); «Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry» халықаралық конференциясы (Баку, 29-30.09.2022); «Women Chemists – 2023» халықаралық форум (Tashkent, 10-14.02.2023).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша зерттеулердің нәтижесінде бірлесіп 13 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде Scopus базасына кіретін “Heliyon” журналында (Q1, 82%) 1 мақала, “Eastern-European Journal of Enterprise Technologies” журналында (Q3, 29%) 1 мақала, ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігі Жоғарғы білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті тізіміне кіретін «ҚазҰУ хабаршысының» Химия сериясында, «Ғылыми-техникалық «КАХАК» қоғамы жаңалықтары», «Промышленность Казахстана» журналдарында 3 мақала, сондай-ақ халықаралық және республикалық ғылыми конференциялар мен форумдарда 8 баяндаманың материалдары мен тезистері.

Автордың жеке үлесі зерттеу тақырыбы саласындағы ғаламдық әдебиеттермен жұмыс жасап, зерттеудің тәжірибелік бөлігін орындау мен алынған нәтижелерді талдауда, жалпылауда және жариялауда. Scopus базасына енетін журналдарда шыққан 2 мақалаларда бірінші және жауапты автор болған.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен: әдеби шолудан, тәжірибелік бөлімнен, алынған нәтижелерді талқылаудан, қорытындылардан, қолданылған әдебиет тізімінен және қосымшалардан тұрады. Диссертацияның жалпы көлемі 140 бет, 248 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 60 сурет және 16 кесте берілген.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Жасуша беті. Заряд, ζ -потенциал және оның орта рН-на тәуелділігі

Жасушалардың беттік қасиеттеріне, нақты функционалды топтардан басқа, беттік гидрофобтылық/гидрофильділік, беттік энергия мен беттік заряд сияқты сипаттамалары жатады. Беттік заряд – жасуша мембранасының құрамымен байланысты физика-химиялық қасиет, ол микроағза жасушасының иондармен, бөлшектермен және беттермен әрекеттесуінде маңызды рөл атқарады [1-3]. Алайда, қоршаған ортаның зарядының ұлғаюы, яғни иондық күштің артуы жасуша бетімен әрекеттесуді азайтады [4]. Әдетте жасуша бетінің физика-химиялық және биофизикалық қасиеттерін білу жасушалардың тұтастай алғанда зақымдайтын факторларға реакциясын айқын көрсетуге мүмкіндік береді.

Жасушалардың беттік заряды олардың суспензияларының тұрақтылығына ықпал етеді, бұл өз кезегінде ортаның иондық құрамына байланысты. Дисперсиялық ортада жасуша бетінің түзуші иондарының потенциалымен бірдей белгісі бар зарядтардың болуы олардың жақындауына және агглютинацияға жол бермейді.

Микроағза жасуша қабырғаларының көпшілігі физиологиялық рН кезінде теріс зарядталған бетке ие екендігі белгілі [5]. Бұл металл иондарының адсорбциясына қатысатын теріс зарядталған топтар спирт, амин, карбоксил, эфир, гидроксил, сульфгидрил, фосфат, сульфат, тиоэфир және тиол екендігімен түсіндіріледі. Сондықтан жасушалар мен оң зарядталған металл иондары арасында берік өзара әрекеттесулер болады деп күтіледі, ал теріс зарядталған кезде серпімді өзара әрекеттесулер орын алуы керек. Бұл әрекетті келесі жұмыста [6] субстраттың минералды құрамы беттер теріс зарядталған кезде бактериялық адгезияны анықтағанын, яғни бактериялық адгезия үшін қолайсыз екенін айтты. [7] жұмыста электростатикалық өзара әрекеттесу бактериалды адгезия үшін ең маңызды фактор болып табылады, ол оң зарядталған беттерде тартылыс күші ретінде әрекет етеді. Сонымен қатар, [8] жұмыста иондық күш бактериялардың адгезиясына әсер етіп, беттік электростатикалық зарядтың адгезияда маңызды рөл атқаратынын көрсетті.

Зертханалық жағдайда жасушалардың барлық қасиеттерін сандық және сапалық өлшеу, микроағзаның табиғи тіршілік ету ортасына қажетті мәліметтерді ұсынатын әдістерді қажет етеді. Микроағза жасушалары беттерінің физика-химиялық табиғатын сипаттау үшін жиі қолданылатын әдістерге сұйық тамшылардың жанау бұрышын өлшеу, микроағзалардың көмірсутекке адгезиясы, инфрақызыл спектроскопия, рентгенофлюоресценттік спектроскопия, электрофоретикалық потенциал,

оптикалық және электронды микроскопия, хроматографиялық шайырларда ұстау, т.б. жатады.

Жасуша бетінің жай-күйі туралы толық ақпаратты электркинетикалық потенциалын анықтау арқылы алуға болады. Электркинетикалық потенциал (ζ -потенциал) – дисперсиялық орта мен дисперсті бөлшекке қосылған сұйықтықтың қозғалмайтын қабаты арасындағы потенциалдар айырмасы [9], ол беттік зарядты көрсетеді. Алайда, мұндай иондалатын топтардың болуы, егер дзета потенциалының өлшемдері бірдей жүйелік молекулалық спектроскопиялық мәліметтермен біріктірілсе ғана расталуы мүмкін. Оның мәні жасушалардың грам-оң және грам-теріс болуына тікелей байланысты. Грам-оң пептидогликандар қабаты – құрамында аланин, глутамин қышқылы, мезо-диаминопимелин қышқылы, глицерин полимері және тейхой қышқылы, ал грам-теріс липополисахаридтер қабаты – ферменттер, гликопротеиндер бар, липопротеидтер және фосфолипидтер, яғни металдармен байланысу үдерісінде белсенді сайттарды жасайтын қосылыстардан тұрады. Көптеген микроағза жасушалары металл катиондарымен байланысуға мүмкіндік беретін аниондық құрылымдардың болуына байланысты теріс зарядқа ие. Металдардың сорбциясына қатысатын теріс зарядталған топтар – спирт, амин, карбоксил, эфир, гидроксил, сульфгидрил, фосфорил, сульфонат, тиоэфир және тиол топтары [10].

Беттік заряд жасушалар үшін маңызды параметр болғандықтан, дерлік көптеген ғылыми жұмыстарда зерттелген. Мысалы, [11] *Ulva linza* жасыл балдырлардың жылжымалы спораларының ζ – потенциалы $-19,3 \pm 1,1$ мВ екендігі анықталды. Эксперименттік нәтижелер беттік зарядтың әсерін электростатикалық өзара әрекеттесу арқылы оқшаулауға болатындығын көрсетті. *Ulva* спораларының теріс зарядталған беттерге ынтықтығы төмен бейімділікке ие екендігі көрсетілді және олар иммобильденген кезде, орналасқан споралардың адгезиялық беріктігі бейтарап немесе оң зарядталған беттерге қарағанда төмен болды. Бұл бақылауларды электростатикалық өзара әрекеттесулер негізінде түсіндіруге болады.

Біржасушалы балдырлар теріс зарядты болып келеді [12]. Жоғарыда айтқандай, жасушалардың электркинетикалық потенциалына гидрофобтығы сияқты, ерітіндінің иондық күші мен өсу ортасының рН әсері жоғары, яғни сілтілік ортада жасуша қабырғасындағы қышқылдық топтар диссоциациясы артады және соған байланысты электркинетикалық потенциалы артады. Ал қышқылдық орта кезінде H^+ иондарының әсерінен жасуша бетінің заряды бейтараптанып, ол ζ -потенциалдың төмендеуіне алып келеді. Табиғи жағдайда *M. smegmatis* және *M. tuberculosis* жасушалары қышқылды су мен топырақта кездеседі, сондықтан олардың өміршеңдігі ортаның рН-ына тәуелді [13].

[14] жұмыста ағынды судағы бір жасушалы жасыл балдыр *Selenastrum capricornutum* үшін орта рН-ы 8,0 жағдайда ζ – потенциалы -20 мВ, ал [15] жұмыста *Chlorella* үшін сәйкесінше орта рН-ы 7,0 кезде -27 мВ және -30 мВ

аралығында болды. Жасыл балдырдың бірі *Dunaliella parva* орта рН-ы 7,6 кезде ζ –потенциалы -30 мВ тең екендігі анықталды [16]. Кейбір *Pseudomonas sp.* бактерия жасушалары теңіз суының рН 7.0 кезінде -2,6 мВ төмен зарядты [17], ал керісінше *Staphylococcus sp.* мен *Actinomyces sp.* бактерия жасушалары орта рН 6,2 жағдайында -50,8 және -95,44 мВ жоғары зарядты көрсетті [18]. Сондықтан жасушалардың дзета потенциалына тек орта рН-ы ғана емес, олардың құрамы да әсер ететіндігін байқауға болады.

Сонымен қатар, сәулелелердің әсерінен жасушалар өліп, бірқатар өзгерістер байқалуы мүмкін. Мысалы 1-сағаттық сәулеленуден соң *M. smegmatis* тірі және өлі жасушалардың ζ -потенциалдары $-42,5 \pm 2,9$ және $-49,6 \pm 3,9$ мВ анықталды [19]. Бұл жоғары нәтижелер екі жағдайда да дисперсті ерітіндінің иондық күші мен жасушаның беттік зарядының арасындағы тұрақтылықты көрсетеді. Бірақ өлі *M. smegmatis* жасушалары тірі жасушалармен салыстырғанда жоғары зарядты болды. Бұл байқалған айырмашалық олардың метоболитикалық белсенділіктерімен түсіндірілді. Яғни тірі жасушаларда функциональдық транспорттық жүйелер (протондық насостар, ферменттер, иондық алмасу және т.б.) болатындығымен ерекшеленді [20]. Жасуша бетінің электрлік қасиеттері оған қоршаған орта компоненттерінің, атап айтқанда ауыр металдардың жағымсыз әсерінің көрсеткіші бола алады.

Сондықтан, зарядты микроағза жасушаларының беттік қасиеттерінің көрсеткіші ретінде қарастыруға болады, себебі оларды тәжірибе тұрғысында анықтау жеңіл әрі қолжетімді. Бұл шамаларды білу тасымалдаушы бетінде жасушалардың бекітілуін, жасушаның физиологиялық жағдайын бағалауын және оларды биокатализатор ретінде қолдануда орасан көмегін береді.

1.2 Металл иондарының жасуша бетімен өзара әрекеттесуі және оның механизмі

Биосорбция дәстүрлі әдістерге перспективті балама болды. Әр түрлі физикалық биосорбцияға қатысатын химиялық механизмдерге микротұндыру, хелаттау, иондық алмасу, физикалық адсорбция және комплексті қалыптастыру жатады.

Микроағзаларда ауыр металл иондарының жиналуы, әдетте екі фазада болады [21, 22]. Бірінші фаза – жасуша бетінде пайда болады және жасуша метаболизміне толығымен тәуелсіз жылдам белсенді емес биосорбциядан тұрады. Екінші фаза балдыр жасушаларының цитоплазмасына ауыр металл иондарының белсенді сорбциясынан тұрады. Бұл фаза жасушалық метаболизмге байланысты және жасушаішілік ионды сіңіру деп аталады [23]. Жасушаішілік ионды сіңіру ауыр металл иондарының биосорбциясы мен детоксикациясына үлкен үлес қосады [24, 25]. Ауыр металл иондарының биосорбция қабілеті балдыр жасушаларының бетінде гидроксил, фосфорил, карбоксил, сульфурил, амин, имидазол, сульфат, фосфат, көмірсулар және т.б. сияқты әр түрлі байланыстырушы топтардың болуымен түсіндіріледі

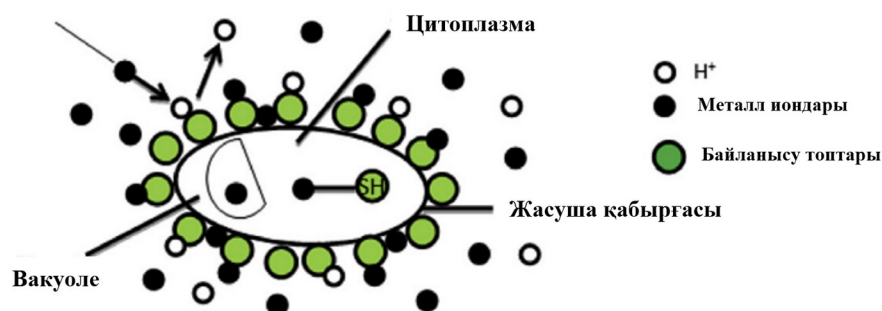
[26]. Балдыр жасушаларында ауыр металл иондарын сіңіруге арналған белсенді орталықтардың болуын ИҚ спектроскопиясы арқылы тексеруге болады [27]. Балдыр жасушалары бетінің белгілі бір ионға сорбциялық қабілеті, балдыр жасушаларындағы функционалдық топтардың саны, сорбцияланатын металл ионының координациялық саны, металл иондары үшін байланыстыру топтарының болуы, функционалдық топпен металл ионының комплекс түзілу константалары, аймақтардың химиялық күйі сияқты факторларға байланысты. Әдетте байланыстырушы топтардың болуы жасуша бетіндегі жалпы зарядты теріс етеді, бұл жасуша бетіндегі карбоксил мен фосфат топтарының депротонациясымен байланысты [28]. Әдетте, дисперсті жасушалармен жұмыс істеу кезінде мұндай металл иондарының адсорбциясы тез және қайтымды болып келеді. Сонымен қатар, физикалық және химиялық механизмдер, біркелкі байланыстыру, тұнба түзу, тотығу-тотықсыздану, кристалдану немесе интерфейсстің диффузиясын атап көрсетті.

Адсорбцияға жасуша бетінің функционал топтарының әсері

Жасуша бетіндегі ауыр металл иондарының адсорбциясы алғашында электростатикалық өзара әрекеттесу – полисахарид, хитин және целлюлозаның туындылары сияқты белсенді компоненттермен байланысу арқылы жүзеге асады. Жасуша қабырғаларының ішінде немесе сыртында орналасқан кейбір гетерогенді қосылыстар ауыр металл иондарын тиімді жинақтап, бұл микроағза жасушаларының өмір сүруін одан әрі арттырып, экологиялық күйзеліс жағдайларынан шығуына көмектеседі. Ауыр металл иондарының полисахарид бетіндегі адсорбциясы энергияға тәуелді емес және метаболикалық емес, ауыр металл катиондарының полисахаридтердің теріс зарядталған функционалдық топтарымен, мысалы карбоксильді, аминды, гидроксильді, фосфатты, сульфатты және тиол топтарымен физикалық және химиялық байланыстар түзуінен туындайды [29].

Байланыстыру орындарының схемалық бейнесі балдырлардың жасуша қабырғасымен сипатталады және биоаккумуляцияның бірінші кезеңі ретінде әрекет етеді. $-OH$, $-SH$, $-COOH$, $-PO_4^{3-}$, NO_3^- , $R-NH_2^-$, RS^- және RO^- сияқты әртүрлі байланыстыру топтары металл иондарының адсорбциясына ықпал етеді (1-сурет).

Бұл байланыстырушы топтар жасуша бетінде, цитоплазмада және әсіресе вакуольдерде болады. Егер металл иондарының биоремедиация механизмі балдырлардың жасушалары арқылы иондарды сіңіру болса, онда цитозолдық ақуыздар металл иондарының жасушаларға тасымалдануына делдал болады [25]. Сондықтан вакуольдерді металл иондарын жинайтын органоид ретінде қарастыруға болады.



1-сурет. Балдыр жасушалары бетіндегі ауыр металл иондарының сорбциялану схемасы [30]

1-кестеде әртүрлі металл иондары мен жасуша лигандтары арасындағы жақындықтың қысқаша сипаттамасы берілген, мұнда R – көмірсутек радикалдары, ал металдар A, B және шекаралық металл иондары кластарына жіктелген. A класы I топтағы лигандтармен олардың оттегі атомдары арқылы байланыс орнатуға бейім. B класына жататын металл катиондары II және III топтардың лигандтарымен қосылуға бейім, ал шекаралық металл иондары I, II және III топтардың әртүрлі атомдарымен байланысуы мүмкін [31].

1-кесте. Биологиялық жүйелердегі функционалдық топтар және металдардың үш түрі [32]

| Лигандтардың класы | Лигандтар | Металл кластары |
|-----------------------------|--|---|
| I. A класы | F^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $ROSO_3^-$, NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROH , $RCOO^-$, $C=O$, ROR | Li, Be, Na, K, Mg, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, Лантаноидтар, Актиноидтар |
| II: Басқа маңызды лигандтар | Cl^- , Br^- , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $=N^-$, $-CO-N-R$, O_2 , O_2^- , O_2^{2-} | Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As |
| III: B класы | H^- , I^- , R^- , CN^- , CO , S^{2-} , RS^- , R_2S , R_3As | Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi |

Металл-лиганд кешенінің түзілуі жақсы болғанымен, әртүрлі топтар мен кластар бойынша жіктеледі, бірақ химия тұрғысынан металл иондары мен жасуша бетіндегі әртүрлі лигандтар арасындағы комплекс түзілу константаларын қосу тиімдірек болар еді. Бұл зерттеушілерге металл иондарының биосорбциясы мен интерференциялық иондардың әсері туралы шешім қабылдауға мүмкіндік береді. 2-кестеде көрсетілген функционалды

топтардың рK_a-ға сәйкес, карбоксил, сульфонат, фосфат және фосфодиэфир топтары сорбция қабілетіне үлкен үлес қосады. Осы функционалды топтардың әрқайсысының салыстырмалы көптігіне байланысты әртүрлі балдырлардың штамдары, олардың әрқайсысы металл ионына әртүрлі биосорбциялық қабілет көрсетеді. Балдырлардың жасуша қабырғалары ауыр металл иондарының биосорбциясына қарсы бірінші кедергі болып табылады. Балдырлардың жасуша қабырғаларында болатын полисахаридтер мен ақуыздарда металды байланыстыратын орындар көп [33].

2-кесте. Металл иондарының адсорбциясына қатысатын маңызды функционалды топтар [31]

| Байланысатын топтар | Құрылымдық формуласы | pK _a | Лиганд атомы |
|---------------------|-----------------------------|-----------------|--------------|
| Гидроксил | -OH | 9,5-13 | O |
| Карбонил (кетон) | C=O< | - | O |
| Карбоксил | -C=O-OH | 1,7-4,7 | O |
| Сульфгидрил (тиол) | -SH | 8,3-10,8 | S |
| Сульфонат | O-S=O | 1,3 | O |
| Тиоэтил | S< | - | S |
| Амин | -NH ₂ | 8-11 | N |
| Екіншілік амин | >NH | 13 | N |
| Амид | -C=ONH ₂ | - | N |
| Имин | =NH | 11,6-12,6 | N |
| Имидазол | -C-N-H>CH ₂ -C-N | 6,0 | N |
| Фосфонат | OH-P=O-OH | 0,9-2,1 | O |
| Фосфодиэфир | >P=O-OH | 6,1-6,8 | O |
| | | 1,5 | O |

Балдырлардың әртүрлі штамдарындағы жасуша қабырғаларының әртүрлі таралуы мен құрамына байланысты балдырлардың түрлі штамдарымен металл иондарының биосорбциялану қабілеті әртүрлі болады. Мысалы, [34] жұмыста қоңыр балдырларды балдырлардың әртүрлі штамдарын және биомассаның металл иондарына жақындығын салыстыру негізінде ауыр металл иондарының биосорбенттері ретінде өте жақсы биосорбент ретінде ұсынды. Әсіресе, жасуша қабырғасында альгинат бар қоңыр балдырлар қорғасын иондарын өте жоғары дәрежеде сорбциялайтындығы көрсетілді [35]. Альгинатты полимерлер қоңыр балдырлардағы ауыр металл иондарының сорбциясының негізгі құралы

болып табылады және олардың биосорбция қабілеті осы полимерде байланыстыру орындарының болуымен тікелей байланысты [34, 36].

Сонымен қатар, функционалдық топтармен қосылыстар түзу, яғни түзілген заттың ерігіштігін ескеруді талап етеді. Гидроксильді, сульфогидрильді қосылыстар да ауыр металл иондарымен жақсы байланысады. Атап айтқанда, Hg (II), Cu (II) және Cd (II) иондарының гидроксил топтарымен қосылыстарының ерігіштік константасы K_s^p $3,6 \times 10^{-26}$, $2,2 \times 10^{-20}$ және $5,3 \times 10^{-15}$ [37], ал сәйкесінше сульфогидрильді топтармен $1,6 \times 10^{-52}$, $6,3 \times 10^{-36}$, $1,4 \times 10^{-29}$ тең [38]. Мұндай сандық мәліметтер ерігіштігі төмен функционалды топтардың микроағза жасушаларында алатын орны маңызды екенін көрсетеді.

Адсорбцияның тотығу-тотықсыздану арқылы жүруі

Қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануын микроағзалар көмегімен жоюда тотығу-тотықсыздану процесі маңызды рөл атқарады. Көптеген микроағзалар (Fe (III) және т.б.) немесе металлоидтардың көмегімен каталитикалық реакцияларға қатысады. *Bacillus amyloliquefaciens* жасушаларына аэробты жағдайда Cr (VI) иондарының әсерін төмендету үшін глюкозаны қолдана алды [39]. Сонымен қатар, микробтық консорциум Cr (VI) тотықсызданғанға дейін фенолдың тотығуын біріктіре алды [40]. Детоксикация процесінде ферментативті трансформация арқылы Hg ауыр металы да жақсы зерттелген. Hg (II) редуктазамен, мысалы, Hg⁰ аз уытты және ұшпа түрлеріне дейін қалпына келтірілуі мүмкін [41]. Мысалы, *Pseudomonas putida FB1* және *Pseudomonas sp. B50A* Hg²⁺-ты Hg⁰-ге дейін merA редуктазасымен тотықтыра алды [42]. Осындай merA сияқты биомаркерлер сынапқа төзімділікті арттыруға немесе сынаптың улылығын бәсеңдетуге көмектесетіндігі көрсетілді. Күшәнмен ластануды жою үшін оның микробтық өзгерістері қолданылатындығы айтылды. Басқа металл иондарынан айырмашылығы, мышьяқтың бейорганикалық формасы оның метилденген туындыларына қарағанда улы. Кейбір микроағзалар мышьяк қосылыстарын метилдеп, оның уыттылығын төмендетуі мүмкін. Мысалы, As (III) As (V) - ке дейін тотығып, оның уыттылығын әлсіретуі мүмкін. As (III) химиялық тотығуы көптеген қоршаған орта жағдайларында өте баяу жүреді, бірақ микроағзалар бұл процесті тездетуі мүмкін. Яғни, As (III) абиотикалық процестерге қарағанда *Thermus sp.* көмегімен тезірек тотығуы мүмкін [43]. Сонымен қатар, As (V) ерімейтін сульфидтерді As (III) - ке қарағанда оңай түзетіндіктен, H₂S-ге ұшырайды. Сондықтан As (III) иондарын микроағзалармен тотықтыру оларды ағынды сулардан тазалаудың пайдалы әдісі болып табылады.

Балдыр жасушаларын құрайтын полисахаридтер металл иондарын байланыстыратын ықтималды арнайы орталықтар болып табылады. Жасушадағы полисахаридтер балдырлардың қабырғаларында амин және карбоксил топтары азот пен оттегі фрагменттері түрінде пайда болуы мүмкін,

олар металдар иондарымен координациялық байланыс түзе алады. Балдырлардың түріне қарай, байланыстыратын сайттар саны жасуша қабырғасының химиялық құрамына байланысты. Мысалы, жасыл балдырларда ақуыздар – жасуша қабырғасының 10 – 70% құраса, қызыл балдырларда 37 – 50% және қоңыр балдырларда 40% құрайды. Металл иондары сондай-ақ, протонсыз оттегі, сульфат және карбоксил топтарымен электростатикалық байланысқа түсуі болуы мүмкін.

1.3 Ағын суларды микроағза жасушаларының көмегімен ауыр металл иондарынан тазарту

Қазіргі таңда микроағза жасушаларының эволюциялық дамуы жалғасуда. Қоршаған ортадағы әртүрлі ластаушы заттардың көбеюі микроағзалармен өңдеуге қойылатын талаптарды арттырады. Шамасы, бұл ауыр, улы металдарға және басқа заттарға қатысты жасуша мембранасының жоғары сорбциялық белсенділігін тудырады. Микроағза жасушалары ауыр металдардың потенциалды сіңіргіштері, ал ауыр металдар жасушалардың қоректену ортасы болып табылады. Микроағза жасушаларының қабырғасы негізінен металды байланыстыруға жауап береді [44].

Микроағза жасушалары көмегімен ауыр металдарды жинақтау басқа физика-химиялық технологиялармен салыстырғанда арзан және тиімді әдіс болып табылады. Микроағза жасушалары улы заттардың мөлшері көп және аз агрессивті ортада өмір сүретін микроағзаларға қарағанда оларды көп мөлшерде сіңіре алатын жағдайларға бейімделе алады. Мұндай микроағзаларды селекциялау және пайдалану ағынды суларды ластанудан тазартудың тиімділігін арттырады. Микроағзаның жасушалық құрылымы ауыр металл иондарын ұстап, кейіннен сорбциялай алады, осылай жасуша қабырғасында байланыстыратын орталықтар түзеді. Бұл процесс биосорбция немесе пассивті сіңіру деп аталады және ол метаболикалық циклге тәуелді емес.

Сорбцияланған металдың мөлшері кинетикалық ұяшықтың бетіндегі металдың тепе-теңдігі мен құрамына байланысты. Механизм электростатикалық өзара әрекеттесуді, иондық алмасуды, тұндыруды, тотығу-тотықсыздану процесін және кешенді қосылыстар түзумен түсіндіріледі. Процесс тез жүреді және бірнеше уақыт ішінде тепе-теңдікке қол жеткізе алады. Биосорбция – тірі жасушалар мен тіндердің фрагменттерімен немесе өлі биомасса мен жасуша қабырғасында және басқа сыртқы қабаттарда беттік комплекстеу арқылы пассивті сіңіру ретінде жүзеге асады [45]. Тағы бір әдіс – ауыр металл иондары жасуша мембранасынан өтетін процесс, ол жасушаның цитоплазмасы арқылы метаболикалық цикл бойынша жүзеге асады, мұны биоаккумуляция немесе белсенді сіңіру деп атайды.

Бәсекелестік катиондар арасында да болады және ол қызығушылық тудыратын металдың биосорбциясын төмендетуі мүмкін. Селективтіліктің

мәні $Al^{3+}, Ag^+ > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}, Co^{2+} > Cr^{3+}$ қатары *Chlorella* және $Cu^{2+} > Sr^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ қатары *Vaucheria sp.* жасушалары үшін алынды [46]. Кейбір жағдайларда катиондар теріс зарядталған аниондардың байланыстырылуын күшейту арқылы анион қосылыстарының биосорбциясын жоғарылатуы мүмкін. Сонымен қатар, жасушалар да сорбция процестерінде селективтілікті көрсетеді, ол микроағза жасушаларының түрі мен жасуша қабырғасында болатын функционалды топтарға байланысты. Мысалы, бактерия, саңырауқұлақ, ашытқы және балдыр жасушалары сияқты биологиялық тектес кейбір табиғи материалдарды атауға болады және солардың негізіндегі биоматериалдардың әртүрлі топтары зерттелді.

Бактериялар – жер бетіндегі ең көп таралған микроағзалар, олар қоршаған орта жағдайларының кең ауқымында өмір сүре алады. Шағын өлшемдігі, жылдам өсу қарқыны және өсірудің қарапайымдылығы бойынша өзге жасушалардан ерекшеленеді. *Escherichia, Pseudomonas, Bacillus* және *Micrococcus* бактериялары қоршаған ортаны ауыр, улы, зиянды металл иондарынан тазарту үшін кеңінен қолданылады. Ауыр металл иондары жасушаның полисахаридті шырышты қабатына карбоксил, амин, фосфат және сульфат топтары сияқты функционалды топтар арқылы адсорбциялануы мүмкін. Әдетте бактериялардың ауыр металл иондарын сіңіру қабілеті 1 мг/г-ден 500 мг/г-ға дейін өзгереді. Атап айтқанда, *Pseudomonas aeruginosa* бактерия жасушалары бетіндегі ауыр металдардың адсорбция сыйымдылығы мына ретпен өседі: $Ni^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+} < Cr^{3+}$ және бөліну дәрежесі 97-100% құрады [47]. Оған дәлел [48] жұмыста *P. aeruginosa* бетіндегі сынаптың сорбциясы – 180 мг/г, ал уранның сорбциясы – 100 мг/г тең болатындығы көрсетілді. *Pseudomonas sp. I3, Bacillus sp. PZ-1* ағынды сулардан Pb (II) иондарын, ал *Arthrobacter viscosus* Cr (VI) иондарын адсорбциялауда тиімділігі жоғары болды [49-51]. *Rhodobacter capsulatus* бактериясы бетіндегі Zn (II) иондарының сіңірілуінің ең жоғары мәні 164 мг/г екендігі анықталды [52].

Саңырауқұлақтар – ауыр металдардың жоғары концентрациясында өмір сүру және оларды сіңірудің жоғары қабілетіне ие. *Aspergillus niger* саңырауқұлақ жасушалары Pb (II) иондарын жою үшін қолайлы биосорбент ретінде қолданылды [53]. Ал шахталық дренажды Cr (VI) иондарынан тазартуда *Aspergillus fumigatus* саңырауқұлақтары пайдаланылып, оңтайландырылған жағдайда Фрейндлих изотермасы бойынша максималды сіңіру 48,2 мг/г тең болды [54]. Биомассаның қышқыл беті *Termitomyces clupeatu* карбоксил, имидазол, фосфат, сульфогидрил және гидроксильді функционалды топтарының көмегімен Cr (VI) иондарын адсорбциялады [55]. Саңырауқұлақтардың бір артықшылығы – жіп тәрізді құрылымды болғандықтан биомассаны сүзу арқылы оңай бөлуге болады, ашытқылармен салыстырғанда, жіп тәрізді саңырауқұлақтар қоректік заттардың өзгеруіне, аэрация, рН, температураға сезімталдығы төмен және биомассаның құрамында нуклеин мөлшері аз.

Ашытқы жасушаларын өсіру оңай, оларды генетикалық және морфологиялық тұрғыдан басқаруға болады, олар биомассаның жоғары өнімділігін бере алады және әртүрлі ірі өнеркәсіптік процестерде кеңінен қолданылады. *Saccharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларының модификацияланбаған биомассасы ағынды сулардан Cu (II) иондарын жою үшін зерттелді [56]. Ал Cd (II) иондарынан тазартуда *Trichoderma* ашытқы жасушалар қолданылды, бұл Ленгмюр мен Фрейндлих изотерма моделіне жақсы сәйкес келді [57]. *Saccharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларының Cu (II), Zn (II) және Cd (II) иондарын жоюда сорбциялық қабілетін натрий хлоридінің көмегімен көтеруге болады [58].

Дегенмен, балдырлар – автотрофты, сондықтан аз мөлшерде қоректік заттарды қажет етеді, басқа микроағзаларға қарағанда жанасу бетінің, байланыстырушы шырышты қабат көлемінің едәуір үлкендігі және оларды фотосинтездеу қабілетіне байланысты өсіру оңай, арзан, әрі олардың көпшілігі патогенді емес ағзалар болып саналады. Мысалы, [59, 60] жұмыста *Fucus vesiculosus* және *Cladophora fascicularis* балдыр жасушалары ағынды сулардан Pb (II) иондарын жоғары тиімділікпен адсорбциялап, нәтижелер Ленгмюр мен Фрейндлих теңдеулерімен сипатталған. Бос және иммобилизацияланған *Sargassum* теңіз балдырлары Cu (II) иондарын су ерітінділерінен бөлуде жоғары тиімділік көрсетті [61]. Макробалдырлар *Saccharina japonica* және *Sargassum fusiforme* су ерітіндісінен Cu (II), Cd (II) және Zn (II) иондарын бөліп шығару қабілеті жақсы зерттелген [62]. Жасыл микробалдырлар *Desmodesmus sp.* биоремедиация үшін ағынды сулардан Cu (II) және Ni (II) жоюда жоғары өнімділікті көрсетті [63]. [64] жұмыста теңіз микро- және макро-балдырлары металдарды сіңіруге арналған биосорбенттер ретінде (K, Mg, Ca, Fe, Sr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn, As, Cd, Mo, Pb, Se және Al) қолданылған. Олар келесі микробалдырлардың ерекше қолданылуын атап өтті: *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella salina*, *Chlorella sorokiniana*, *C. common*, *Chlorella miniata*, *Chlorococcum spp.*, *Cyclotella cryptica*, *Lyngbya taylorii*, *Phaeodactylum tricorutum*, *Porphyridium purpureum*, *Scenedesmus abundans*, *Scenedesmus quadricauda*, *Scenedesmus subspicatus*, *Spirogyra spp.*, *Spirulina platensis*, *Stichococcus bacillaris* және *Stigeoclonium tenue*.

Ортаның рН көрсеткіші – ерітінділерден улы металдарды шығарудағы маңызды айнымалылардың бірі, өйткені ол металл иондарының күйіне де, сорбенттердің иондалуына да әсер етеді. *Saccharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларының бетіндегі металл иондары адсорбциясының эксперименттік нәтижелері рН 5,0 – 6,0 мәндерінде жылдам процесс екенін көрсетеді, ал металл иондарының жинақталу реті келесідей: Pb (II) > Zn (II) > Cr (III) > Co (II) > Cd (II) > Cu (II) [65]. Көптеген авторлар биосорбция процесі Фрейндлих пен Ленгмюр адсорбциясының изотермаларына бағынатынын айтады [10, 12, 14, 15]. *B. bassiana* саңырауқұлағы 6,0 – 8,0 ортаның рН диапазонында бірнеше металдардың Zn (II), Cu (II), Cd (II), Cr (VI) and Ni (II) қоспасынан орташа 84,5% алуды көрсетті [66].

Адсорбция мәні, ортаның қышқылдығы мен адсорбцияланатын ионның сол ортада қандай күйде болатынына байланысты. *Cladophora fascicularis* балдыр жасушалары бетіндегі Pb (II) иондарының максималды адсорбция мәні рН 5,0 кезінде 198,5 мг/г құрайды, ал оның биосорбция кинетикасы псевдо-екінші ретті модельге сәйкес келеді [60]. *Cystoseira crinitophylla* балдыр жасушалары ағын сулардан Cu (II) иондарын тазартуда өте жоғары адсорбциялық қабілетімен ерекшеленді және рН 4,5 кезінде максималды адсорбция мәні 160 мг/г тең болды [67]. Сулы ерітінділерден Cr (VI) иондарын алу үшін үш балдырды *Cladophora glomerata*, *Enteromorpha intestinalis* және *Microspora amoena* пайдалану мүмкіндігі зерттелді [61]. Олардың ішінде *Cladophora glomerata* микробалдыр жасушаларының рН 2,0 ортада, Cr (VI) иондарының бөліну дәрежесі 66,6% - ға тең болатынын көрсетті. Бұл жасушалар сулы ерітінділерден Cr (VI) иондарын кетіру үшін қолайлы сорбент ретінде таңдалды. [68] ауыр металдардың төмен концентрациясында *Chlorella coloniales* балдырларының жасушалары 90,3 – 99,0% экстракция деңгейімен Cr, Co, Fe және As биоаккумуляциясының тиімділігін көрсетті, ауыр металдардың жоғары концентрациясында экстракция сәйкесінше 95,1 – 97,8% құрады.

Сонымен қатар, жасушалардың тірі және өлі болуына байланысты, сорбция нәтижелері де әртүрлі болады. Өлі жасушалар ешқандай қоректік заттарды немесе белгілі бір қоршаған орта жағдайларын қажет етпейді және оларды тәжірибелік айнымалылардың кең ауқымында қолдануға болады (температура, рН және т.б.). Өлі биомассаны тиімділікті жоғалтпай ұзақ уақыт бойы оңай сақтауға болады [69]. Тірі емес биомассада айырмашылығы, тірі балдыр жасушалары ауыр металдарды ауқымды жинай алады. Бұл олардың метаболизміне терең әсер етеді және көп жағдайда олар жасушалар үшін өте улы болуы мүмкін. Сонымен қатар, ферменттік белсенділік тірі жасушаларда ғана сақталатындықтан, ферменттер ластаушы затты биотрансформация немесе биодеградация арқылы өзгерте алады, бұл ластаушы затты алуды қиындатады [70]. Мысалы, никель мен қорғасынның *P. aeruginosa* бетіндегі максималды адсорбциясы, тірі, өлі және лиофилизацияланған жасушалар үшін 113,6, 77,5, 70 және 123, 93, 79 мг/г құрайды [71]. *Bacillus cereus* бактерияларының тірі және өлі жасушалары РС-1 Cd (II) иондарын сорбциялауға қабілетті және максималды адсорбция шамасы сәйкесінше тірі жасушалар үшін – 24,01 мг/г және өлі жасушалар үшін – 31,95 мг/г көрсетті [72].

Соңғы уақытта ағынды сулардың Cr (VI) иондарымен көп ластануы бояу және былғары өнеркәсібінде, тоқыма, тау-кен және болат өнеркәсібінде жүреді, ал Cr (III) иондары негізінен ауруханалар мен былғары зауыттарынан бөлінетін қалдықтарда болады. Хром (VI) жоғары канцерогендік және тітіркендіргіш әсерге ие және оның қоршаған ортаға уытты әсері әртүрлі ауруларды тудыруы мүмкін. Бұл металл адам ағзасында диарея, бүйректің зақымдануы, бауырдың зақымдануы, терінің қатерлі ісігі, тыныс алу

аурулары, тері жарасы, мұрынның бітелуі, өкпе обыры, бауыр мен асқазанның жарақаттары сияқты ауруларды тудыруы мүмкін. Сонымен қатар, бұл металл жасуша мембраналарынан өтіп, ДНҚ, ақуыздар мен мембраналық липидтерге шабуыл жасай алады, солай жасушалардың тұтастығын бұзады [73]. БҰҰ стандарттарына сәйкес ауыз суда, өнеркәсіптің жер үсті және сарқынды суларында хром (VI) иондарының рұқсат етілген мөлшері тиісінше 0,05 мг/л, 0,1 мг/л және 0,25 мг/л құрайды [74]. Алайда, әртүрлі ағынды сулардағы олардың мөлшері 5-тен 220 мг/л-ге дейін, яғни рұқсат етілген нормадан едәуір асады. Сол мақсатта, судан Cr (VI) қосылыстарын бөлу, Cr (III) қосылыстарымен судың ластануымен күресуден гөрі маңызды болып отыр. [75] жұмыста хлорпирифос пестицидінің биодеградациясы және ауыр металдардан хром иондарының биосорбциясы үшін балдырлардың 3 түрі қолданылды. *Spirulina platensis* және *Spirogyra* жасушалары үшін 93,4% және 87,8% көрсетті, ал жасушаның *Spirulina* түрі хромға үлкен төзімділікті көрсетті. Cr (III) иондарының термиялық кептірілген *Phormidium laminosum* цианобактериясының биомассасы бетіндегі адсорбциясы туралы зерттелді [76]. Cr (VI) микробалдырлармен байланыстыру Cr (III) - ге қарағанда рН-тың төменгі мәндерінде (3,5-тен 5,5-ке дейін) күшейе түсті, бұл өз кезегінде рН 2,0 немесе одан төмен болған кезде қолайлы болды [77].

Cladophora жіп тәрізді балдырлары бірнеше ауыр металдарды жинады, бірақ Cr жоғары жинақталған және тез сіңетін металл болды (15 минуттан кейін 72%) [78]. Cr (III) иондары зертханалық сынақтарда *Scenedesmus*, *Selenastrum* және *Chlorella vulgaris* көмегімен тиімді алынып тасталды (83-99%), ал Cr (VI) таңқаларлығы аз дәрежеде алынып тасталды (18-22%) [79]. Жасанды ерітінділермен салыстырғанда ағынды сулардан Cr-ның төмен алынуы органикалық заттарды қоса алғанда, хелаттаушы қосылыстармен бәсекелестікке байланысты болуы мүмкін. *C. vulgaris* сәйкесінше 48 және 34% Cr алып тастады, ал *S. acutus* 36 және 31% алып тастады [80]. Пайдаланылған Cr концентрациясы өнеркәсіптік ағынды сулардан едәуір жоғары болғандықтан, ағынды суларды тазарту үшін иммобилизацияланған балдырларды қолдану орынды болып көрінеді. Шахталардың қышқыл қалдықтарынан Cu, Ni, Al және Cr қызыл балдырлармен *Cyanidium caldarium* алу металл сульфидінің микрокристаллдары жасушаларының бетінде тұну жолымен жүреді [81]. Осылайша, бұл балдырлар ауыр металдармен ластанған ағынды сулардан металдарды алып тастау үшін қолайлы сорбент бола алды.

1.4 Микроағза жасушаларының иммобилизациясы

"Иммобилизация" және "инкапсуляция" терминдері бір-бірінің орнына қолданылады. Иммобилизация дегеніміз – материалды матрицаның ішінде немесе бойында ұстау, ал инкапсуляция – бұл капсула қабырғасында толығымен капсулаланған материалдың өзегі ретінде болатын ішкі

матрицаның айналасында үздіксіз жабынды қалыптастыру процесі. Екі жағдайда да жасушалардың метаболизмі мен қалдықтардың сыртқы диффузиясы үшін қажетті оттегі, қоректік заттар мен өсу факторлары сияқты молекулалардың екі жақты диффузиясына жол берілуі керек.

Иммобилизация әдістері көбінесе жасушалардың табиғатына байланысты, өйткені табиғи түрде көптеген микроағзалар әр түрлі беттерге жабысып, тіршілік ете алады, осылайша жасушалар табиғи құрылымдарда өсе алады.

Иммобилизация әдістерін қолданылатын физикалық механизмдеріне байланысты келесі төрт негізгі топқа бөлуге болады [82]:

- (1) басқа жасушалардың болуы немесе жасуша суспензиясында *in situ* кеуекті материалының пайда болуы, олардың қозғалғыштығына кедергі келтіргенге дейін жасушалардың енуіне байланысты кеуекті матрицаның ішіне түсіру;
- (2) электростатикалық күштердің әсерінен физикалық адсорбция арқылы немесе жасуша мембранасы мен тасымалдаушы арасындағы ковалентті байланыс арқылы қатты тасымалдаушының бетіне бекіту немесе адсорбция;
- (3) флокуляциямен (табиғи) немесе жасанды түрде тігетін агенттермен туындаған өзін-өзі реттеу;
- (4) кедергінің артында механикалық тежеу, ол микрокеуекті мембрана немесе микрокапсула болуы мүмкін.

Микроағза иммобилизациясы үшін тасымалдаушы ретінде бейорганикалық және органикалық адсорбенттер қолданылады [8]. Бейорганикалық тасымалдаушылардың артықшылықтары – олардың кең таралуы мен арзандығы, жоғары механикалық беріктігі, жоғары жылу тұрақтылығы. Иммобилизация үшін цеолит, монтмориллонит, слюда, диатомит, кеуекті фарфор, ұнтақталған пемза, шыны шарлар, кеуекті әйнек, керамика, ағаш, целлюлоза талшығы және оның туындылары, белсендірілген көмір, жасанды полимерлер және т.б. сияқты бейорганикалық тасымалдаушылар қолданылады [83].

Соңғы жылдары осындай әдістермен композитті биосорбенттер алу өндірісі қарқынды дамуда, бұл биомассалардың бастапқы жеке арзан адсорбенттерге қарағанда жақсы адсорбциялық қасиеттері бар екенін көрсетеді. Мұндай композиттік сорбенттер дамыған елдердің өнеркәсібінде қолданылады. Оларға саз және топырақ минералдары (каолинит, бентонит, дала шпаты және т. б.), сондай-ақ ауыл шаруашылығы мен өнеркәсіп қалдықтары (қарағай қабығы, күріш қауызы, жүгері қалдығы, мүк биомассасы және т. б.) кіреді, олар арзан материалдар болып саналады, өйткені олар қол жетімді және қоршаған ортаға зиянды емес. Кейде саздың төмен сорбциялық қабілеті целлюлоза және хитозан, магнитті темір оксидтері, крахмал және альгинат, цетилтриметил және басқа аммоний бар агенттер, натрий тетрабораты сияқты әртүрлі өңдейтін агенттерді қолданып, олардың бетін өзгертуге болады [84]. Сол сияқты, биомассалар да фосфат және этиленгликоль, цетилдиметилэтиламмоний бромиді және иондық

сұйықтықтар сияқты түрлі өңдейтін агенттер арқылы өзгертіледі [85]. Беттерге жабысу жасушаларға көптеген артықшылықтар береді. Кедір-бұдырлы беттерге бекіту жасушалардың өсуін ынталандырады (әсіресе қоректік заттар аз ортада), өйткені сұйықтықта тоқтатылған органикалық материал беттерде орналасады және қоректік заттардың жергілікті концентрациясын арттырады, сол сияқты, субстраттың беткі қабатының ұлғаюы (мысалы, өсіру контейнеріне шыны шарларды қосу арқылы) қоректік заттар адсорбцияланатын үлкен аумақты қамтамасыз етеді, бұл қоректік заттардың концентрациясы жасушалардың өсуіне мүмкіндік береді [86]. Микроағза жасушаларының бекітілуі жасуша бетінің зарядына, гидрофобтыққа және жасушадан тыс полисахаридтердің құрылымдарына да байланысты. Гибридті сорбенттер суды тазартуда және экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етуде қолданылады, бұл олардың ауыр металл иондарын жою қабілетімен түсіндіріледі.

Тарауды қорытындылай келе, жасуша қабырғасының беттік қасиеттері иммобилизация кезінде немесе әртүрлі тасымалдаушылардағы микроағза жасушаларын бекіту кезінде маңызды рөл атқарады. Тасымалдаушы ретінде қажетті талаптарға сәйкес келетін әртүрлі материалдарды қолдануға болады. Сонымен қатар, микроорганизмдер жасушаларын иммобилизациялау үшін оңтайлы жағдайларды таңдау маңызды міндет болып табылады.

1.5 Жасуша мембранасының иондық каналдары мен тасымалдау қызметі

Жасуша мембранасы – бұл бүкіл жасушаның мүддесі үшін белсенді жұмыс істейтін және оның "қорғаныс қабығы" емес, керісінше, сыртқы әлеммен байланыстыратын белсенді өзгермелі құрылым. Жасуша мембранасы әмбебап үш қабатты құрылымға ие. Оның ортаңғы май қабаты үздіксіз, ал оны жоғарғы және төменгі ақуыз қабаттары мозаика түрінде жабады. Май қабаты-бұл жасушаны қоршаған ортадан оқшаулауға мүмкіндік беретін негіз. Өзі суда еритін заттарды өте нашар өткізеді, бірақ майда еритін заттарды оңай өткізеді. Сондықтан суда еритін заттарға (мысалы, иондарға) мембрананың өткізгіштігін арнайы ақуыз құрылымдары - тасымалдаушылар мен иондық каналдар қамтамасыз етуі керек. Бірақ барлық тірі газдар үшін ең маңызды - оттегі мен көмірқышқыл газы мембрана арқылы жасуша ішіне де, сыртқа да оңай қозғалады.

Жасуша – бұл белсенді мембранамен шектелген, метаболизм, энергия және ақпараттық процестердің біртұтас жиынтығына қатысатын, сонымен қатар бүкіл жүйені тұтастай ұстап, көбейтетін биополимерлердің реттелген, құрылымдалған гетерогенді жүйесі. Ішінде жасуша мембраналармен тесілген, ал мембраналардың арасында су жоқ, бірақ өзгермелі тығыздықтағы тұтқыр гель/күл. Сондықтан жасушадағы өзара әрекеттесетін молекулалар су ерітіндісі бар пробиркадағыдай еркін жүзбейді, бірақ негізінен цитоскелеттің полимерлі құрылымдарында немесе жасушаішілік мембраналарда отырады

(иммобилизацияланған). Сондықтан химиялық реакциялар жасуша ішінде сұйықтықта емес, қатты денеде жүреді. Жасушаны қоршап тұрған сыртқы мембрана ферменттер мен молекулалық рецепторлармен жабылған, бұл оны жасушаның өте белсенді бөлігі етеді. Сазонов В.Ф. жасуша мембранасы (плазмалемма, плазмолемма) – жасушаны қоршаған ортадан бөліп, оны қоршаған ортамен байланыстыратын белсенді қабық [87].

Иондық каналдар – бұл мембранадағы тесіктері бар арнайы молекулалық түтіктер, әрі K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , Cl^- иондарының қозғалысын қамтамасыз ететін транспорт механизмі, олар канал ақуыздарынан түзіледі, бұл иондардың мембрана арқылы екі бағытта да, ішке де, сыртқа да өтуіне мүмкіндік береді. Иондық каналдар белгілі бір жағдайларда ашылуы мүмкін, бұл жағдайда олар осы шарттармен басқарылады. Иондық каналдың ашық кезеңінде иондар канал ақуызында конформациялық өзгерістер тудырмай еркін таралуы мүмкін. Мембранада иондық емес каналдар да болады.

Иондық каналдар жасушаға белгілі бір иондар үшін мембраналардың өткізгіштігін реттеуге мүмкіндік береді және бұл жасушалардың қозғыштығы мен жасушаішілік процестердің иондық реттелуіне негізделген. Жасуша мембраналарындағы табиғи каналдар – ақуыз құрылымдар және оларды зерттеу қазіргі уақытта биофизикалық әдістермен жүзеге асырылады, мысалы, рентгендік құрылымдық талдау, жоғары ажыратымдылықтағы ЯМР спектроскопиясы және құрылымды компьютерлік модельдеу. Иондық каналдардың қасиеттері: 1. Селективтілік 2. Басқарылатын өткізгіштік 3. Инактивация 4. Құлыптау 5. Иілгіштік. Ал иондық сорғылар – ион тасымалдаушылары. Олардың жұмысы үшін энергияны пайдалану әдісіне сәйкес конвейерлерді "қарапайым" және "портқа қарсы" деп бөлуге болады. Қарапайым тасымалдаушылар екі заттың бір бағытында бірлескен тасымалдауды пайдаланады: олардың біреуі мембрана арқылы қозғалу үшін үлкен потенциалдық энергияға ие болуы керек. Мысалы, натрий глюкоза иондарының көмегімен жасушаға симпорт немесе натрий иондарының көмегімен кальций иондарының симпорты. Портқа қарсы транспортерлер (алмастырғыштар) диффузияның әртүрлі потенциалдық энергиясы бар екі заттың қарсы тасымалын пайдаланады. Мысалы, натрий-калий ион сорғысы осылай жұмыс істейді. Na^+ , K^+ -АТФаза мембранада "натрий ионы-калий сорғысы" түзеді, ол мембрананың әр түрлі жағында Na^+ және K^+ иондарын таратады. Бұл сорғының алмастырғыш ретінде жұмыс істейтінін түсіну керек. Мембрананың ішкі жағында ферменттің белсенді орталығы (АТФаза) 3 натрий ионын ұстап, оларды сыртқы жағына шығарады. Натрий иондарын сыртқа лақтырып, АТФаза олардың орнына 2 калий ионын алады. Содан кейін фермент жасуша ішіне еніп, калий иондарын мембрананың ішкі жағына жылжытады. Онда ол оларды босатып, орнына 3 натрий ионын алады.

Cl^- -анионды каналдар – әртүрлі физиологиялық функцияларға ие, олардың селективтілігі қосалқы бөлшектердің параллель орналасуымен

қамтамасыз етіледі. Сонымен қатар, Cl-арналардағы селективті өткізгіштік және қақпа механизмі (қақпа) құрылымдық түрде біріктірілген. K^+ және Cl арналарында қақпа мен селективтіліктің әртүрлі механизмдері қолданылады. Басқа иондық каналдар сияқты, хлоридті каналдардың канал ақуыздары биологиялық мембраналарда тері тесігін құрайды. Cl-каналдар теріс зарядталған Cl иондарының электрохимиялық градиент бағытында тасымалдануын қамтамасыз етеді.

1.6 Ауыр металл иондарының жасушаларға уыттылығы және оны бағалау әдістері

Ауыр металл иондарының адсорбциясында нуклеин қышқылдары, аққуыз, липид және күрделі көмірсулардан тұратын жасушасыртылық полимерлі заттар (ЖПЗ) да маңызды рөл атқарады. Жасуша бетіндегі ЖПЗ жасушаны ауыр металдардың жасушаішілік ортаға түсуден, яғни уыттылығынан қорғауы мүмкін. Ол жасушаны әртүрлі ауыр металл иондарына стресс жағдайында өмір сүру үшін қорғаныс және гидратталған микроортаны қалыптастыруға көмектеседі. ЖПЗ катионды және анионды функционалды топтардың қатысуымен ауыр металл иондарын өзіне жинақтайды [88]. ЖПЗ құрамындағы карбоксильді топтар жабылып қалса, қорғасын иондарының адсорбциясы төмендейді. Ал оң зарядталған амин топтары протондалғаннан соң металл иондарымен теріс зарядталған комплекстер түзеді. Айта кететін жағдай, ауыр металл иондарының адсорбциясында құрамында амин топтары бар полисахаридті және хитинді заттардың қосатын үлесі үлкен. Фосфорлы топтар да ауыр металдармен негізгі байланыстар түзуге бейім [89]. Мысалы, Cd (II) және Co (II) иондары *S. humicola* жасушасында полифосфат түрінде жиналуы мүмкін [90]. Ауыр металл иондары сонымен қатар рН-қа байланысты бұл функционалдық топтармен ионалмасу үдерісіне түседі.

Ауыр металл иондарының төмен концентрациясы гормезис құбылысы тәрізді жасушалардың өсуін тұрақтандырады [91]. Ол химиялық, физикалық немесе биологиялық факторлардың ең аз концентрациясы микроағза жасушаларына, өсімдікке, жануарға немесе адамға қарама-қарсы бағытта әсер етуі мүмкін. Сонымен қатар, концентрация артық болған кезде металл иондарымен тотығу немесе жасушаішілік кешендердің пайда болуы арқылы жасушаны уыттылықтан сақтайды [92]. Мысалы, *Bacillus subtilis* және *Pseudomonas putida* жасушаларында осындай қабаттың болуы, олардың Cu (II) иондарына деген адсорбциялық қабілетін арттыра алды [93]. Алайда *P. putida*-дағы ондай заттар Cd-нің адсорбция дәрежесіне айтарлықтай әсер еткен жоқ [94]. Бірақ, *Pseudomonas aureofaciens* жасушаларында ол заттардың болмауы, керісінше ауыр металдарды адсорбциялаудың анағұрлым керемет қабілетін көрсетті [95].

[96] жұмыста *Bacillus sp. S3* жасушасына Sb (III), Cu (II) и Cr (VI) металл иондарының әсері зерттелді. Cu (II) и Cr (VI) иондары *Bacillus sp. S3*

жасушасының функционалдық топтарымен түрлі комплекстер мен тұздар тұзді, ал Sb (III) иондары жасушаның сыртқы жасушалық бетіне адсорбцияланбай, ішкі жасушалық бөлігіне сіңірілді. Бұл жасушаның Sb (III) иондарына төзімді еместігін көрсетеді, ол өз кезегінде детоксикация процесінің ЖПЗ қасиеттеріне, металл түріне, қоршаған ортаның жағдайлары және тотығу-тотықсыздануға байланысты деп түсіндіріледі. Келесі жұмыста [97] *Scenedesmus obliquus* тұщы су микробалдырына Cr (VI) иондарының уыттылығы n-TiO₂ және n-Al₂O₃ бөлшектерінің қатысуымен зерттелді. Концентрациясы 0,05 г/мл n-TiO₂ қатысуымен Cr (VI) уыттылығы айтарлықтай төмендеді, бұл нанобөлшектің бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясымен байланысты, нәтижесінде оның агрегациясы мен тұнбасы пайда болды. Ал Al₂O₃ және Cr (VI) қосарлы токсиканттың әсері балдыр жасушасының сыртқы мембранасының өзгеруімен және жасушаның ішкі бөлігінің бұзылуымен байқалды, алайда, ядро бұл жасушалардағы крахмал-пиреноидты кешен бұзылмағанын көрсетті.

Сонымен қатар, кейбір нанобөлшектердің микроағза жасушаларына улы әсері бұл бөлімді толықтыра түседі. Мысалы, ZnO мембранадағы ақуыздың тасымалдану жолын жауып, жасуша мембранасының өткізгіштігін бұзып, NPS ZnO-ның жасушаға енуін және жасушаның ішкі компоненттерімен одан әрі жұмыс істеуін жеңілдетеді [98]. Уыттылық ZnO нанобөлшектерінің пішініне де байланысты, өйткені ZnO бөлшектерінің пішіні жасушаларға сорбциялануды анықтайды. Мысалы, таяқша тәрізді ZnO бөлшектері, сфералық ZnO-ға қарағанда улы болды. Себебі, таяқша тәрізді ZnO бөлшектері мен жасуша мембранасындағы рецептор арасындағы байланыс аймағы сфераға қарағанда үлкенірек болуы мүмкін. Сонымен қатар, Ван-дер-Ваальстың өзектегі күші сфераға қарағанда көбірек болады. Тотығу стрессі липидтерге, көмірсуларға және ДНҚ-ға зақым келтіруі мүмкін, нанобөлшектердің ішкі бөлікке жинақталуына ықпал етеді және одан да ауыр цитоуыттылыққа әкелуі мүмкін [99]. Цитоуыттылық ZnO нанобөлшектерінің беткі катионымен байланысты болды. Катион заряды неғұрлым жоғары болса, цитоуыттылық соғұрлым төмен болады [100]. ZnO нанобөлшектерінің микроағзаларға әсері әртүрлі болады. ZnO нанобөлшектері арқылы *E. coli* жасушаларының өсуін тежеу *S. aureus*, *Salmonella typhimurium* және *Klebsiella pneumoniae* жасушаларына қарағанда жоғары болған. Себебі, ZnO-ның 20 сағатта минималды ингибиторлық концентрациясы *E. coli* үшін 15 мкг/мл және *S. aureus*, *S. typhimurium* және *K. Pneumonia* үшін 5 мкг/мл болды [101]. *Bacillus subtilis* жасушаларының ZnO нанобөлшектеріне сезімталдығы *E. coli* және *S. aureus* жасушаларына қарағанда жоғары болды [102]. Яғни, оң зарядталған нанобөлшектер теріс зарядталған бактериялардың бетінде оңай адсорбцияланып, жасуша мембранасының тұтқырлығын өзгерте алады, белгілі бір иондық каналдарды зақымдап, жасушалық заттардың тасымалдануы мен алмасуына әсер етеді және

бактериялардың өсуін одан әрі тежейді деген тұжырымдарды келтіруге болады.

Көптеген зерттеулерде балдырлардың абиотикалық әсерлерден аман қалу үшін ең төзімді және тиімді екендігі айтылады. Балдырлар жүйесін екі топқа бөлуге болады: макробалдырлар және микробалдырлар.

Макробалдырлар (теңіз балдырлары) ауыр металды кетіруге арналған тиімді биосорбент ретінде кеңінен айтылғанмен, олардың отырықшы табиғаты, баяу өсу қарқыны және ашық теңізде өсіру зерттеушілерге бірқатар техникалық проблемалар туғызады [103]. Микробалдырлар, әлдеқайда қарапайым құрылымы бар және аз уақыт генерациясы бар бір клеткалы фотосинтетикалық микроағзалар. Сонымен қатар, микробалдыр жасушаларының бетіндегі байланыстырушы сайттардың көптігі және бетінің үлкен ауданы оның жарамдылығын арттырады, сондықтан оларды ауыр металдардың қуатты биоремедиаторы деп атайды [104, 105].

Бірақ, жасуша өсуіне арналған микроэлементтер ретінде қарастырылатын бірнеше басқа маңызды ауыр металдар белгілі бір жағдайларда микробалдырларға улы әсер етеді. Мысалы, Cu^{2+} иондары жасушалардың фотосинтез, тыныс алу, қоректік заттардың сіңуі, электронды тасымалдау реакциясы және т.б. сияқты бірнеше физиологиялық процестерге қатысу арқылы микробалдырлардың өсуінде шешуші рөл атқарады және жоғары концентрацияда кері әсер етуі мүмкін. [106] жұмыста марина микробалдырларының қозғалғыштығына, Pb^{2+} және Cd^{2+} иондарына қарағанда Cu^{2+} иондарының уыттылығы жоғары болды. EC_{50} кезінде *I. galbana* және *T. chui* үшін 1,3 және 31,4 мкмоль/л құрады. Бұл нәтижелер *Chlorella pyrenoidosa* және *Asterionella glacialis* жасушаларындағы Cu^{2+} иондарының уыттылық көрсеткіштерімен (1,0 және 1,6 мкмоль/л) айтарлықтай сәйкес келеді [107], ал *Scenedesmus subspicatus* жасушаларының өсуі 50% (5,4 мкмоль/л) тежелді [108]. Сол сияқты, *S. acuminatus* жасушаларының өсуіне Cu^{2+} үшін $\text{EC}_{50} = 33$ мкмоль/л тең екендігі айтылды [109].

Ал Pb^{2+} иондарының *I. galbana* және *T. chui* қозғалғыштығына EC_{50} мәндері 37,8 және 10,9 мкмоль/л құрады. Бұл мәндер IC_{50} мәндерімен салыстырылды. Ал *I. galbana* үшін (2,5 мг/л), *Chlorococcum littorale* үшін (10,6 мг/л), *Chlorococcum sp.* (21,4 мг/л), *Prasinococcus sp.* (6,4 мг/л), *Tetraselmis tetrathele* (8,6 мг/л), *Heterocapsa sp.* (14,4 мг/л) және *Synechococcus sp.* (5,4 мг/л) [110]. Сол сияқты, осы зерттеуде Cd^{2+} иондарының EC_{50} мәндері *I. galbana* және *T. Chui* үшін 13,67 және 4,25 мг/л көрсетті.

Микробалдырлардың өсуі үшін құрамында кобальт иондары B_{12} дәрумені қолданылады. Алайда, әртүрлі өндірістік процестерде шамадан тыс қолдану, кобальт иондарының су жүйелеріндегі шамадан тыс шоғырлануына алып келеді, ол суда тіршілік ететін фитопланктондарға ингибиторлық әсер етеді [111]. Со (II) жоғары концентрациясының өсуіне, пигмент құрамына

және *Monoraphidium minutum*, *Nitzschia perminuta*, *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Raphidocelis subcapitata* және т. б. үшін май қышқылдарының пайыздық мөлшеріне әсер ететіні анықталды [111-113]. Со (II) иондарының *Botryococcus braunii* жасушаларының биохимиялық құрамына әсері бақылау жасушаларында және Со (II) иондарымен байытылған жасушаларда салыстырмалы транскриптомиялық талдау жүргізу арқылы бағаланды [114]. Жалпы, зерттеу тотығу, фосфорлануды және май қышқылдарының биосинтезіне қатысты гендердің экспрессиясының жоғарылауын анықтады, ал алғашқы 2 күн ішінде фотосинтез бен көмірсулар алмасуының төмендеуі байқалды [114].

[115] жұмыста алты валентті хромның *Dictyosphaerium chlorelloides* жасушаларының өсуіне және фотосинтетикалық көрсеткіштеріне әсері талданды. Балдырлар жасушаларының өсуі мен фотосинтетикалық қызметтерін Cr (VI) иондары 10 мг/л дозада тежеді, ал тежелу концентрациясының 72 сағаттық медианасы сәйкесінше 1,64 және 1,54 мг/л-ге тең болды. Алайда, үш ай бойы одан әрі инкубацияланғаннан кейін, құрамында 25 мг/л хром бар ортада, кейде сирек кездесетін хромға төзімді жасушалар табылды. Сондықтан жасушалардың ауыр металл иондарына нақты төзімділік шегі жоқ деп айтуға болады. Осылайша хромға сезімтал және төзімді генотиптерді қолдану балдырлар үшін арнайы хром биосенсорын жасауға мүмкіндік береді. Хром катиондарымен қоса, хроматқа төзімділікті зерттеу кезінде *Chlorella vulgaris* жасушаларында Cr (VI) малон диальдегидінің (MDA) көп мөлшері бар активаторлардың дозаға тәуелді жоғарылауы, хромат уыттылығының сенімді биомаркері екенін көрсетті [116]. [117] жұмыста *Bacillus sp.* бактерия жасушаларына Cr (VI) иондарының 20-100 мг/л концентрацияларда әсері зерттелді. Жасуша 40 мг/л мәнге дейін жақсы өсетіні байқалған, бірақ ең көп өсу 20 мг/л концентрацияда көрсетті.

Никель – бұл әртүрлі металл-ферменттерде кофактор ретінде әрекет ететін тағы бір маңызды ауыр металл [118]. Алайда, жоғары концентрацияда Ni^{2+} -дің уытты әсері микробалдырлардың кең спектрінде байқалды, оның ішінде *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus quadricauda* және *Ankistrodesmus falcatus* сияқты жасушаларды атауға болады [119-121]. [122] жұмыста *Bacillus sp.* грам-оң жасушаларының кобаль иондарына 1,0 мг/мл-ге (яғни 1000 мкг/мл) дейін және кадмий иондарына 0,4 мг/мл-ге (яғни 400 мкг/мл) дейін төзімділікті көрсеткені анықталды. Металдың төзімділік реті $Cd^{2+} > Cr^{6+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ болды. Жалпы нәтижелер аминқышқылдарының (цистеин мен метионин), күкірт пен азоттың метаболизмін қамтитын үш негізгі жолдың қатысуын болжайды.

Осындай арнайы зерттеулер ауыр металдардан стресс жағдайында энергетикалық метаболизм, фотосинтез, металл тасымалдау, антиоксидантты механизм, сигнал беру және т.б. сияқты жасушалық процестерге қатысатын микробалдырлардың бірқатар реттеуші гендерін анықтады. Алайда, әртүрлі

металл иондарының әсерінен микробалдырлардың әртүрлі штамдарының бейімделу реакциясындағы айырмашылықтар металға тәуелді және штамға тән реакцияның болуын болжайды. Барлық жасушалық жолдардың ішінде қарастырылған металдар фотосинтетикалық жүйеге айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Токсиканттарға жауап ретінде жасушалық бұзылуларды жан-жақты түсіну егжей-тегжейлі тәжірибелік деректерді өндірудің тиімді әдістерімен қамтылды [123].

Сонымен, тарауды қорытындылай келе, ауыр металл иондарының төмен концентрациясы жасушалардың өсуін тұрақтандыруы, ал жоғары концентрациясы олардың өсуін тежеп, тіпті тоқтатуы мүмкін. Яғни, ауыр метал иондары жасушаның қозғалғыштығы үшін энергияны қамтамасыз ететін тыныс алу процестерін бәсеңдетіп, кері әсер етеді. Әртүрлі жасушалар микроэлементтерге әртүрлі сезімталдықты көрсетеді. Бұл олардың құрылысына, өміршеңдігі мен металды өңдеу стратегиялары және байланысу механизмдеріне тәуелді болуы мүмкін.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Зерттеу нысандары

2.1.1 Балдыр жасушалары

Жұмыста әл-Фараби атындағы ҚазҰУ микробиология кафедрасында өсірілген бір және көп жасушалы балдырлардың түрлері пайдаланылды. Балдырлар – құрамында хлорофилл бар және фотосинтез жасай алатын сулы өсімдік түрі. Олар автотрофты, сондықтан аз мөлшерде қоректік заттарды қажет етеді және басқа микроағза жасушаларымен салыстырғанда жоғары сорбциялық қабілеттікке ие болғандықтан таңдалынып алынды.

2.1.1.1 *Spirulina platensis* жасушалары

Spirulina platensis – өнімділігі, ақуыз мөлшері және биоактивтілігі жоғары болғандықтан сәтті коммерцияланған цианобактерия болып табылады [124]. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары құрамында келесідей тұздар болатын ортада егіліп, өсірілді: NaNO_3 – 2,50 г/л; K_2HPO_4 – 0,50 г/л; NaHCO_3 – 10,00 г/л; NaCl – 1,00 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,02 г/л; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,01 г/л.

2.1.1.2 *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушалары

Chlorella vulgaris балдыр жасушалары сфера тәрізді, орташа диаметрі 2-ден 8 мкм-ге дейін болады [125]. *Chlorella vulgaris* ZBS1 штамдары 298 К температурада термостатталған ортада өсірілді, қоректік ортасының құрамы (г/л): NaNO_3 – 1,50 г/л; K_2HPO_4 – 0,03 г/л; ЭДТА – 0,001 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,075 г/л; CaCl_2 – 0,02 г/л; лимон қышқылы – 0,006 г/л; темір аммоний цитраты – 0,006 г/л. Стандартты фазадағы жасушалар алынып, қоректік ортасынан центрифугалау арқылы бөлінді (6000 айн/мин, 5 мин), содан кейін қалдық тұздарды кетіру үшін дистильденген сумен үш рет жуылды. Осыдан кейін жасушалар бөлме температурасында 48 сағат кептірілді (2-сурет).

2.1.2 Cr (III), Cr (VI) иондарының тұздары

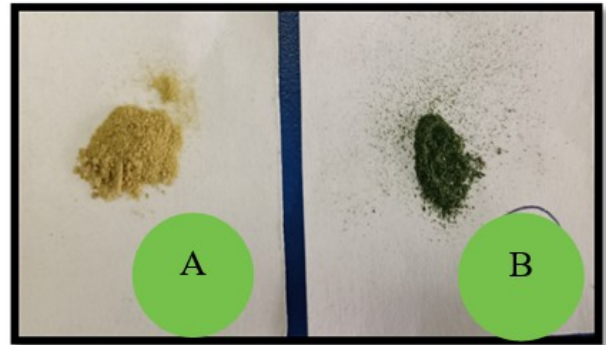
Cr (III), Cr (VI) иондарының ерітінділерін дайындау үшін келесі тұздар қолданылды:

Хром нитратының кристаллогидраты ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), $M_r = 399,9$ г/моль, маркасы «химиялық таза», «Sigma Aldrich» фирмасы, АҚШ;

Калий дихроматы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), $M_r = 294$ г/моль, маркасы «химиялық таза», «Sigma Aldrich» фирмасы, АҚШ. Барлық ерітінділер 10^{-5} – 10^{-1} моль/л концентрацияларда дайындалды.



а



ә

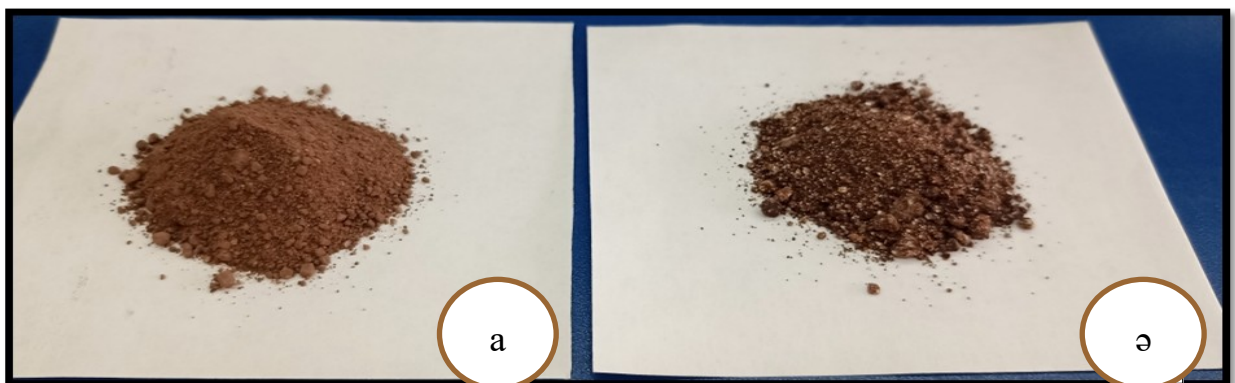
2-сурет. Балдыр жасушаларының суспензиясы (а) және құрғақ (ә) түріндегі көріністері

А – *Spirulina platensis*, В – *Chlorella vulgaris* ZBS1

Сонымен қатар, цеолитті қышқылдық термобелсендіру үшін 15%-тік күкірт қышқылы, ал ортаның рН-ын реттеу үшін 0,1 моль/л натрий гидроксиді және 0,1 моль/л тұз қышқылы пайдаланылды, маркалары «химиялық таза», «ЛабХимПром» фирмасы.

2.1.3 Табиғи сазды минерал – цеолит

Жұмыста Шаңқанай кен орнының цеолиті пайдаланылды (3-сурет). Қазақстанда цеолиттердің екі ірі кен орны белгілі: Тайжүзген (Шығыс Қазақстан облысы) және Шаңқанай (Алматы облысы). Шаңқанай кен орнының цеолиті Тайжүзгенге қарағанда ұсақ болып келеді. Сонымен қатар, соңғысының құрамында кварц бар, бұл минералды ұнтақтауда белгілі бір қиындықтар туғызады. Ұнтақтағаннан соң, құрамындағы артық қосылыстардан тазарту мақсатында, 15%-тік күкірт қышқылымен өңделіп, 500 К температурада кептіріліп, термоқышқылды белсендіру процесі жасалынды.



а

ә

3-сурет. Цеолит минералының термоқышқылды белсендіруге дейінгі (а) және кейінгі (ә) үгітілген сынамалары

2.2 Зерттеу әдістері

2.2.1 Атомды-абсорбциялық спектроскопия

Тамақ өнімдері, топырақ пен биологиялық объектілердің сулы ерітінділеріндегі элементтердің концентрациясын анықтауда аттестатталған және стандартталған әдістемелерге негізделген бірден бір әдіс – бұл атомды-абсорбциялық спектроскопия әдісі.

Жұмыста ерітіндідегі металл иондарының мөлшерін анықтау үшін Agilent 240FS AA (АҚШ) құрылғысы қолданылды (4-сурет). Оның жұмыс істеу принципі зерттелетін сынаманың атомдық буының оптикалық тығыздықты және одан әрі элементтердің мазмұнын градуирлеу сипаттамалары бойынша есептеу. Спектрометр модульдік принцип бойынша құрастырылған, жалынды және электротермиялық атомизаторлармен қоса гидридті префикспен жабдықталған. Аппарат сынамаларды автоматты түрде беру үшін автосамплермен жабдықталған. Жалын атомизаторында анықталатын элементтерге байланысты мынадай қоспалардың жалыны қолданылады: "ацетилен-ауа" немесе "ацетилен-азот оксиді". Атомдық жалынның абсорбциялық спектроскопиясы арқылы сандық талдау Бер-Ламберт заңына, ал спектрометрдің оптикалық жүйесі Черни-Тернер схемасы бойынша дифракциялық торы бар монохроматорға негізделген. Спектрометр екі сәулелі оптикалық схема бойынша салынған. Спектрометрдің оптикалық бөлігінің құрамына доғада орналасқан қуыс катодты төрт шамға арналған арнайы ұстағыштар кіреді және өлшеу қажетті шамды таңдау көмегімен жүзеге асырылады. Басқарылатын айна спектрометрі дейтерий фон түзеткішімен жабдықталған. Соңғы өлшеу және өндеу процестері дербес компьютердің көмегімен тіркеледі. Спектрлі диапазон аралығы – 185 – 900 нм.



4-сурет. Атомды-абсорбциялық спектрометр құрылғысының көрінісі

2.2.2 Рентгенфлюоресценттік талдау

Талдау дифракциялық максимумдардың қарқындылығы тетрагональды сингонияда аналитикалық әдіспен бағалануға негізделген (5-сурет). Үлгілер сұйық немесе қатты (ұнтақтар, пленкалар түрінде, аэрозоль сүзгілері және т.б.) түрінде болуы мүмкін. Бұл әдіс заттың құрамын Al (13) - ден U(92) - ға дейін анықтауға мүмкіндік береді. Ол үшін электромеханикалық құрылғының камерасында x-y-z осьтері бойынша сынаманы жылжыту бағдарламалық түрде жүзеге асырылады. Деректер жиынтығынан бастап оларды өңдеуге дейінгі талдау процесінің нәтижелері сурет және кесте түрінде компьютердің көмегімен дайындалады. Оның құрамындағы спектрометр поликапиллярлық линзаға ие және шағын өлшемді үлгілерді қоюға арналған аумағы бар. 17.5 keV сызығындағы рентгендік дақтың мөлшері 50 мкм линзаның параметрлерімен анықталады.

Балдыр жасушаларының химиялық құрамын рентгенфлюоресценттік талдау "Фокус 2М" (Ресей) 1-3% өлшеу дәлдігімен 2 В-дан 37 В-ға дейінгі диапазонда Fe-сәулелену микроанализаторын пайдалана отырып жүргізілді. Кептірілген балдыр жасушалары арнайы пропилен қақпақпен жабылған кюветаларға салынып, зерттелді.

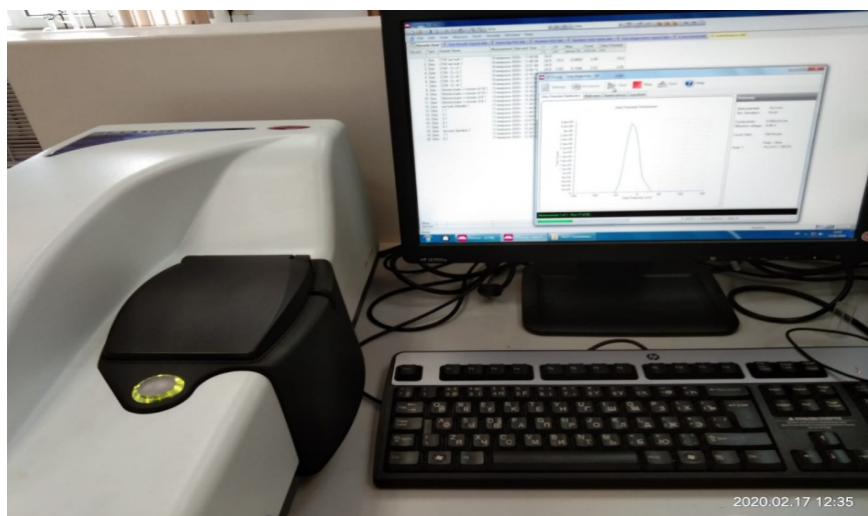


5-сурет. Рентгенфлюоресценттік спектрометр құрылғысы

2.2.3 Электрkinетикалық талдау

Динамикалық лазерлік жарық шашырауы әдісімен балдыр жасушаларының электрkinетикалық потенциалы мен бөлшектерінің өлшемі "Malvern Zetasizer Nano ZS 90" (Malvern, Англия) құрылғысында арнайы нұсқаулықтарға сәйкес 298 К температурада анықталды (6-сурет). Жалпы бұл әдіс коллоидты ерітінділер мен дисперсиялардың тұрақтылығы мен

өлшемдерін анықтауға арналған. Жарық көзі толқын ұзындығы 650 нм болатын гелий – неон лазері, ал қуаты 4 мВт. Әр үлгі үшін электркінетикалық потенциал кем дегенде 30 рет өлшеніп, олар бойынша орташа мәндер есептеледі.



6-сурет. Zetasizer Nano құрылғысының көрінісі

2.2.4 Сканерлеуші электрондық микроскопия

Растрлық сканерлеуде жоғары энергиялы электрондар шоғын қолдану арқылы үлгінің бетін көрсететін электронды микроскоптардың бірі – сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) болып табылады. Электрондар үлгіні құрайтын атомдармен әрекеттесіп, жасуша бетінің топографиясы, құрамы, бөлшектердің мөлшері, т.б. қасиеттері туралы ақпараттарды береді.

Бұл әдіс үлгілердің электронды сәулені өткізгіш болуын талап етеді, мысалы, тоқ өткізбейтін қатты үлгілер өткізгіш қабатпен (графит, алтын, палладий), яғни арнайы жабындармен қапталған болуы қажет. Ондай үлгілер төмен вакууммен шашырату немесе вакуумды булану арқылы зерттеледі. Сонымен қатар, үдеткіш кернеу 200 В-ден 30 кВ-қа дейін, жоғары, төмен вакуумда және табиғи ортада 2,5 нм ажыратымдылықпен жұмыс жасайды. 3 қайталама электронды детекторлармен жабдықталған (SED, LF-GSED және GSED), олар барлық вакуумдық режимдерде жұмыс істей алады, үлгілер камерасындағы қысым өзгерген кезде режимдер арасында аппараттық ауысу мүмкіндігі бар. Кері шағылысқан электрондардың детекторы мен STEM детекторы мөлдір режимде объектілердің суреттерін алуға арналған.



7-сурет. Сканерлеуші электронды микроскоптың көрінісі

Жұмыста Quanta 200i 3D (FEI, АҚШ) растрлық электронды микроскоп құрылғысы қолданылды (7-сурет). СЭМ талдауға балдыр жасушаларының үлгілері 350 К температурада кептіріп дайындалды, өйткені өте төмен және жоғары температура жасуша құрылымына теріс әсер етеді. Орташа температурада кептіру жасуша құрылымын сақтайды. Суреттер 10 – 20 кВ үдеткіш кернеуде түсірілді.

2.2.5 Инфрақызыл сәулелі спектроскопия

Фурье ИҚ-спектроскопиялық талдау Spectrum 65 (Perkin-Elmer, АҚШ) құрылғысында жүргізілді (8-сурет). Құрылғы жоғары дәлділігі, өлшеудің жылдам, қарапайым және жоғары техникалық сипаттамаларымен ерекшеленеді. Құрылғының барлық температуралық диапазонында тұрақты детекторды қолдану алынған спектрлік деректердің сапасын арттырады. Спектрлі диапазон аралығы – $350 - 8300 \text{ см}^{-1}$.

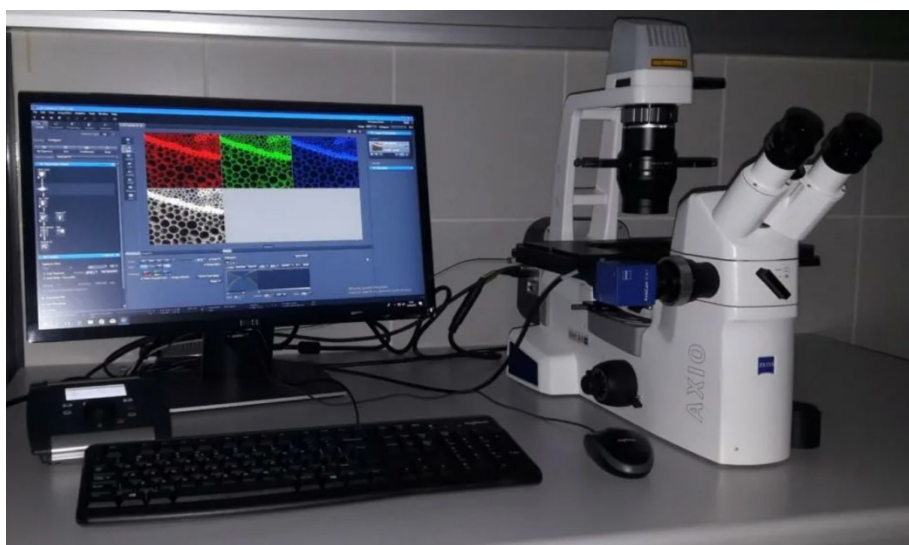
Үлгіні дайындау үшін балдыр жасушаларының суспензиясы 24 сағат ішінде 353 К температурада кептіріліп, кейін 2:250 (мг/мг) қатынасында KBr-мен араластыру арқылы арнайы таблеткалар дайындалды. Зерттеулер әр үлгі үшін 4 см^{-1} спектрлік рұқсат етілген қателікпен $450 - 4000 \text{ см}^{-1}$ тербеліс жиілігі аралығында 20 рет өлшеу арқылы жүргізілді.



8-сурет. Инфрақызыл сәулелі спектроскоптың көрінісі

2.2.6 Оптикалық микроскопия

Балдыр жасушаларының беттік қасиеттерін сапалық талдау Axio Vert A. 1 (Carl Zeiss, Германия) құрылғысында әр түрлі ұлғаю кезінде жүргізілді (9-сурет). Талдау алдында балдыр жасушаларының үлгілері 48 сағат бойы кептірілді. Содан кейін құрғақ үлгілер арнайы шыны пластинкаға салынып, құрғақ үлгіні ылғалдандыру үшін тамшы дистильденген су қосылды. Барлық фотосуреттер 50x және 1000x ұлғайтумен алынды.



9-сурет. Оптикалық микроскоп құрылғысы

2.2.7 УК-спектрофотометрлік талдау

UV-7504 спектрофотометрі (Қытай) ультракүлгін және көрінетін диапазон технологиясы сенімділік пен ықшамдылықты біріктіреді (10-сурет). Өлшеудің жоғары жылдамдығы мен жұмыс ыңғайлылығымен қоса, талшықты матрицалық детектормен және импульстік ксенон шамымен

біріктіреді. Толық спектрлі сканерлеу небәрі 1 секундта 4 үлгіні өлшеумен орындалады. Шамның қарқындылығының тұрақтылығы өнімділікті едәуір жақсартады, өйткені үлгілер сериясымен жұмыс істегенде көптеген параллель өлшеулер қажет емес. Құрылғының сенімді дизайны нәтижелердің тұрақтылығына, дәлдігіне және қайталануына кепілдік беріп, дербес компьютердің көмегінсіз жұмыс жасай алады. Рұқсат етілген толқын ұзындығы – 190-1100 нм, ал оның дәлдігі (гольмий оксиді NIST2034) мен қайталануы - $\pm 0,9$ нм және $< 0,15$ құрайды.



10-сурет. UV-7504 спектрофотометр құрылғысы

2.2.8 Рентгенфазалық талдау

Рентгенфазалық талдау рентген сәулелерін пайдаланып, бастапқы шикізаттың фазалық құрамын анықтау үшін қолданылды. Бұл әдіс флуоресценция әсеріне негізделген. Атомдардың рентгендік сәулеленуі атомның ішкі орбитальдарынан электрондардың шығуын тудырады. Оларда "тесіктер" пайда болады – яғни бос орындар, соның салдарынан атомдар қозған күйге өтеді, яғни олар тұрақсыз болады. Секундтың миллионнан бір бөлігінен кейін атомдар ішкі орбитальдардағы бос орындар сыртқы орбитальдардан электрондармен толтырылған кезде тұрақты күйге оралады. Мұндай ауысу екінші фотон түрінде энергия шығарумен бірге жүреді. Заттан шығатын осындай қайталама фотондардың жиынтығы қайталама рентген сәулелері деп аталады. Әр элементтің атомы қатаң анықталған энергиямен фотон шығарады. Бұл атомдар фотондар шығарған элементтердің тізімін анықтауға мүмкіндік береді, осылайша зерттелетін заттың құрамын немесе тіпті ондағы қоспалардың нақты мөлшерін анықтайды. Дәл осы мақсатта Rigaku "MiniFlex 600" (Жапония) рентгендік дифрактометр қолданылды (11-

сурет). Ол шағылысқан рентген сәулесінің қарқындылығының дифракция бұрышына тәуелділігін өлшеуге арналған.



11-сурет. Рентгендік дифрактометр құрылғысы

2.2.9 Жасуша санын анықтау (биологиялық әдіс)

Жасуша концентрациясын анықтау үшін алдымен Горяев камерасында олардың меншікті көлемдегі саны анықталады. Хром (VI) иондарының 10^{-5} - 10^{-1} концентрация аралығындағы ерітінділері дайындалып, жаңадан егілген балдыр жасушаларына қосылады. 1-7 күн аралығында олардың оптикалық тығыздықтары арқылы, көлемдегі жасушалар саны саналып отырады. Осылайша тірі балдыр жасушаларына хром (VI) иондарының токсикалық әсері туралы сандық мәліметтер алуға болады және арнайы график тұрғызып, үлгілердің 4MP камера-мониторы бар EX30 маркалы тікелей зертханалық микроскопта (Қытай) алынған суреттері де СЭМ, ОМ әдістерінің нәтижелерін растауға көмектеседі.

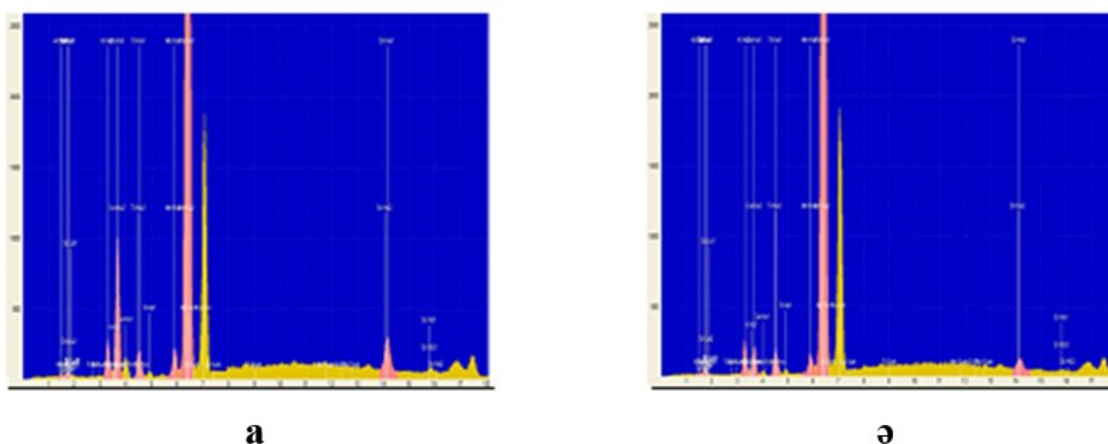
2.3 Қышқылдық және термиялық белсендірілген цеолит минералы

Қолданар алдында кез келген сазды адсорбенттер мен нанокөмпозиттер әдетте тазартылады, себебі олардың табиғи құрамында кейбір органикалық заттар, гидроксидтер мен карбонаттар болуы мүмкін. Олар минералдың сипаттамаларын бұзады. Ал тазартудың ең қарапайым жолы – бұл қышқыл және дистильденген сулармен жуудың нәтижесінде ион алмасу арқылы бізге қажетсіз қосылыстардан құтылу.

Цеолит минералын бөлшектерінің размері 10 – 60 мкм аралығында ұсақ електен (FRITSCН Analysette 3) өткізіп, екі рет дистильденген сумен шайылды. Алайда, цеолит бөлшектері сулы ортада ұзақ уақыт ұсталған кезде саздың жұқа бөлшектерінің сілтіленуіне байланысты суспензияның

оптикалық тығыздығын арттырды, бұл олардың спектрофотометриялық талдауына қиындықтар туғызды. Осыған байланысты цеолит бөлшектеріне термоқышқылды белсендіру жүргізілді. Минералды қышқылмен және жоғары температурамен өңдеу әдісі қолданылды, ол саздарды қоспалардан тазарту үшін кеңінен қолданылады [126]. Ол үшін дистильденген сумен жуылған 50 г цеолитті 500 мл жалпақ түпті колбаға салып, 15%-тік күкірт қышқылынан 250 мл құйып, араластырылады. 2 сағат бойы су моншасында қыздырып, сосын бөлме температурасына (298 К) дейін суытылып, натрий гидроксиді көмегімен рН ортасын 6,5 – 7,0 шамасына дейін келтірілді. Осылай декантация әдістерін пайдаланып, сұйықтықтан 2 – 3 минут бойы центрифуга арқылы бөліп, фарфор кесеге салып, пеште 500 К температурада кептірілді.

Цеолит термоқышқылды өңдеуден кейін минерал құрамындағы Ca, Al, Ti, Mn және Sr мөлшері азайғаны анықталды, ал Ca, Al және Sr құрамының төмендеуі ерекше байқалды (12-сурет, 3-кесте). Егер бастапқы үлгідегі Ca мөлшері 8,9% болса, өңдеуден кейін ол 1,8% дейін төмендеді, Sr - 2,1% - дан 0,5% - ға дейін төмендеді. Al мөлшері 24,3% - дан 16,6% - ға дейін төмендеді. Сонымен қатар, кремний мен темірдің айтарлықтай өсуі байқалады. Цеолит құрамының бұл өзгеруі минералдың құрамындағы Ca, Ti, Mn және Sr қосылыстары термоқышқылды өңдеу кезінде оңай жойылатын қоспалар ретінде табылғанын көрсетеді. Al құрамының төмендеуін минералды құрылымның ерекше ыдырауымен түсіндіруге болады. Si және Fe мөлшерінің артуы басқа элементтер еріген кезде олардың цеолит массасына қосқан үлесінің артуына байланысты болуы мүмкін. Осы мәліметтерден Ca, Al, Ti, Mn және Sr иондары метаболикалық катиондардың рөлін атқарады, ал Si және Fe атомдары минералдың кристалдық торының негізгі компоненттері бола отырып, цеолит бетіндегі басқа заттардың адсорбциясында шешуші рөл атқарады.



12-сурет. Цеолиттің бастапқы (а) және термоқышқылды белсендіруден кейінгі (ә) рентгенфлюоресценттік талдау суреттері

3-кесте. Термоқышқылды белсендірудің цеолит құрамына әсері

| Негізгі элементтер | K | Ca | Si | Fe | Al | Ti | Mn | Sr |
|-------------------------------------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
| Массалық құрамы, % | | | | | | | | |
| Табиғи цеолит | 4,7 | 8,9 | 18,4 | 40,0 | 24,3 | 1,1 | 0,5 | 2,1 |
| Термоқышқылды белсендірілген цеолит | 5,0 | 1,8 | 29,1 | 45,8 | 16,6 | 0,9 | 0,3 | 0,5 |

2.4 Металл иондарының жасуша бетіндегі адсорбциясын зерттеу

Адсорбция процесі мен оның параметрлерін анықтау

Жасыл балдырлар адсорбент ретінде пайдаланылған кезде басқа микроағза жасушаларымен салыстырғанда олардың бетінің үлкен аймағына, байланыстырушы топтары көп шырыштың көлеміне және қоректік заттардың қарапайым қажеттілігіне байланысты кейбір қосымша артықшылықтарға ие деп сипатталады [127]. Сорбат пен сорбенттің өзара әсерлесуі мен сорбенттердің қабілеттерін білу үшін кейбір адсорбциялық параметрлерді анықтаған дұрыс. Ол үшін *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының суспензиясы мен концентрациясы $10^{-2} - 10^{-3}$ М Cr (NO₃)₃ · 9H₂O, K₂Cr₂O₇ тұздарының ерітінділері пайдаланылды. Жұмыс ерітінділері бастапқы ерітінділерді бидистилденген сумен сұйылту арқылы алынды. Балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III), Cr (VI) иондарын адсорбциялау үшін 10 мл балдыр суспензиясы әртүрлі концентрациядағы 10 мл Cr (III), Cr (VI) тұз ерітіндісімен араластырылып, қоспасы бөлме температурасында 2 сағат ұсталды. Содан кейін адсорбентті ерітіндіден бөлу үшін 3 минут центрифугаланды. Бөлінген ерітінді Agilent 240FS атомдық адсорбциялық спектрофотометрінде хром иондарының құрамына талданды.

Адсорбция келесі формуламен есептелді (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

мұндағы: q_e – адсорбция шамасы (мг/г); C_0 – Cr (III), Cr (VI) иондарының бастапқы концентрациясы (мг/л); C_e – Cr (III), Cr (VI) иондарының тепе – теңдік концентрациясы (мг/л); V – ерітіндінің көлемі (л); m – балдырлардың массасы (г).

Балдырлар жасушалары бетінен Cr (III), Cr (VI) иондарын десорбциялау үшін адсорбент массасы тепе-теңдік ерітіндісінен бөлініп, үстіне 10 мл-ден элюент (су) құйылады. Қоспа айналмалы шайқауышта 60 минут араластырылып, 2 сағатқа қалдырылды. Осыдан кейін адсорбент элюенттен сүзгі немесе центрифуга арқылы бөлініп, ерітінді Cr (III), Cr (VI) иондарының құрамына талданды.

Жасуша бетінен Cr (III), Cr (VI) иондарының десорбциясы D (%) келесі формула бойынша есептелді (2):

$$D = \frac{(C_i - C_{\text{eq}})}{A} \cdot 100 \quad (2)$$

мұндағы D – десорбция мөлшері, %; A – адсорбция мөлшері, мг/г.

Ал Cr (III) , Cr (VI) иондарының ерітіндіден бөліну дәрежесі R (%) төмендегі формула бойынша есептелді (3):

$$R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (3)$$

мұндағы C_i және C_e – ерітіндідегі Cr (III) , Cr (VI) иондарының бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л).

Адсорбциялық изотермалардың өңдеулері

Балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III) , Cr (VI) иондарының адсорбциясын зерттеу және адсорбциялық тепе-теңдік деректерін алу үшін адсорбция изотермаларын өңдеудің әртүрлі үлгілері пайдаланылды: Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радушкевич және Темкин [128-131].

Ленгмюр моделі металл иондарының адсорбциясы адсорбенттегі көршілес аймақтар арасындағы өзара әрекеттесусіз бір қабатты және біртекті беттерде жүреді деп болжайды. Бұл модельде сорбенттің адсорбциялық қабілеті мен процестің тепе-теңдік әрекеті туралы айтылады. Мұндай ақпаратты алу үшін Ленгмюр теңдеуі сызықты болуы керек (4):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

мұндағы Q_m және K_L сәйкесінше адсорбция қабілетін (мг/г) және сорбция энергиясын (л/г) білдіреді, олар Ленгмюр моделінің тұрақтылары ретінде қарастырылады.

Фрейндлих моделі гетерогенді және көп қабатты беттердегі адсорбция процесін түсіндіру үшін қолданылады. Фрейндлих моделінің сызықтық формасының теңдеуі келесідей (5):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

мұндағы K_f және n – сәйкесінше адсорбция қабілеті мен адсорбция қарқындылығы арасындағы байланысты білдіретін Фрейндлих моделінің тұрақтылары. $1/n$ және K_f параметрлерін анықтау үшін $\ln q_e$ мен $\ln C_e$ -ге

тәуелділік графигі құрылады. n мәні 1-10 аралығында болады. Бұл параметр адсорбция процесінің түрін білдіреді, яғни процесс физикалық әлде химиялық. Егер $n=1$ болса, онда адсорбция изотермасы сызықты болады, егер $n>1$ болса, адсорбция қолайлы физикалық процесс, ал егер $n<1$ болса, онда адсорбция химиялық, яғни адсорбент пен адсорбтивтің өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болған [131].

Дубинин-Радушкевич изотермасының моделі (D-R) Полянидің потенциалдық теориясына негізделген [132] және Ленгмюр моделімен салыстырғанда жалпылау ақпаратын береді. Сонымен қатар адсорбцияның физикалық немесе химиялық табиғатын анықтау үшін де қолданылады. Дубинин заттың адсорбциясының адсорбенттің микрокеуек қабырғаларына қарағанда олардың көлемінде жүру мүмкіндігі басым деп болжады [133]. Дубинин-Радушкевич моделінің сызықтық формасы келесідей (6, 7):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

мұндағы β ($\text{мол}^2/\text{J}^2$) және q_m ($\text{мг}/\text{г}$) Дубинин-Радушкевич моделінің тұрақтылары болып табылады; ε – Поляни потенциалы, R – газдардың әмбебап тұрақтысы, ал T – абсолютті температура (К). β және q_m тұрақтылары Дубинин-Радушкевич изотерма моделіндегі $\ln q_e$ -нің ε^2 -ге тәуелділік графигінің көлбеуі мен қиылысынан алынған. β мәні (8) теңдеуінен алынған адсорбцияның (E) орташа энергиясын білдіреді:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

Адсорбцияның бос энергиясының мөлшері бойынша адсорбция процесінің түрін анықтауға болады. Егер ол 8 кДж/моль-ден аз болса, онда адсорбция физикалық, ал егер ол 8 – 16 кДж/моль аралығында болса, онда адсорбция ион алмасу түріне жатады [134]. Тиісінше, бос энергияның жоғары мәндерін химиялық адсорбцияға жатқызуға болады.

Темкин изотермасы адсорбциялық жылудың төмендеуі адсорбция изотермасының сызықтық және сызықтық түріне алып келеді деп болжайды және оның теңдеуі келесідей (9-10):

$$q_e = B \ln(A \times C_e) \quad (9)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (10)$$

мұндағы A (л/мг) және b_T (кДж/моль) – Темкин тұрақтылары.

Темкиннің адсорбция моделі адсорбенттегі адсорбция орталықтары бірдей емес және адсорбция коэффициенттері мен энергиялары әртүрлі деп болжайды [129, 135]. Егер адсорбция учаскелері адсорбция энергиясының төмендеуіне сәйкес орналастырылса, онда Темкиннің адсорбция энергиясының өзгеруі көршілес екі белсенді орталық арасындағы адсорбция энергиясының айырмашылығына пропорционалды болады.

2.5 Адсорбция үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтау

Адсорбциялық тепе-теңдікке температураның әсері оны 298-ден 328 К аралығында анықтау арқылы зерттеледі. Сулы ерітінділерден Cr (III), Cr (VI) иондары адсорбциясының кинетикасын зерттеу үшін псевдо-бірінші ретті, псевдо-екінші ретті кинетикалық модельдер, кеуектік диффузияны сипаттайтын Моррис-Вебер және Елович модельдері қолданылады; есептеулер (11-14) формулалар бойынша жүргізіледі [128-130, 136]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - tk_1 \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

$$q_t = K_{\text{int}} \sqrt{t} + C_i \quad (13)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (14)$$

мұндағы q_t және q_e – адсорбент грамына келетін (мг/г) адсорбциялық қабілет, адсорбция жылдамдығы k_1 (мин⁻¹), кинетикалық модельдің тұрақты квазикадраттық жылдамдығы k_2 (г·мг⁻¹·мин⁻¹), K_{int} – бөлшектердің ішіндегі диффузияның тұрақты жылдамдығы, C_i - шекаралық әсерге сәйкес келетін бастапқы адсорбция жылдамдығы (мг · г⁻¹ · мин⁻¹), β – десорбция константасы (г·мг⁻¹).

Балдыр жасушаларының бетіндегі металл иондарының адсорбциясының термодинамикасын зерттеу үшін термодинамикалық константалар есептеледі, энтальпия, бос энергия және энтропия (15-17) [128-130, 135-136]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_D \quad (15)$$

$$k_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

$$\ln k = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{RT} \quad (17)$$

мұндағы q_e – тепе-теңдік күйінде адсорбцияланған металл иондарының үлесі, ал T - температура, К.

2.6 Десорбция және сорбенттердің регенерациясы

Адсорбенттердің десорбциясы сорбенттерді қайта қолдану мәселелерін қарастыруға мүмкіндік береді. Ол үшін $0,5 \pm 0,0005$ г жасушалы биосорбенттерге сорбцияланған ауыр металл иондарын бөлме температурасында таңдалған элюенттің 20 мл ерітіндісінде 2-10 сағат аралығында шайқау арқылы 298 К температурада ұстайды. Регенерация үшін адсорбенттер бөлініп түссізденгенше бірнеше рет элюент арқылы жуылады. Содан кейін центрифугалау арқылы жиналып, вакуумда кептіруден кейін адсорбатты қайтадан қолданады. Адсорбция– десорбция үрдістерінің циклы дәйекті түрде өткізіледі. Адсорбенттерді қалпына келтіру мынадай теңдеуден алынды:

$$n = \frac{m_1}{0,5 \text{ г}} \cdot 100\% \quad (18)$$

мұндағы m_1 (г) – қайта өңделген адсорбенттер массасы.

Тәжірибелер 3 реттен қайталанды, нәтижелерін статистикалық өңдеу келесі теңдеулерде көрсетілгендей үлгілердің орташа мәнін (\bar{x}) (19) және стандартты ауытқуды (S) (20) есептеу арқылы анықталды:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (19)$$

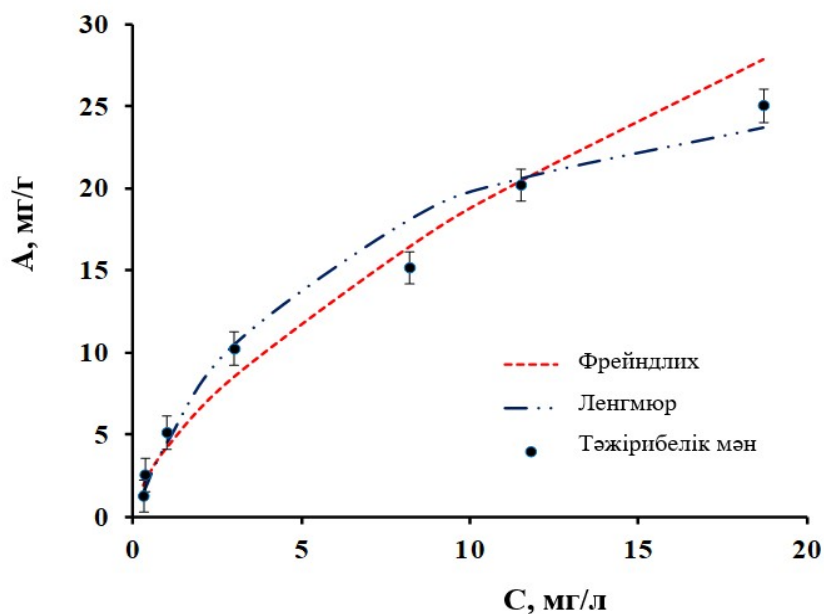
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (20)$$

мұндағы x_i және n сәйкесінше әр үлгінің мәні мен үлгілер саны.

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы

Spirulina platensis – жоғары өнімділігі, ақуызы және биоактивтілігінің арқасында сәтті коммерцияланған жіп тәрізді цианобактерия [137]. *Spirulina platensis* балдырлары жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясын зерттеу изотерманың кеуекті адсорбенттерге тән түрі екенін көрсетті (13-сурет). Бұл бетінің қанықтылығын көрсететін шексіз көтерілу қисығына ұқсас адсорбция изотермалары, басқа микроағза жасушаларының адсорбция мәндеріне сай келеді [63, 138, 139]. Балдырлар бактериялар мен саңырауқұлақтарға қарағанда биосорбент ретінде кейбір артықшылықтарға ие, өйткені олар әдетте улы заттар шығармайды және қоректік заттарға қажеттілігі төмен. Автотрофты, яғни бейорганикалық заттардан тіршілігіне қажетті органикалық заттар түзетін болғандықтан, олар көп мөлшерде биомасса шығарады. Металдардың балдырлармен сорбциясы әдетте металл ионының зарядына, балдырлардың түріне және ерітіндідегі металл иондарына байланысты [140]. Олардың құрамында полифенолдар, полисахаридтер, липидтер, белоктар, витаминдер және каротиноидтар сияқты әртүрлі биоактивті заттар бар, оларда амин және теріс заряды бар бірнеше белсенді топтар бар, мысалы, карбоксил, фосфат және гидроксил, олар улы ауыр металдармен берік байланыс түзеді [31, 33, 35, 141].



$T=298\text{ K}$, $t=24$ сағат, $m_{\text{адсорбент}}=0,125$ г, $\text{pH}=6,5$

13-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбция изотермасы

Ленгмюр және Фрейндлих изотермаларының адсорбция теңдеулері сызықты теңдеуге сәйкес келді. Екі теңдеу бойынша есептелген параметрлердің мәндері 4-кестеде келтірілген.

4-кесте. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясы үшін Фрейндлих пен Ленгмюр изотерма параметрлері

| Адсорбент | Т, К | Ленгмюр бойынша | | | Фрейндлих бойынша | | |
|---------------------------------------|------|-----------------|------------------|-------|-------------------|--------------|-------|
| | | K_L , л/мг | A_{max} , мг/г | R^2 | 1/n | K_F , мг/г | R^2 |
| <i>Spirulina platensis</i> жасушалары | 298 | 0,17 | 31,25±0,33 | 0,950 | 0,65 | 4,19 | 0,960 |

Ленгмюр моделі бойынша корреляция коэффициентінің мәндері (R^2) Фрейндлих корреляция коэффициентінің мәндерінен төмен, бірақ Cr (III) иондарының төмен концентрациясында эксперименттік деректер Ленгмюр жуықтау сызығына сәйкес келеді. Өлшемсіз фактор $K_L < 1$, бұл адсорбцияның қолайлылығын көрсетеді және бір қабатты процеске сәйкес келеді [142]. Егер 1/n мәні 0,1–1,0 аралығында болса, адсорбентті берілген адсорбция процесі үшін қолайлы деп санау керек [143, 144]. *Spirulina platensis* жасушаларының бетінде Cr (III) иондарының адсорбциясы жағдайында 1/n мәні 0,65 құрайды, бұл Cr (III) иондарын бөлу үшін адсорбенттің қолайлылығын растайды. Тәжірибелік деректер модельдік изотермалармен салыстырылды (13-сурет), яғни Ленгмюр мен Фрейндлихтің екі тәсілі де Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбция процесін қанағаттанарлықтай сипаттайды деп айтуға болады.

Максималды адсорбция мөлшері (A_{max}) 31,25 мг/г тең болды, бұл кейбір адсорбенттермен салыстырғанда әлдеқайда жоғары шама, сондықтан Cr (III) иондары балдыр жасушаларымен байланысуға бейім деп болжауға болады. [145] жұмыстың мәліметтері бойынша, *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясы 10 – 40 мг/г аралығында болған. *Spirogyra spp.* балдыр жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының максималды адсорбция мәні 30,21 мг/г құрайды [146]. Ал *H. clathratus* және *C. barbata* жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының максималды адсорбциясы сәйкесінше 7,19 мг/г және 7,30 мг/г болды [147]. Тәжірибе барысында әр түрлі сорбенттердің A_{max} мәндерін салыстыру өте маңызды. Мысалы, [148] жұмыста Cr (III) иондары үшін есептелген A_{max} мәндері келесі ретпен төмендейді деген қорытындыға келген: қоңыр (*Fucus vesiculosus*) > жасыл > қызыл (*Palmaria palmate*). Сонымен қатар, *Bacillus subtilis* жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының максималды адсорбциясы

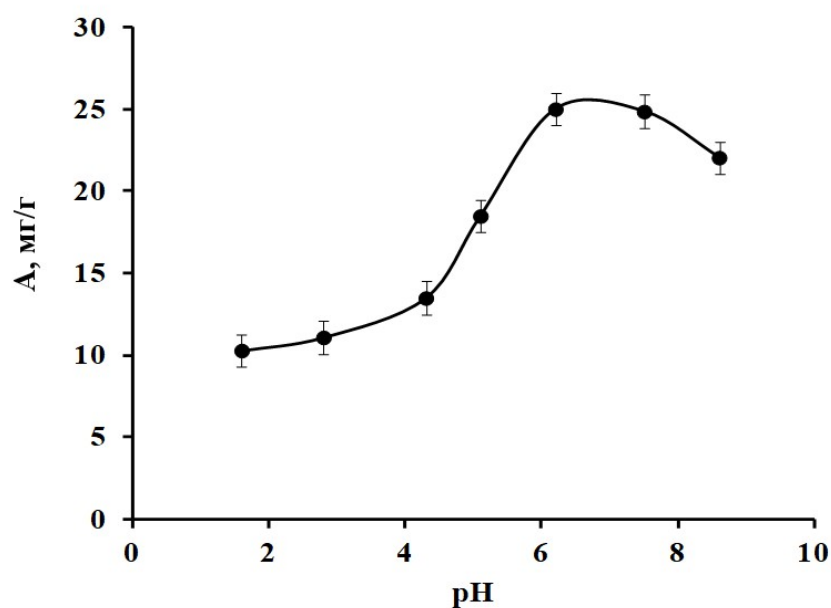
23,9 мг/г, алдын ала өңделген апельсин қабығында 9,43 мг/г, ал қалдықтардың *Karraphycus alvarezii* биомассасында 0,86 мг/г екенін көрсетті [149-151]. Осындай салыстырмалы мәліметтер мен Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша нәтижелер *Spirulina platensis* балдыр жасушалары Cr (III) иондарының сорбенттері ретінде пайдалануға әбден болатынын көрсетеді.

Ортаның рН – әртүрлі микроағза жасушаларының бетіндегі металл иондарының адсорбциясына әсер ететін ең маңызды фактор екені белгілі [152]. Сондықтан *Spirulina platensis* балдыры бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясына ортаның рН әсері зерттелді. Жасушаның бастапқы рН ортасы 10,1 екендігі анықталды және ортаның қышқылдануы адсорбция мөлшерінің төмендеуіне әкеледі (14-сурет). [153] жұмыста металл иондарының адсорбциялық қабілеті бастапқы рН мәндерінің жоғарылауымен артатынын көрсеткен. Ортаның рН-ы 7 – 8 шамасында адсорбция максималды мәнге жетеді, ал сілтілі ортада ол біршама төмендейді. Қышқылды ортада қышқыл топтарының диссоциациясы H^+ иондарымен тежеледі, сондықтан ион алмасу реакцияларының жүруі немесе металл катиондарының қышқыл топтарына электростатикалық тартылуы қиынға соғады. Сонымен қатар, рН төмен болған кезде амин топтары протонданады және бұл олардың Cr (III) иондарымен арасындағы комплекс түзілу реакциясына кедергі жасайды. Дегенмен, Cr (III) иондарының бір бөлігі балдырлардың бетінде әлі де адсорбцияланады, ал рН 2 – 5 диапазонындағы адсорбция мөлшері 12 – 18 мг/г құрайды.

Cr (III) иондары гидроксид иондарымен рН-қа байланысты түрлі қосылыстар түзеді: рН мәндері 3,8 - ден 6,3-ке дейін $CrOH^{2+}$ (кейде рН 2-ден 6,3-ке дейін болуы мүмкін), рН мәндері 6,3-тен 11,5-ке дейін $Cr(OH)_3$ және $pH > 11,5$ жағдайында $Cr(OH)_4$. Қоршаған ортадағы хром иондарының төмен концентрациясында кездесетін көп ядролы бөлшектер [$Cr_2(OH)_2^{4+}$ және $Cr_3(OH)_4^{5+}$] жалпы еритін хромға айтарлықтай ықпал етпейді. Яғни, хром бөлшектері ортаның рН шамасы 4 болған жағдайда: Cr^{3+} (30%), $CrOH^{2+}$ (40%), $Cr_2(OH)_2^{4+}$ (26%) және $Cr_3(OH)_4^{5+}$ (4%) сияқты пайыздық көреткіштерде болуы мүмкін [154].

Микроағза жасушаларының беті жеткілікті жоғары теріс зарядқа ие, ол рН-тың жоғары қышқыл диапазонында да, жоғары сілтілі диапазонда да іс жүзінде өзгермейді [155]. Жасуша бетінде зарядтың пайда болуы диссоциацияланған амин, карбоксил, гидроксил, сульфонат және фосфор қышқыл топтарының болуына байланысты. Фосфат топтары негізінен гликопротеидтерде кездеседі және адсорбцияда маңызды рөл атқарады, өйткені олар $pH > 3$ ортада теріс заряд көрсете алады [22]. *Chlorella vulgaris* микробалдырының изоэлектрлік нүктесі (pI) рН 3-те, ал *Spirulina platensis* үшін pI 2,8 – 3,5 екендігі туралы деректер бар [156]. рН шамасы pI-дан төмен жағдайда, функционалды топтардың протондалу себебінен металдың сіңуі төмендейді. Сонымен қатар, қышқылды ортада ерітіндіде хром иондары

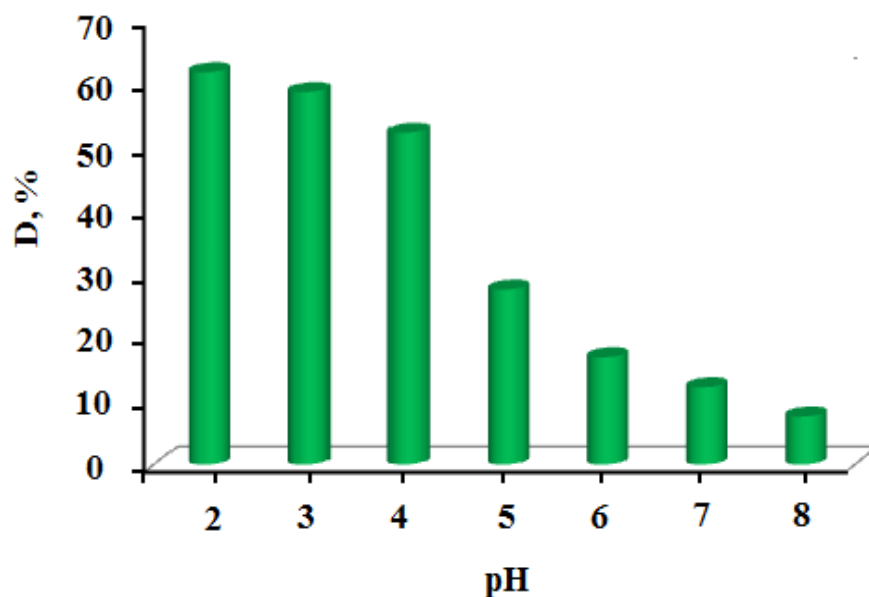
көлемді гидратталған бөлшектер түрінде $(Cr(H_2O)_6)^{3+}$ болады, өйткені олардың микрокеукті адсорбент жүйесіне ену үшін өлшемі өте үлкен [157]. Дегенмен, Cr (III) иондарын *Spirulina platensis* балдырымен байланыстырудағы фосфат топтарының рөлі басым екенін болжауға болады. рН > 6 аймақта адсорбция мәндерінің төмендеуін балдырлар бетіндегі металл иондарының адсорбциясына кедергі келтіретін Cr (III) иондарының $Cr(OH)_3$ ретінде тұнуымен түсіндіруге болады. Сонымен қатар, бұл рН аймағында Cr (III) иондары теріс зарядталған $[Cr(OH)_4(H_2O)_3]^-$, $[Cr(OH)_5(H_2O)]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$ күрделі иондар түрінде болуы мүмкін, нәтижесінде анионды фосфат топтарымен электростатикалық тебіліс күштері пайда болады [158, 159].



$T=298\text{ K}$, $t=24\text{ сағ}$, $C_0=10^{-2}\text{ моль/л}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$

14-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының ортаның рН-на тәуелділігі

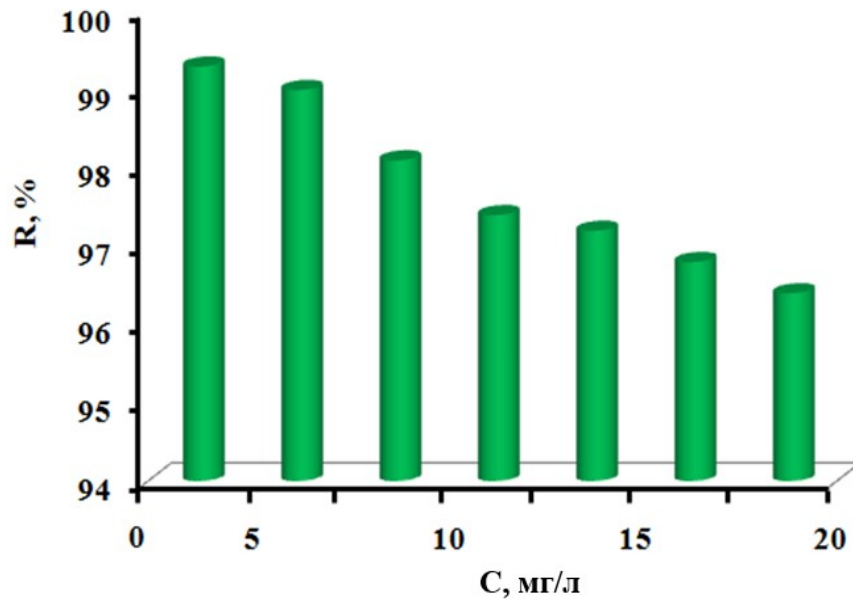
Spirulina platensis балдыр жасушалары бетінен Cr (III) иондарының десорбциясы бойынша зерттеулер жүргізілді (15-сурет). Бұл тәжірибелерде адсорбция мәні 25,0 мг/г балдыр үлгілері пайдаланылды. Десорбция шамасы ортаның рН төмендеуімен артады, рН 2-де максималды мәнге жетеді. рН 2-ден 8-ге дейін жоғарылаған кезде Cr (III) иондарының десорбциясы 65,5% - дан 8,01% - ға дейін төмендейді. Қышқыл ортада балдыр жасушаларындағы фосфат және карбоксил топтарымен байланысу үшін Cr (III) иондарымен бәсекелесетін қышқылдың H^+ иондары металл иондарының десорбциясына әкелетіні анық.



$T=298\text{ K}$, $t=24\text{ сағ}$, $C_0=10^{-2}\text{ моль/л}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$
 15-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетінен десорбциясының орта рН-на тәуелділігі

Сонымен қатар, төмен рН мәндерінде амин топтарының протондануы мүмкін, бұл координациялық кешендердің бұзылуына және Cr (III) иондарының сулы ортаға шығуына әкеледі. Ортаның рН жоғарылауы Cr (III) иондарымен байланыса алатын фосфат пен карбоксил топтарының диссоциациялануына оң ықпал етеді, сондықтан десорбция азаяды. Орта рН-ын өзгерту – Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдырының бетіндегі адсорбциясы мен бетінен десорбциясын реттеудің тиімді жолы болып табылады.

Сулы ерітінділерден Cr (III) иондарын толығымен бөліп алуда ерітіндідегі металл иондарын байланыстыру үшін жеткілікті жасушаларды енгізу қажет. Шынында да, 16-суреттен көріп отырғанымыздай, 0,1–0,5 мг/л ерітіндідегі Cr (III) иондарының бастапқы концентрациясында металл иондарын бөлудің тиімділік дәрежесі 98,5–99,3% құрайды. Алайда, Cr (III) иондары концентрациясының және балдырлардың тұрақты массасының (0,125 г) одан әрі жоғарылауымен бөліп алу дәрежесі монотонды түрде төмендейді және 20 мг/л концентрациясында 96,4% дейін төмендейді.



$T=298\text{ K}$, $t=24\text{ сағ}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$

16-сурет. Cr (III) иондарының ерітіндіден бөліну дәрежесінің (R) концентрацияға тәуелділігі

Себебі 0,1–0,5 мг/л ерітіндідегі Cr (III) иондарының бастапқы концентрациясында металл иондарының саны мен жасушаның беттік ауданының қатынасы оңтайлы болады. Cr (III) иондары концентрациясы жоғарылағанда, функционалдық топтармен өзара әрекеттесуден соң олардың артықтығы байқалады. Сондықтан кейбіреулері ерітіндіде бос қалады, бұл ерітіндіден Cr (III) иондарының жойылу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. [160] жұмыста құрғақ биомасса *Sp. platensis* көмегімен Cr (III) иондарының жойылуын бағалады. 93 және 86% бөліну дәрежелері сәйкесінше 25 және 35 мг/л Cr (III) иондарының концентрациясында қол жеткізілді, ал жоғары концентрацияда жою айтарлықтай төмен болды (сәйкесінше $C_0 = 50$ және 75 г/л кезінде 61 және 43%). Алайда, Cr (III) иондарының концентрациясының кең диапазонында – 0,1 мг/г - ден 20,0 мг/г - ге дейін бөліну дәрежесі 99,3-тен 96,4% - ға дейін аздап төмендейді. Бұл жерде сорбенттің биологиялық ерекшелігі пайда болуы мүмкін, яғни жасушалар өздерінің функционалдық топтарын қоректену көзі ретінде металл иондарын байланыстыру үшін бетіне шығарады.

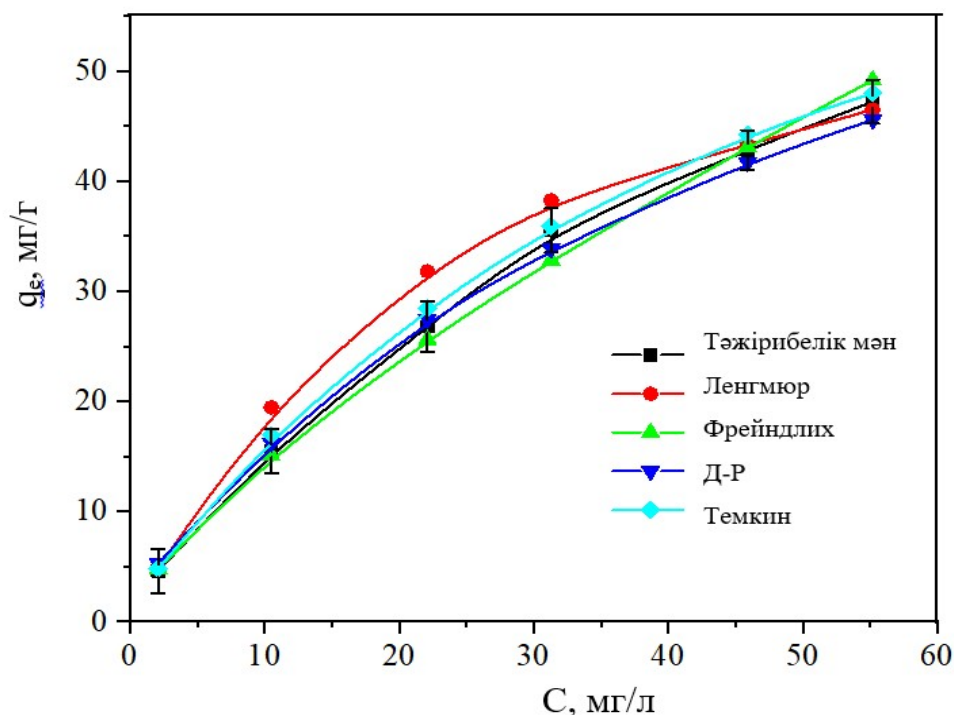
[161] және [162] жұмыстардың мәліметтері бойынша ағынды сулардағы Cr (III) иондарының ШРК 5 мг/л құрайды. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларын қолдана отырып, бастапқы концентрациясы 20,0 мг/л ерітінділерден Cr (III) иондарын бөліп алғаннан кейін (16-сурет), қалдық концентрациясы 0,72 мг/л құрайды. Сондықтан *Spirulina platensis* балдыр жасушаларын пайдалану металл иондарының биосорбент массасына оңтайлы

қатынасы, суды Cr (III) иондарынан қолайлы стандарттық деңгейге дейін тазартуды қамтамасыз ете алады.

Cr (VI) иондарының Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы

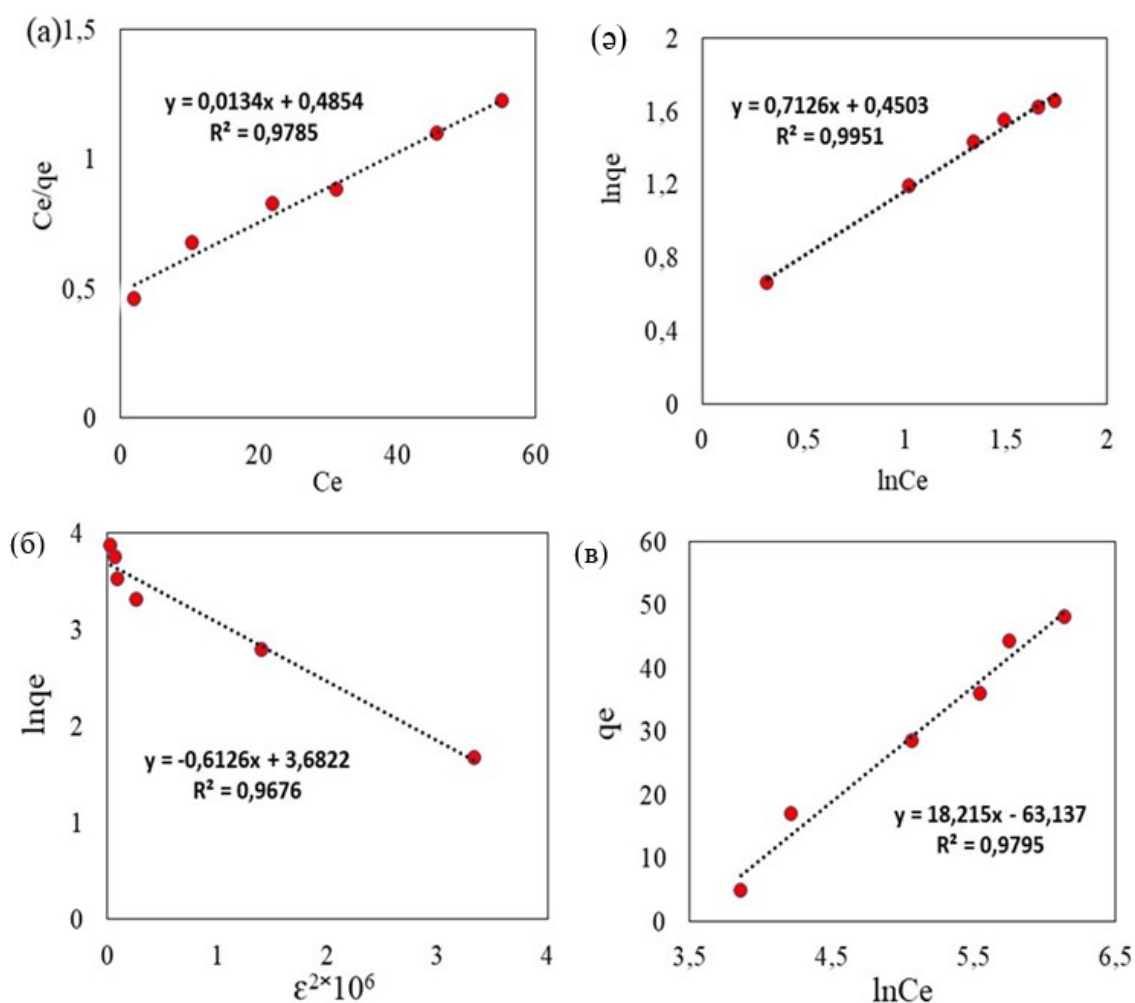
Балдыр жасушаларының бірнеше тобы бар. Көп жасушалы, спираль пішінді – спирулина болса, бір жасушалы, домалақ немесе сопақша пішінді – хлорелла болып келеді. Хлорелла құрамындағы хлорофилл пигментінің, әсіресе оттегінің нәтижесінде тотығу-тотықсыздану процестеріне қатысып, токсиндер мен кейбір ауыр және радиоактивті металдармен байланысып, оларды бөлуде маңызды роль атқарады. Сондықтан, сулы ерітінділерді Cr (VI) иондарынан тазартуда *Chlorella vulgaris ZBS1* жасыл балдыр жасушалары пайдаланылды.

Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясын зерттеу және адсорбциялық тепе-теңдік деректерін алу үшін адсорбция изотермаларының әртүрлі үлгілері пайдаланылды: Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радушкевич және Темкин [128-131]. Табылған адсорбция параметрлері 17 және 18 (а, ә, б, в) суреттерде көрсетілген.



$T=298\text{ K}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$, $C_0=10^{-3}\text{ моль/л}$, $\text{pH}=8,62$, $t=120\text{ мин}$
17-сурет. *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбция изотермалары

Корреляция коэффициентінің мәні (R^2) Фрейндлих изотермасы үшін максималды болды (18-сурет (ә)). Бұл Cr (VI) иондарының адсорбция процесі гетерогенді беттерде жүретіндігін көрсетеді. Бұл жағдайда Фрейндлих изотермасының ерекшелігі – ол көтеріліп жатқан шексіз қисықты білдіреді. Яғни, ол микроағза жасушалары бетінің металл иондарымен қанығуын сипаттамайды, өйткені жасушалар металл иондарының адсорбциясына жауап ретінде, олармен әрекеттесуге қабілетті жаңа функционалды топтарды шығарады. Сонымен қатар, микроағза жасушалары қоректік қор ретінде металл иондарының биоаккумуляциясына бейім [163].



18-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдырларының бетіндегі адсорбциясын Ленгмюр (а), Фрейндлих (ә), Дубинин-Радушкевич (б) және Темкин (в) модельдері бойынша өңдеу графиктері

Фрейндлих моделіндегі $1/n$ және K_f параметрлерінің мәндері сәйкесінше 0,713 және 2,82 мг/г анықталды (5-кесте). Фрейндлих $1/n$ константасы адсорбция энергиясымен байланысты, адсорбция қарқындылығын өлшейді және оның табиғатын көрсетеді. $1/n$ параметрі 0,5 – 1,0 аралығында болса,

адсорбент адсорбция үшін қолайлы болып саналады [164]. Яғни, n мәні 1,40-қа тең болуы адсорбцияның физикалық сипатын көрсетеді.

Ленгмюр моделі бойынша максималды адсорбция мәні (q_m) 74,63 мг/г, Ал Ленгмюр константасы 0,034 л/мг тең болды (5-кесте). Өзге әдебиеттермен салыстыру үшін, балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбция мөлшері *Halimeda gracilis* [165] және *Turbinaria ornata* [172] жасушаларында рН 4,9 – 5,0 жағдайында сәйкесінше 55,55 және 44,95 мг/г болған, алайда бұл тәжірибелер жоғары температурада жүргізілген (6-кесте).

Дубинин-Радушкевич моделі бойынша жүргізілген есептеулерге сәйкес максималды адсорбция (q_m) 39,73 мг/г құрайды, ал адсорбция процесінің бос энергиясы (E) 2,604 кДж/моль (5-кесте). Бос энергияның соншалықты төмен мәнін ескере отырып, *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясы физикалық процесс деп болжам жасауға болады.

Темкин моделі бойынша A тұрақтысы 18,215 л/мг, ал B_T мәні 0,023 кДж/моль (5-кесте). Энергияның бұл мәні адсорбент беті мен Cr (VI) иондарының өзара әрекеттесуі әлсіз екенін көрсетеді, сондықтан адсорбция физикалық процесс деген болжамды растайды.

5-кесте. Өртүрлі изотермалық модельдердің адсорбция параметрлері

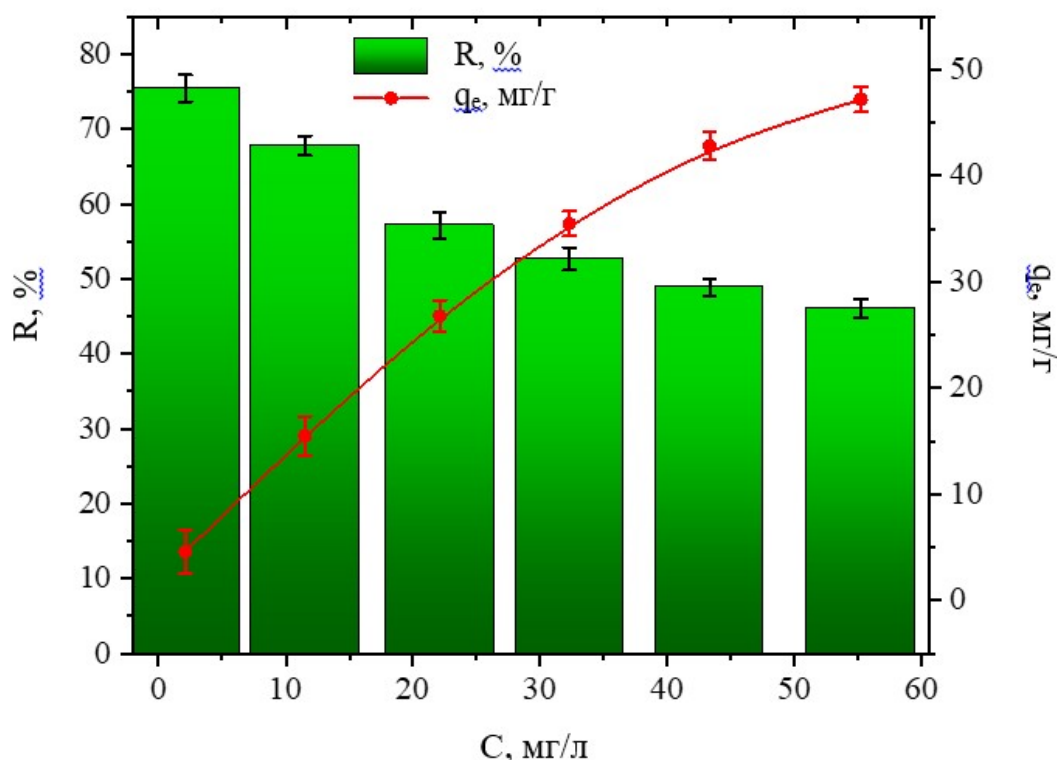
| Модельдер | Параметрлер | Адсорбент |
|--------------------------|--|--|
| | | <i>Chlorella vulgaris</i> ZBS1 балдыр жасушалары |
| Ленгмюр | K_L , л/мг | 0,034 |
| | q_m , мг/г | 74,63±2,02 |
| | R^2 | 0,9785 |
| Фрейндлих | $1/n$ | 0,713 |
| | K_f , мг/г | 2,82 |
| | R^2 | 0,9951 |
| Дубинин-Радушкевич (D-R) | E , кДж/моль | 2,604 |
| | q_m , мг/г | 39,73 |
| | $\beta \times 10^6$, моль ² /Дж ² | 0,001 |
| | R^2 | 0,9676 |
| Темкин | b_T , кДж/моль | 0,023 |
| | A , л/мг | 18,215 |
| | R^2 | 0,9795 |

6-кесте. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі максималды адсорбциясын әдеби деректермен салыстыру

| Сорбенттер | Q _m , мг/г | pH | Балдыр массасы, г | T, К | Cr(VI) иондарының бастапқы конц., мг/л | t, мин | Әдебиет тер |
|--------------------------------|--------------------------|-----|-------------------------|-------|---|--------|----------------|
| <i>Halimeda gracilis</i> | 55,55 | 4,9 | 2,2 | 308,2 | 50 | 60 | [165] |
| <i>Ulva compressa</i> L. | 21,66 | 2 | 6 | 323 | 25 | 96 | [166] |
| <i>S. bevanom</i> | 39,68 | 3 | 0,7 | 313 | 100 | 110 | [167] |
| <i>U. fasciata</i> | 47,62 | 1 | 0,05- 0,25 | 298 | 25-100 | 60 | [168] |
| <i>Rhizoclonium hookeri</i> | 67,3 | 2 | 1 | 298 | 1000 | 40 | [169] |
| <i>Azolla Filiculoidus</i> | 10,64 | 2 | 0,1 | 298 | 20-100 | 100 | [170] |
| <i>Sargassum tenerrimum</i> | 37,7 | 2 | 2 | 298 | 10 | 240 | [171] |
| <i>Turbinaria ornata</i> | 44,95 | 5 | 0,27 | 306,6 | 100 | 215 | [172] |
| <i>Fusarium subglutinans</i> | 16,52 | 4 | 6 | 303 | 25-150 | 60 | [173] |
| <i>Chlorella vulgaris</i> ZBS1 | 74,63 ±2,02 | 2 | 0,125 | 298 | 10-60 | 120 | [174] |

Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясы және оларды әртүрлі модельдер бойынша өңдеу деректеріне сүйене отырып, адсорбция негізінен физикалық, яғни ковалентті емес өзара әрекеттесулерге байланысты деп қорытынды жасауға болады. Адсорбцияның шамасы балдырлардың басқа түрлеріндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясымен салыстырылатын мәндерге ие болып отыр.

Ауыр металл иондарын ерітіндіден бөлу тиімділігі, әсіресе олардың бастапқы концентрациясына байланысты. Cr (VI) иондарының бастапқы концентрациясы 2,1-ден 55,2 мг/л-ге дейін жоғарылағанда, оларды *Chlorella vulgaris* ZBS1 арқылы бөліп алу дәрежесі 75,46-дан 46,08% - ға дейін төмендеді (19-сурет).



$T=298\text{ K}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$, $C_0=10^{-3}\text{ моль/л}$, $\text{pH}=8,62$, $t=120\text{ мин}$
 19-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушалары бетіндегі адсорбциясының және ерітіндіден бөліну дәрежесінің концентрацияға тәуелділігі

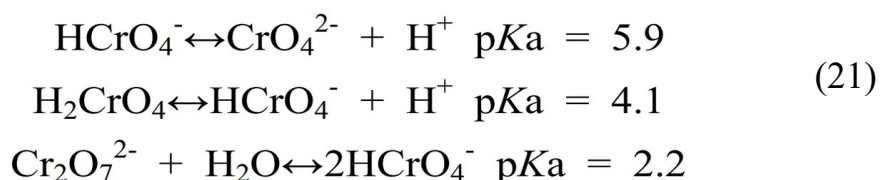
Cr (VI) тұзының төмен концентрациясында бөлудің жоғары дәрежесі байқалады, бұл адсорбция үшін қол жетімді адсорбент бетінің үлкен ауданына байланысты. Тұздың бастапқы концентрациясының жоғарылауымен Cr (VI) иондарының бөлу дәрежесі бос адсорбциялық учаскелер санының азаюына байланысты біртіндеп төмендейді. Бұл металл иондарының бастапқы концентрациясы адсорбция процесінің тиімділігінде маңызды рөл атқаратындығының дәлелі. Бастапқы концентрация сулы және қатты фазалар арасындағы металл ионының массалық тасымалдануына төзімділікті жеңу үшін маңызды қозғаушы күш береді [175]. Сонымен қатар, ауыр металдардың төмен концентрациясы гормезис құбылысына байланысты микробалдырлардың өсуін ынталандыратыны анықталды [176]. Оның мәні химиялық, физикалық немесе биологиялық факторлардың ең аз концентрациясы бактерияға, өсімдікке, жануарға немесе адамға мүлдем қарама-қарсы бағытта әсер ету мүмкіндігінде.

Cr (VI) иондарын адсорбциялау үшін балдыр жасушаларын пайдаланудың артықшылығын, ең алдымен, олардың бетінде Cr (VI) иондарымен байланыса алатын әртүрлі функционалды топтардың көп болуымен түсіндіруге болады. Бұл топтардың әртүрлілігі олардың түрлі

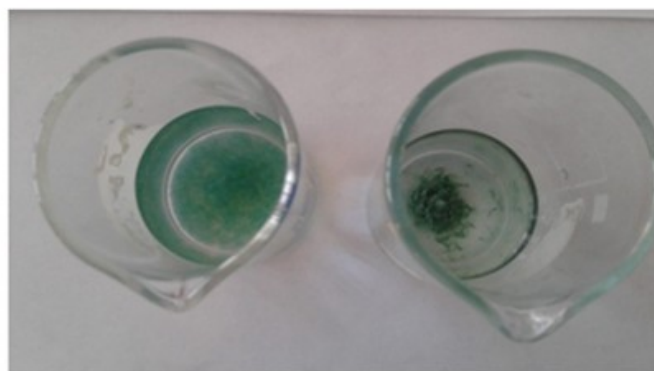
механизмдер арқылы металл иондарымен байланысуына әкеледі. Сонымен қатар, функционалды топтар Cr (VI) иондарының күйіне әсер етуі мүмкін [177].

Ортаның рН мөлшері ерітіндідегі металл иондарының пішінін және микроағза жасушаларының функционалды топтарының иондану дәрежесін анықтайтын маңызды фактор болып табылады [167]. Ол Cr (VI) ерітіндісінің күйіне, сондай-ақ микроағзалар жасуша бетінің функционалды топтарының таралуына айтарлықтай әсер етеді. Осыған байланысты балдыр жасушаларының Cr (VI) иондарын бөлу дәрежесіне қоршаған ортаның рН әсерін зерттеу қызығушылық тудырды.

Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларының бастапқы рН=8,62 тең болды. Зерттеу барысында рН мәні 1-ден 9-ға дейін өзгертілді (20-сурет). Суреттен жасушалардың бастапқы рН ортасына қарағанда қышқылдық ортада жиырылып, өлшемдерінің кішірейгені байқалады. Сондықтан, *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының көмегімен Cr (VI) иондарын бөліп алу дәрежесіне орта рН-ның әсері зерттелді (21-сурет). Ол Cr (VI) иондарын бөлу тиімділігі төмен рН (рН 1 – 2) кезінде жоғары (94,6 – 95,4%) екенін және рН мәндерінің жоғарылауымен бөліну дәрежесі айтарлықтай төмендейтінін көрсетеді. Хром (VI) иондары барлық рН жағдайында HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} сияқты анионды формада болады. рН мәні 2-ден 6-ға дейінгі аралықта басым хром ионы HCrO_4^- және $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ түрде болып табылады, ал 6-дан жоғарылағанда CrO_4^{2-} -ке айналады [177]. Бұл мәліметтерді келесі теңдеулер реті толықтырып, растай алады (21):



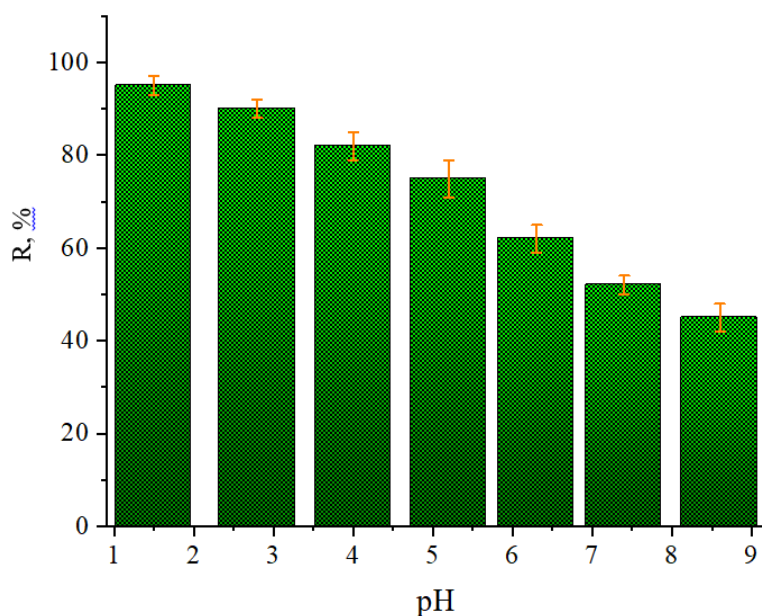
Қышқылдық ортада $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иондары қос теріс зарядқа байланысты адсорбент бетінде екі белсенді орталықты қажет етеді. Ал HCrO_4^- иондары тек бір орталықты талап етеді. Сонымен қатар, HCrO_4^- иондарының өлшемі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иондарымен салыстырғанда кіші мәнге ие екендігі айтылған. Сондықтан да [178] жұмыста осы иондарды бөліп алу дәрежесі жоғары болады деген тұжырымдар келтірілген.



а

ә

20-сурет. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары суспензиясының бастапқы (а) және қышқыл ортадағы (ә) көріністері



$T=298\text{ K}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$, $C_0=10^{-3}\text{ моль/л}$

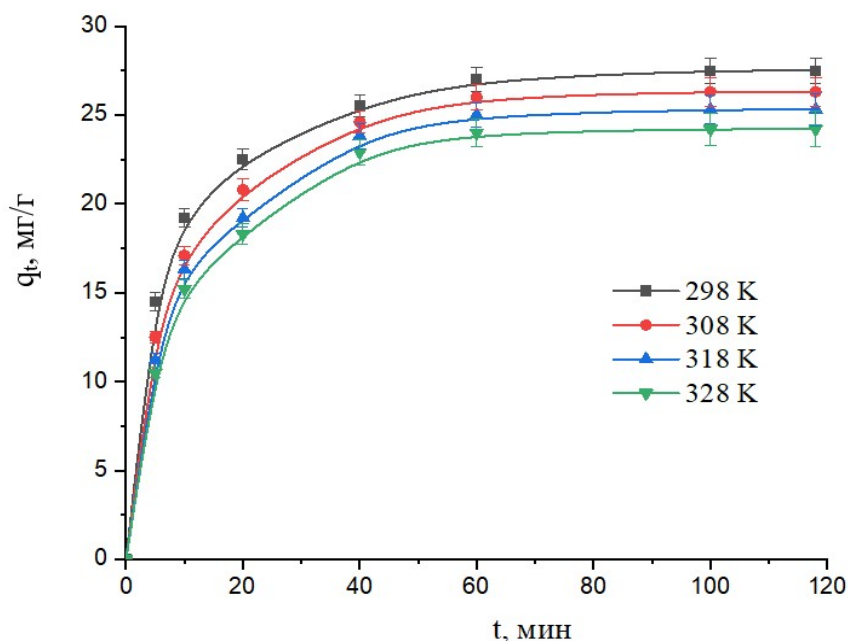
21-сурет. Cr (VI) иондарының ерітіндіден бөліну дәрежесінің ортаның рН-на тәуелділігі

Сонымен, Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары, ал Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушалары бетіндегі сорбциясы бағаланып, адсорбция нәтижелері Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радушкевич және Темкин модельдері шеңберінде өңделді. Максималды адсорбция мәні *Spirulina platensis*-та 31,25 мг/г және *Chlorella vulgaris* ZBS1-та 74,63 мг/г тең болды. Әртүрлі модельдер бойынша өңдеу деректеріне сүйене отырып, адсорбция негізінен физикалық, яғни ковалентті емес өзара әрекеттесулерге байланысты деп қорытынды жасауға болады. Металл

иондарының адсорбциясы, десорбциясы мен ерітіндіден бөліну дәрежесіне ортаның рН шамасының әсері мол, бұл адсорбент пен адсорбат молекулаларының арасында тек электростатикалық өзара әсерлесулер ғана емес, біршама ион алмасу, тотығу-тотықсыздану және донорлық-акцепторлық сияқты кейбір химиялық байланыстардың қатар жүретінімен түсіндіріледі. Әрекеттесу механизмін сипаттау кезінде Cr (III), Cr (VI) иондарының күйін ескеру қажет, ол көбінесе орта рН-ның мәндерімен анықталады.

3.1.1 Cr (III) және Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясын кинетикалық және термодинамикалық талдау

Spirulina platensis балдыр жасушалары адсорбенті мен Cr (III) иондарының арасындағы жанасу уақыты 2 сағат көлемінде жүргізілді (22-сурет). Жүйе температурасын 298-ден 328 К-ге дейін арттырғанда, адсорбция шамасының азаятыны байқалды. Бұл Cr (III) иондарының температура өскен сайын балдыр жасушаларымен әрекеттесу белсенділігі төмендейтінін білдіреді. Сонымен қатар, алғашқы сағатында Cr (III) иондарының сорбциясы тез жүріп, 60 минуттан кейін біртіндеп тұрақты жылдамдыққа жетті, яғни металл адсорбциясының жақсаруы байқалмады. Бұл балдыр жасушалары бетінің толық қанығуымен және хромның ерімейтін қосылыстарын түзуімен байланысты деп түсіндіріледі.



$$m_{\text{адсорбент}} = 0,125 \text{ г}, C_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}, \text{pH} = 6,5$$

22-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдырларының бетіндегі адсорбциясының кинетикалық қисықтары

Әртүрлі температурада Cr (III) иондарының адсорбциясы туралы тәжірибелік мәліметтер псевдо-бірінші (PFOM), псевдо-екінші (PSOM) реттік теңдеулерімен, бөлшек ішілік диффузияның кинетикалық моделімен (IPDM) және Елович моделімен (ELM) өңделді (23-сурет (а, ә, б, в)). *Spirulina platensis* балдыр жасушасының рН=10,1 тең екенін ескере отырып, зерттеу нәтижесінде алынған барлық төрт жылдамдық константалары мен оларға сәйкес R² мәндері 7-кестеде келтірілген. Онда тәжірибелік және есептік мәндерде алынған сорбенттің адсорбциялық қабілеті псевдо-бірінші реттік кинетикалық модельге (PFOM) сәйкес болып тұр. Сонымен қатар, ln(qe-qt) тәуелділігінің сызықтық графигі t бірлікке жақын және жоғары R² мәндеріне ие (0,9883-0,9957), бұл шамамен псевдо-бірінші реттік кинетиканың ыңғайлы екенін көрсетеді (23-сурет (а)). Керісінше, сорбциялық сыйымдылықтың (q_t) нәтижесі псевдо-екінші реттік кинетикалық модельде әлдеқайда жоғары, яғни эксперименттік және есептік мәндер бойынша псевдо-екінші реттік модельмен жақсы келісімді көрсетпейді. PFOM үшін ең жоғарғы корреляция коэффициенті (R²) 0,9957 тең және ол PSOM, IPDM және ELM-дегі (R²) мәндеріне қарағанда жоғары. Осылайша, осы зерттеуден *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясы псевдо-бірінші реттік кинетикалық модель бойынша жүретіндігі айқын көрінеді. PFOM-дағы k₁ мәндері ерітінді температурасының жоғарылауымен азаяды, бұл балдырлардың аниондық функционалды топтарының Cr (III) иондарымен тұнба түзу себебінен адсорбцияның төмендеуіне алып келеді, ал PSOM-да k₂ мәндерінің шамадан тыс азаюы, арнайы болжам жасау үшін жеткіліксіз (23-сурет (ә)). Есептелген адсорбция мәндерінің өте үлкен мәндері мен константа шамаларының өте аз болуы жүйені псевдо-екінші реттік кинетикалық модель бойынша сипаттауға мүмкіндік бермейді.

7-кесте. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясының кинетикалық параметрлері

| Температура (К) | Тәжірибелік мәліметтер q _t (мг/г) | PFOM | | | PSOM | | |
|-----------------|--|----------------------------|------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|
| | | q _{t1.cal} (мг/г) | k ₁ (1/мин) | R ² | q _{t2.cal} (мг/г) | k ₂ ((г/мин)/мг) | R ² |
| 298 | 31,25±0,22 | 30,73 | 0,02 | 0,9902 | 43,47 | 3·10 ⁻⁴ | 0,9702 |
| 308 | 28,85±0,53 | 28,36 | 0,02 | 0,9897 | 47,39 | 9·10 ⁻⁵ | 0,9797 |
| 318 | 26,00±0,88 | 25,29 | 0,01 | 0,9883 | 60,24 | 2·10 ⁻⁵ | 0,9807 |
| 328 | 25,08±1,02 | 25,02 | 0,01 | 0,9957 | 135,14 | 1·10 ⁻⁵ | 0,9945 |

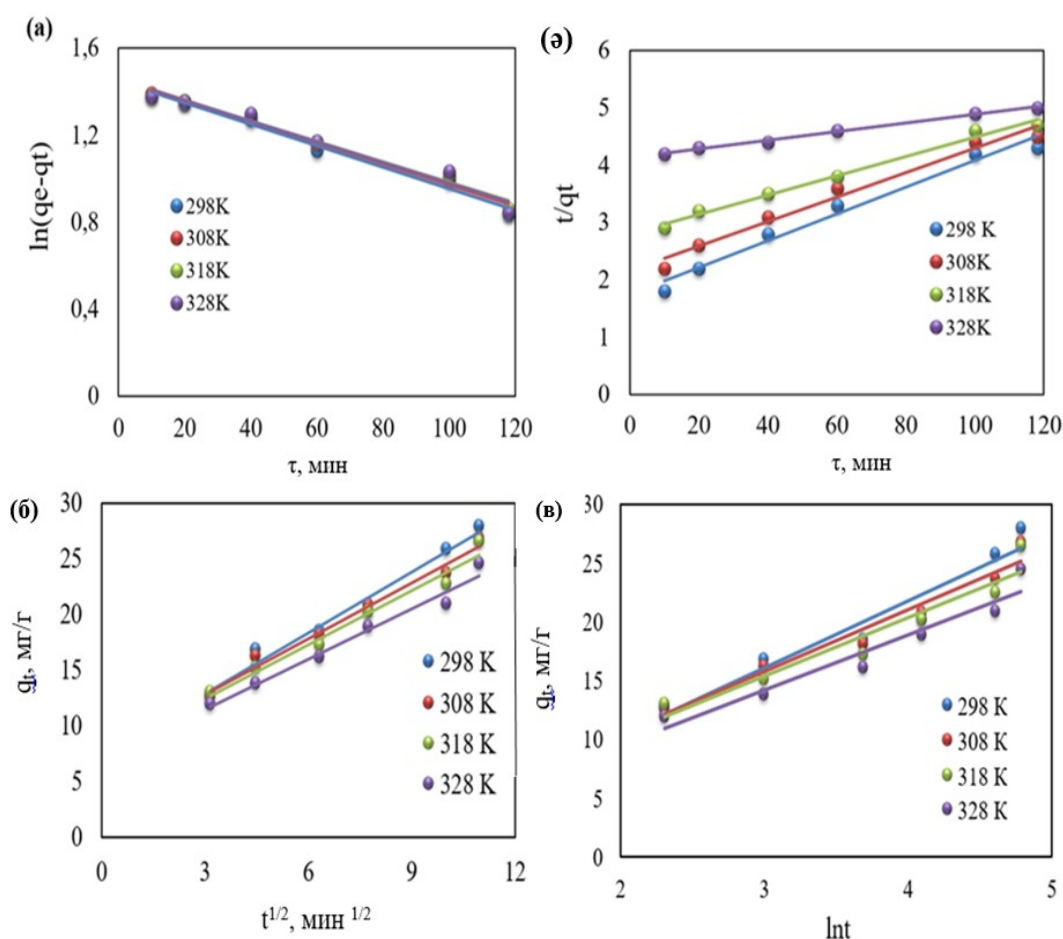
Адсорбция механизмі туралы көбірек білу үшін Cr (III) иондарының көлемді сұйықтықтан биосорбенттің кеуекті беткі қабатына ауысуын сорбция процесінде келесі үш кезеңнің кез келгені жақсы түсіндіре алады:

- 1) Cr (III) иондарының сұйық пленка арқылы биосорбенттің сыртқы фазасымен масса алмасуы (шекаралық қабаттағы диффузия);

- 2) Cr (III) иондарының биосорбенттің сыртқы бетінен сорбенттің ішкі құрылымының кеуектеріне (ішкі диффузия) тасымалдануы;
- 3) Белсенді орталықтардың кеуектеріндегі Cr (III) иондарының сорбциясы.

Жоғарыда аталған үш кезеңді қарастырудан бұрын жылдамдықты шектейтін өте жылдам қадамды білу қажет. Демек, сорбенттің Cr (III) сорбциясымен байланысты жылдамдықты реттеудің нақты сатысын анықтау үшін $t^{1/2}$ мен q_t тәуелділік графигін құру арқылы Вебер-Моррис теңдеуі қолданылады. 8-кестедегі сәйкестік нәтижелерінен C_i мәні Cr (III) иондарының адсорбциясы процесінде шекаралық қабаттардың температура артқан сайын жұқарғаны байқалады, бірақ PFOM-дағы q_{t1} мәндерінен 3 есеге аз. Бөлшекшілік диффузияның кинетикалық моделінің графигі сызықты (23-сурет (б)), алайда температураның жоғарылауымен Cr (III) иондарының бөлшекшілік диффузия жылдамдығын төмендетті, оны диффузия коэффициентінің азайғанынан байқауға болады. Бұл жоғары температурада хром иондарының адсорбенттің микрокеуектеріне енбегенін білдіреді және R^2 мәндері жоғарыдағы кинетикалық модельдерге қарағанда салыстырмалы түрде төмен болды, бұл бөлшекшілік диффузияның осы үдерістің жылдамдығын реттейтін ерекше қадам емес екендігіне кепілдік береді. Осы нәтиженің өзінен адсорбцияның жалпы тиімділігі сыртқы массаны тасымалдаудың, сондай-ақ бөлшекшілік диффузиясының ішінара режимінің біріктірілген әсеріне тәуелді болуы мүмкін деген болжам жасауға болады. Бұл зерттеудегі псевдо-бірінші реттік кинетикалық модель, бөлшекшілік диффузия да ауыр металды тиісті сорбенттерге сорбциялау үшін тасымалдау процесінде маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, бұл жағдайды алдағы бөлімдерде ИҚ және СЭМ нәтижелерінен де айқын көруге болады.

Сорбция үдерісін сипаттауда Елович моделінің де рөлі маңызды (ELM) (23-сурет (в)). Еловичтің моделі адсорбенттің белсенді орталықтары гетерогенді болуынан адсорбция энергиясы да әртүрлі болады деп есептейді [31, 32], бұл түрлі функционалды топтары бар биосорбент жағдайында өте орынды. Температура 328 К-ге дейін көтерілгенде α және β тұрақты мәндері айтарлықтай төмендеу болды: сәйкесінше 0,2123 г/мг·мин және 0,0084 г/мг (8-кесте). Мұндай α және β мәндері десорбция процесін ескере отырып, Cr (III) иондарының адсорбциясында физикалық адсорбциядан басқа химиялық адсорбция да қатысуы мүмкін екенін көрсетеді. Бұл жағдайда балдыр жасушалары мен металл иондарының адсорбциясы үшін екі жүйенің күйі де, балдыр жасушаларының функционалды топтары, сонымен қатар функционалды топтардың қатысуымен жүретін процестер де шешуші болады.

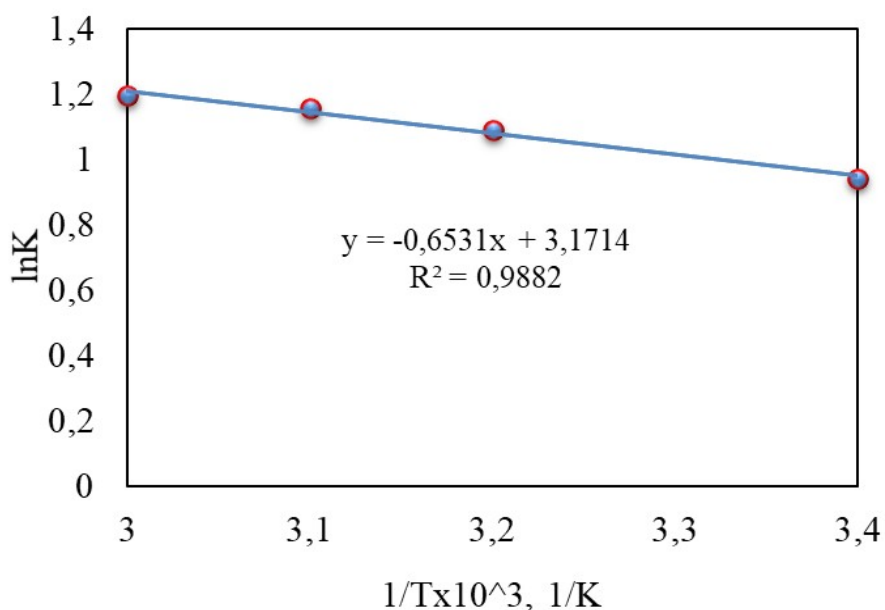


23-сурет. PFOM (а), PSOM (ә), IPDM (б) and ELM (в) кинетикалық графиктері

8-кесте. IPDM және ELM үшін кинетикалық параметрлер

| Температура (К) | IPDM | | | ELM | | |
|-----------------|--|--------------|--------|---------------------|----------------|--------|
| | k_{dif} (мг/г · мин ^{0.5}) | C_i (мг/г) | R^2 | α (мг/г·мин) | β (г/мг) | R^2 |
| 298 | 1,6411 | 8,1653 | 0,9354 | 0,1948 | 0,1179 | 0,9004 |
| 308 | 1,6101 | 8,0860 | 0,9632 | 0,1969 | 0,1020 | 0,9420 |
| 318 | 1,6083 | 7,6488 | 0,9713 | 0,2004 | 0,0782 | 0,9201 |
| 328 | 1,5118 | 6,9347 | 0,9762 | 0,2123 | 0,0084 | 0,9323 |

Cr (III) иондары адсорбциясының термодинамикалық параметрлеріне температураның әсері 24-суретте келтірілген және соның көмегімен 9-кестедегі мәндер есептелген. Есептелген термодинамикалық параметрлер сорбция процесінің орындылығын, экзотермиялық және біртекті өзіндік сипатын көрсетті.



24-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлерін есептеудегі lnK мен 1/T тәуелділігі

9-кесте. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлері

| | ΔH° (кДж/моль) | ΔS° (Дж/моль) | ΔG° (кДж/моль) | | | |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| | | | 298 К | 308 К | 318 К | 328 К |
| Cr (III) | 5,43±0,32 | 26,35±0,21 | -2,34±0,13 | -2,79±0,25 | -3,06±0,33 | -3,27±0,28 |

ΔG° -дің теріс мәндері *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (III) иондары адсорбциясының термодинамика тұрғысынан өздігінен жүретін үдеріс екенін көрсетті. Температураның жоғарылауымен ΔG° теріс мәнінің артуы Cr (III) иондарының адсорбция процесінің қолайлы болатындығын білдіреді, яғни адсорбент пен адсорбаттың байланысу күші артатындығын көрсетеді. Беттік белсенділіктің төмендеуіне байланысты металл иондарының адсорбенті экзотермиялық күйге жетті, бұл нәтижелер [179] әдебиеттегі мәліметтерге сәйкес келеді. Бірақ бұл мәліметтер *S. virgatum* қызыл биомассасы арқылы хромның жалпы санының адсорбциясын 20 – 50°C температурада қарастырғандағы нәтижелерден өзгеше, себебі жалпы хромның құрамындағы Cr (VI) иондарын ескеру жүйенің керісінше нәтижелер көрсететінін дәлелдейді [180].

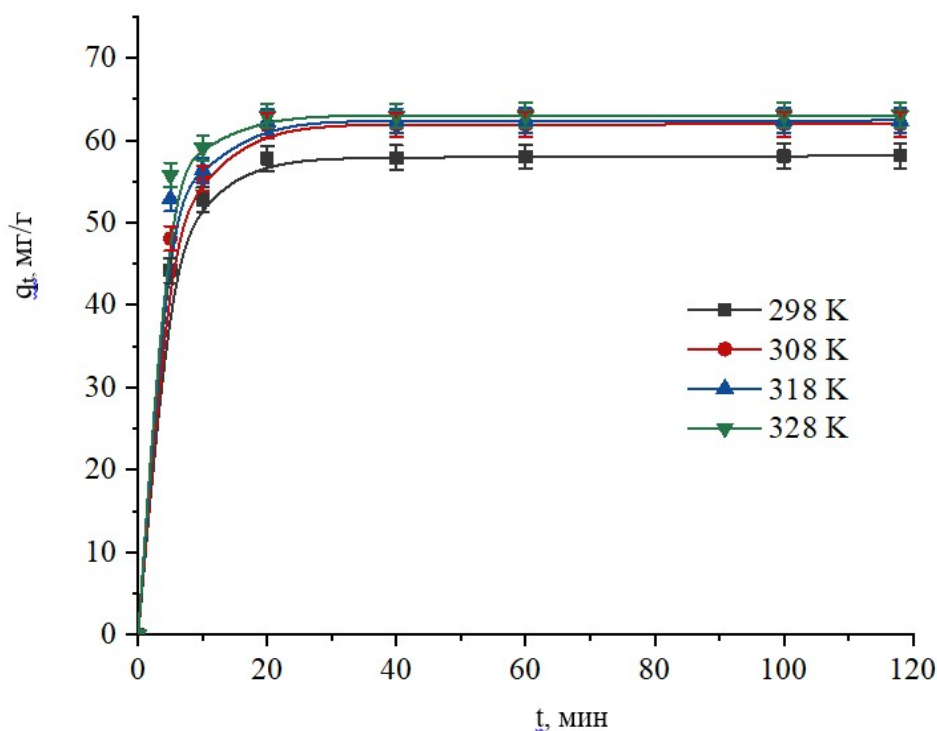
ΔH° мәндерінің оң болуы адсорбцияның эндотермиялық үрдіс екенін білдіреді және энтальпия факторы сорбция үрдісіндегі әрекеттесулерге ықпал етеді. Энтальпияның өзгерісі 20 кДж/моль шамасынан аз болуы, адсорбция

процесі негізінен физикалық өзара әрекеттесуге байланысты екенін көрсетеді.

Энтропия (ΔS°) хаос дәрежесін анықтайды және бұл параметрдің оң мәні адсорбция процесінде қатты/сұйық интерфейсте еркіндік дәрежесі жоғарылағанын, яғни ретсіздіктің артқанын көрсетеді [181]. Ол адсорбция процесінде адсорбат пен адсорбенттегі кейбір құрылымдық өзгерістермен байланысты диссоциативті механизм пайда болуын болжауға мүмкіндік береді [182]. Ол балдыр жасушалары бетінде алуан түрлі функционалды топтардың болуымен түсіндіріледі. Сонымен, жүйеде 298 – 328 К температура аралығында $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ шарты орындалады. Бұл адсорбция үрдісі энтальпиялық емес, энтропиялық өзгерістермен анықталатындығын көрсетеді.

Cr (VI) иондарының Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясын кинетикалық және термодинамикалық талдау

Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясына температураның әсері рН=8,62 кезінде төрт температурада зерттелді: 298, 308, 318 және 328 К. 25-суретте температура 298-ден 328 К-ге дейін көтерілгенде адсорбция мәні артатындығы байқалып тұр. Бұл Cr (VI) иондарының температура өскен сайын балдыр жасушаларымен белсендірек әрекет ете бастағанын білдіреді.



$$m_{\text{адсорбент}} = 0,125 \text{ г}, C_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}, \text{pH} = 8,62$$

25-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris ZBS1* балдырларының бетіндегі адсорбциясының кинетикалық қисықтары

[136] әдебиетте температураның жоғарылауымен *S. oligocystum* жасуша бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясы төмендейді, бұл адсорбенттің шөгуімен және оның белсенді орталықтарының тұз ерітіндісімен байланысының төмендеуімен түсіндіріледі. *Chlorella vulgaris* ZBS1 жағдайында жасушаның рН-ы 8,62 тең екенін ескеру қажет. Бұл жағдайда адсорбент беті де, Cr (VI) иондары да теріс зарядталған, сондықтан олардың арасында адсорбцияға кедергі келтіретін электростатикалық тебісу күштері басым әрекет етеді. Мұндағы температураның жоғарылауы адсорбенттің шөгуіне әкеледі, алайда шөгу Cr (VI) оксианиондарының электростатикалық тебілуіне қатысатын балдыр жасушасы бетіндегі теріс зарядталған топтардың көлегейленуіне апарады. Нәтижесінде температураның жоғарылауымен адсорбция мөлшері артады.

Әртүрлі температурада Cr (VI) иондарының адсорбциясы туралы эксперименттік мәліметтер псевдо-бірінші (PFOM), псевдо-екінші (PSOM) реттік теңдеулерімен, бөлшекшілік диффузияның кинетикалық моделімен (IPDM) және Елович моделімен (ELM) өңделді (26-сурет (а, ә, б, в)). 10-кестеден көріп тұрғанымыздай, 298 – 328 К температура диапазонында корреляция коэффициенті (R^2) PFOM және PSOM үшін сәйкесінше 0,8583 – 0,9702 және 0,9997 – 0,9998 диапазонында анықталды (26-сурет (а, ә)). PFOM адсорбция процесінің кинетикалық әрекетін сипаттауға жарамайды, өйткені Cr (VI) иондары адсорбциясының есептелген мәні ($q_{t,cal}$) тәжірибелік мәнге ($q_{t,exp.}$) қарағанда әлдеқайда төмен. PSOM үшін ең жоғарғы корреляция коэффициенті (R^2) 0,9998 тең және ол PFOM, IPDM және ELM-дегі (R^2) мәндеріне қарағанда жоғары. Бұл *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясын екінші ретті процесс ретінде сипаттауға болатынын көрсетеді. Сонымен қатар, PSOM-дағы $q_{t,cal}$ мен $q_{t,exp.}$ арасындағы айырмашылық, басқа зерттелген модельдерге қарағанда әлдеқайда аз, бұл адсорбция деректерінің екінші ретке сәйкестігін растайды. PSOM-дағы k_2 мәндері ерітінді температурасының жоғарылауымен жоғарылайды, бұл балдыр жасушаларының аниондық функционалды топтарының көлегейлену себебінен теріс зарядталған беттен Cr (VI) аниондарының электростатикалық тебілуінің төмендеуіне байланысты адсорбцияның жоғарылауына алып келеді, ал PFOM-да k_1 мәндерінің өзгеруі мұндай айқын тенденцияны иеленбейді. Алайда, PSOM процесінің кинетикалық жағдайын сипаттай алатын болғанымен, бұл модель балдыр жасушасы – Cr (VI) иондары жүйесіндегі фазалық ауысудың шекті жылдамдығы туралы ақпарат бермейді. Сондықтан оның шекті жылдамдығы Cr (VI) иондарының бөлшектерге немесе жасушалардың сұйық қабатына ену сатысымен байланысты болуы мүмкін [183].

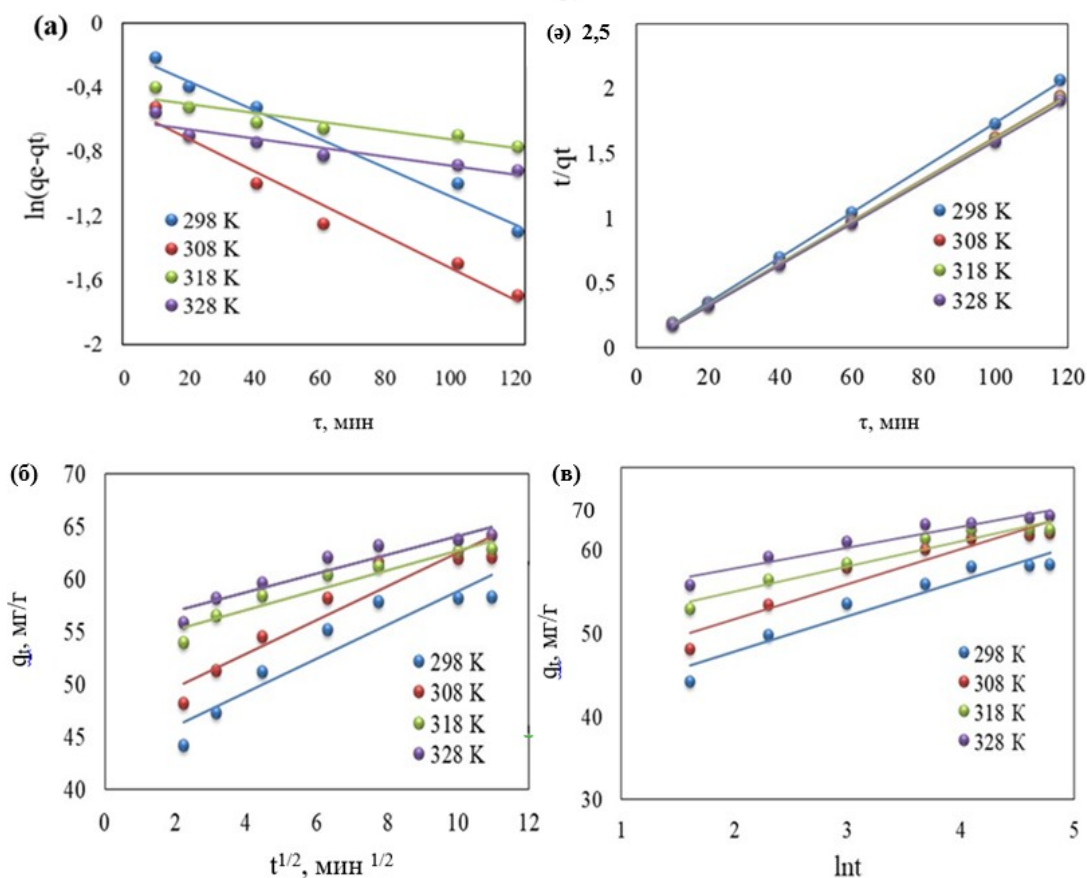
10-кесте. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдырларының бетіндегі адсорбциясының кинетикалық параметрлері

| Температура (К) | Тәжірибелік мәліметтер $q_{t.exp.}$, (мг/г) | PFOM | | | PSOM | | |
|-----------------|---|------------------------|------------------|--------|------------------------|-----------------------|--------|
| | | $q_{t1.cal}$ (мг/г) | k_1 (1/мин) | R^2 | $q_{t2.cal}$ (мг/г) | k_2 ((г/мин)/мг) | R^2 |
| 298 | 58,15±1,02 | 0,67 | 0,02 | 0,9702 | 57,80 | 0,10 | 0,9997 |
| 308 | 61,98±1,08 | 0,31 | 0,02 | 0,9697 | 61,72 | 0,10 | 0,9997 |
| 318 | 62,43±1,12 | 0,36 | 0,01 | 0,8583 | 62,11 | 0,13 | 0,9997 |
| 328 | 63,08±1,06 | 0,25 | 0,01 | 0,8857 | 62,50 | 0,23 | 0,9998 |

IPDM қадамның шекті өлшемін анықтау үшін пайдаланылды. 11-кестедегі жоғары C_i мәні металл Cr (VI) иондарының адсорбциясы процесінде шекаралық қабаттардың жоғары әсерін көрсетеді. Ерітінді температурасының жоғарылауымен адсорбенттің шекаралық қабатының қалыңдығы артады, бірақ PSOM-дағы q_{t2} мәндеріне тең емес. Бөлшекшілік диффузияның кинетикалық моделінің графигі сызықтық емес (26-сурет (б)), алайда температураның жоғарылауымен Cr (VI) иондарының бөлшекшілік диффузия константасы төмендейді, бұл балдыр жасушаларының құрамындағы белоктар мен полисахаридтердің макромолекулаларының полярлы емес учаскелері арасындағы гидрофобты әрекеттесулердің жоғарылауымен байланысты. Бұл тұжырым балдырлардың басқа сипаттамаларына қоса, Cr (VI) иондары мен *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасуша беті арасындағы электростатикалық тебілу адсорбция жылдамдығына да әсер етуі мүмкін екенін көрсетеді [184].

Ауыр металдардың адсорбциялық әрекетін сипаттау үшін қолданылатын тағы бір кинетикалық модель – Елович моделі (ELM) (26-сурет (в)). Елович моделі адсорбенттің белсенді орталықтары гетерогенді деп болжайды, бұл адсорбенттердің құрылымы аз, ал олардың беті гетерогенді, сондықтан адсорбция энергиясы әртүрлі дегенді білдіруі мүмкін [183, 185], бұл түрлі функционалды топтары бар биосорбент жағдайында таңқаларлық емес. Температура 328 К-ге дейін көтерілгенде α және β тұрақты мәндері айтарлықтай жоғары болды: сәйкесінше 21,346 г/мг·мин және 0,400 г/мг. Мұндай α және β мәндері хемосорбция үшін беттің жабылу дәрежесін және активтену энергиясын білдіреді [130]. Бұл модель адсорбция процесінің тепе-теңдік күйіне жақындаған кезде адсорбцияға айтарлықтай әсер ететін десорбция құбылысының да затты бөліп алу кинетикасына қосқан үлесін ескереді. Жалпы алғанда, нәтижелер Cr (VI) иондарын бөліп алуға физикалық адсорбциядан басқа химиялық адсорбция да қатысуы мүмкін екенін көрсетеді. Бұл жағдайда *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларында Cr (VI) иондарының адсорбциясы үшін металл иондарының күйі де, балдыр жасушаларының функционалды топтарының күйі де, сонымен қатар

функционалды топтардың қатысуымен жүретін тотығу-тотықсыздану процестері де шешуші болады.



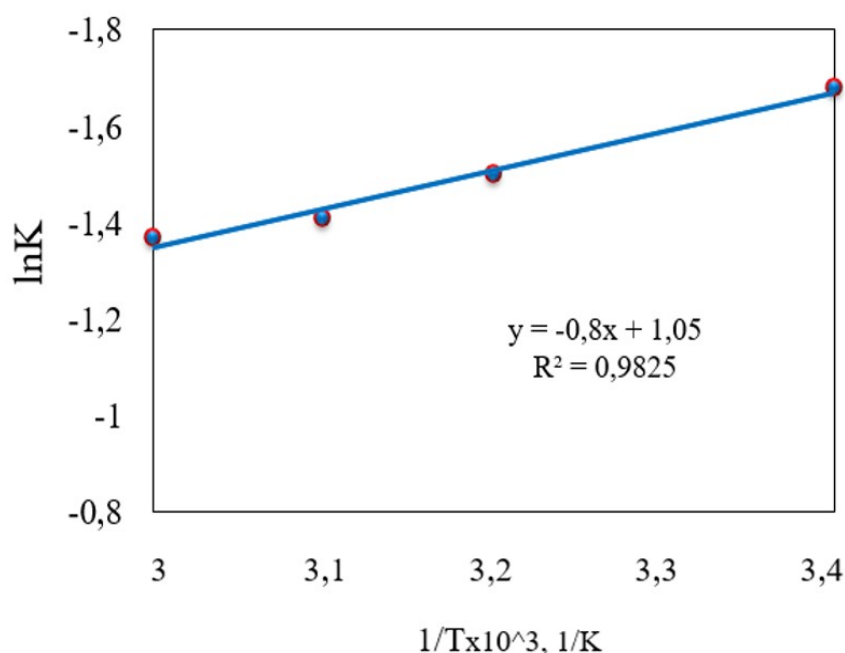
26-сурет. PFOM (а), PSOM (ә), IPDM (б) and ELM (в) кинетикалық графиктері

11-кесте. IPDM және ELM үшін кинетикалық параметрлер

| Температура (К) | IPDM | | | ELM | | |
|-----------------|--|--------------|--------|---------------------|----------------|--------|
| | k_{dif} (мг/г · мин ^{0.5}) | C_i (мг/г) | R^2 | α (мг/г·мин) | β (г/мг) | R^2 |
| 298 | 1,603 | 42,817 | 0,8806 | 9,136 | 0,233 | 0,9319 |
| 308 | 1,595 | 46,523 | 0,9032 | 10,231 | 0,237 | 0,9208 |
| 318 | 0,949 | 53,254 | 0,9222 | 16,176 | 0,329 | 0,9401 |
| 328 | 0,898 | 55,131 | 0,9104 | 21,346 | 0,400 | 0,9369 |

Cr (VI) иондары адсорбциясының термодинамикалық параметрлеріне температураның әсері 27-суретте келтірілген және соның көмегімен 12-кестедегі мәндер есептелген. Көріп отырғанымыздай, энтальпияның өзгерісі - ΔH оң, яғни температура көтерілген кезде адсорбцияның жоғарылауына байланысты процесс эндотермиялық. Әдетте химиялық адсорбция кезінде

энтальпияның үлкен өзгерістері байқалады (>60 кДж/моль), ал физикалық адсорбция – 40 кДж/моль адсорбция жылуымен бірге жүреді [165, 186]. ΔH -тың мәні 6,65 кДж/мольге тең, яғни адсорбция процесі негізінен физикалық өзара әрекеттесуге байланысты екенін көрсетеді.



27-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлерін есептеудегі $\ln K$ мен $1/T$ тәуелділігі

12-кесте. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлері

| Cr (VI) | ΔH° (кДж/моль) | ΔS° (Дж/моль) | ΔG° (кДж/моль) | | | |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | 298 К | 308 К | 318 К | 328 К |
| | $6,65 \pm 0,32$ | $8,72 \pm 0,21$ | $4,18 \pm 0,35$ | $3,68 \pm 0,18$ | $3,73 \pm 0,19$ | $3,75 \pm 0,25$ |

ΔG° -дің оң мәні әр түрлі температурада Cr (VI) адсорбциясы табиғаты бойынша өздігінен жүретін процесс емес деп болжауға негіз береді. Әдетте физикалық адсорбция үшін Гиббстің бос энергиясы 0 – 20 кДж/моль [187, 188] аралығын құрайды және Cr (VI) иондарының адсорбциясындағы ΔG мәндері осы аралыққа енеді.

ΔS° -тің оң мәні балдыр жасушалары – ерітінді шекарасындағы адсорбция процесінің ретсіздігін көрсетеді, бұл Cr (VI) иондарын байланыстыруға қабілетті функционалды топтардың алуан түрлілігіне байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, барлық температурада *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларының бетінде Cr (VI) иондарының адсорбциясында энтропияның емес, энтальпияның өзгеруі басым болатындығын көрсететін шарт

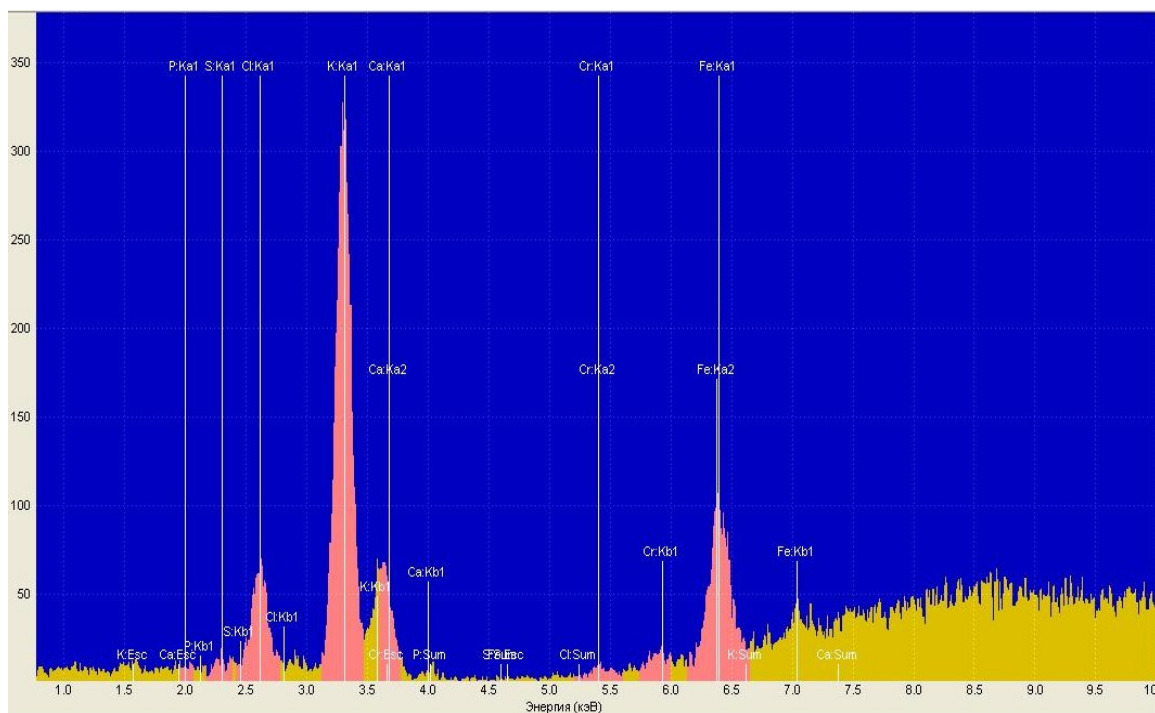
орындалады. Мұның бәрі *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының бетінде Cr (VI) иондарының адсорбциясындағы ковалентті емес электростатикалық әрекеттесулердің анықтаушы рөлін көрсетеді. Адсорбция процесінің эндотермиялық және біртекті емес болуының себебі, атап айтқанда, ΔH° және ΔG° мәндерінің оң болуы, балдыр жасушаларының бетінің аниондық топтары мен Cr (VI) аниондары арасындағы электростатикалық итеруді басу үшін энергия шығыны болып табылады, балдыр жасушаларының кішіреюі бұл жүйені жылыту кезінде қол жеткізіледі.

Сонымен, Cr (III) және Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясына кинетикалық және термодинамикалық талдау жасалынды. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы температура артқан сайын, кемитіні және бірінші ретті кинетикалық псевдо-модельмен, ал Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы температура жоғарылаған сайын, артатыны және екінші ретті кинетикалық псевдо-модельмен жүретіндігі анықталды. Қосымша бөлшек ішілік диффузияның кинетикалық және Елович модельдерімен сипатталды. Термодинамика тұрғысынан алғашқы процесте, температураның жоғарылауымен ΔG° теріс мәнінің артуы Cr (III) иондарының адсорбция процесінің қолайлы болатындығын білдіреді, яғни адсорбент пен адсорбаттың байланысу күші артатындығын көрсетеді. Ал, соңғы процесте ΔG° мәндерінің оң болуы, балдыр жасушаларының бетінің аниондық топтары мен Cr (VI) аниондары арасындағы электростатикалық итеруді басу үшін энергия шығыны болып табылады, балдыр жасушаларының кішіреюі бұл жүйені жылыту кезінде қол жеткізіледі.

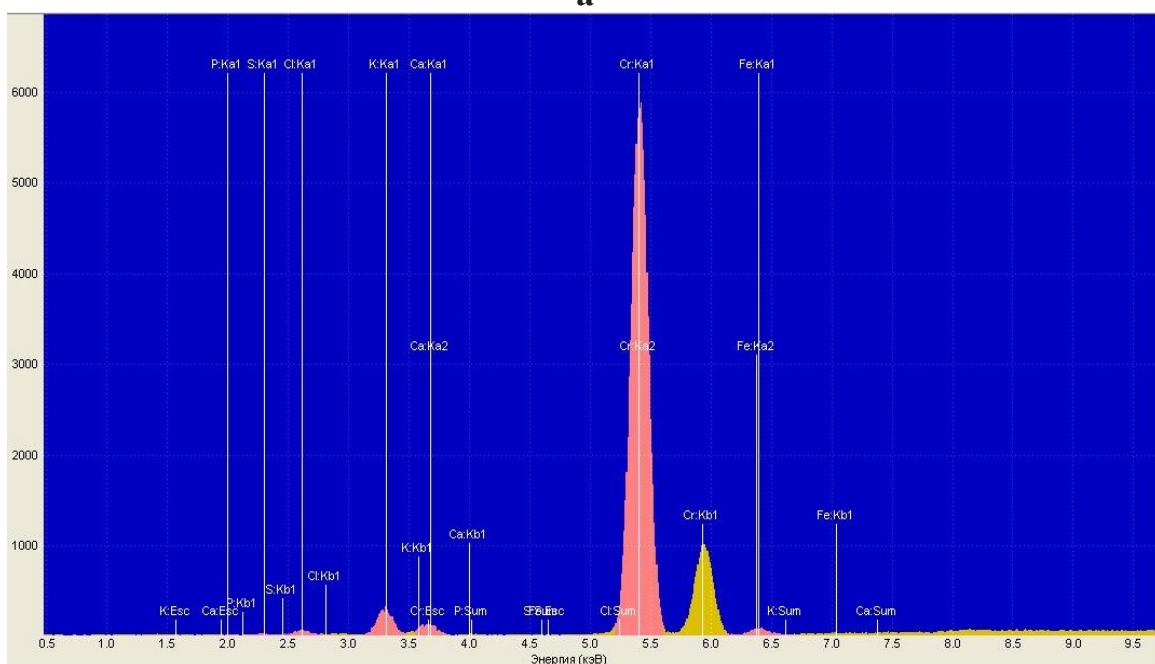
3.1.2 *Spirulina platensis* – Cr (III), *Chlorella vulgaris ZBS1* – Cr (VI) жүйесінің рентгенфлюоресценттік талдауы

Spirulina platensis – Cr (III) жүйелерінің рентгенфлюоресценттік спектрлері. XRF – ультракүлгін сәулеленумен салыстырғанда қарапайым спектрлері бар селективті әдіс болып саналады. Оның беріктігі жоғары және сипаттамалық рентген сызықтарының толқын ұзындығы элементтің физикалық және химиялық күйіне тәуелді емес, өйткені пайда болған электронды ауысулар химиялық байланысқа қатысатын электрондармен байланысты емес. Сондықтан микроағза жасушаларында катиондардың адсорбциясын бағалаудың негізгі әдістерінің бірі ретінде қолданылады.

Рентгенфлюоресценттік талдау әдісімен Cr (III) иондарының адсорбциясына дейін және одан кейін *Spirulina platensis* балдырларының үлгілеріне элементтік талдау жүргізілді. Айта кету керек, бұл әдіс атомдық массасы 30-дан жоғары элементтерді ғана анықтайды. Екі үлгі үшін де рентгендік спектрлер алынды (28-сурет).



а



ә

28-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясына дейінгі (а) және кейінгі (ә) рентгенфлюоресцентті спектрлері

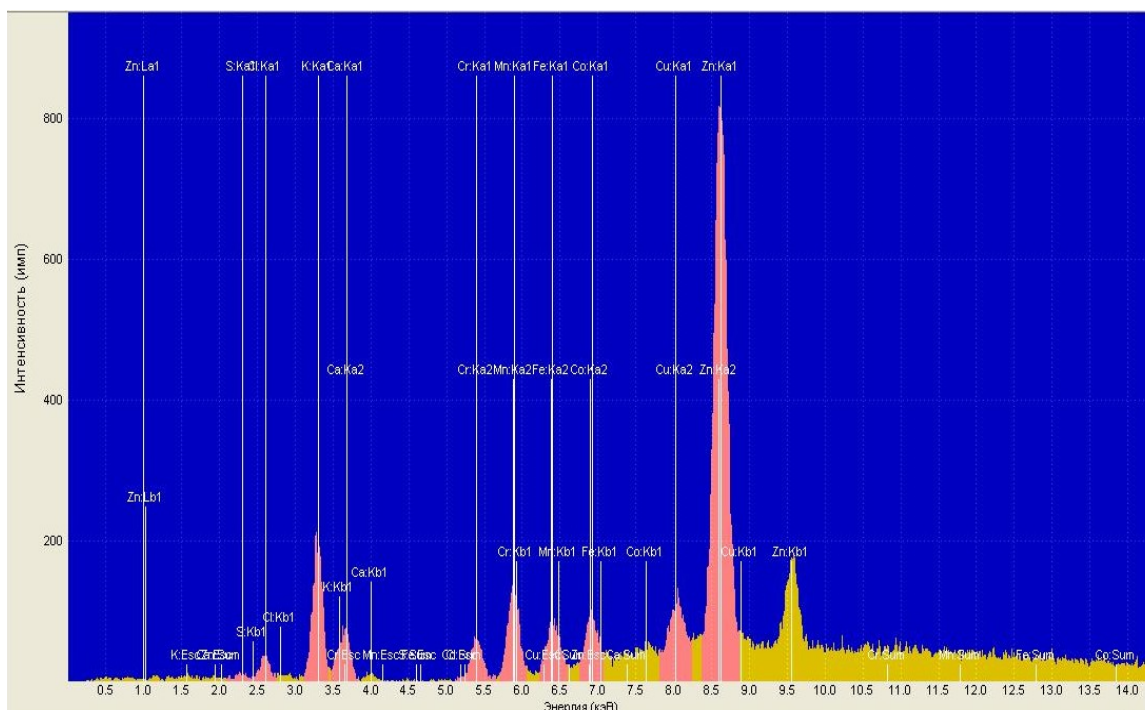
Осы сурет негізінде балдырлардың элементтік құрамы туралы мәліметтер 13-кестеге жинақталған. Көрініп тұрғандай, Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейін жасушалардың құрамы айтарлықтай өзгерістерге ұшырайды.

13-кесте. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының элементтік құрамы

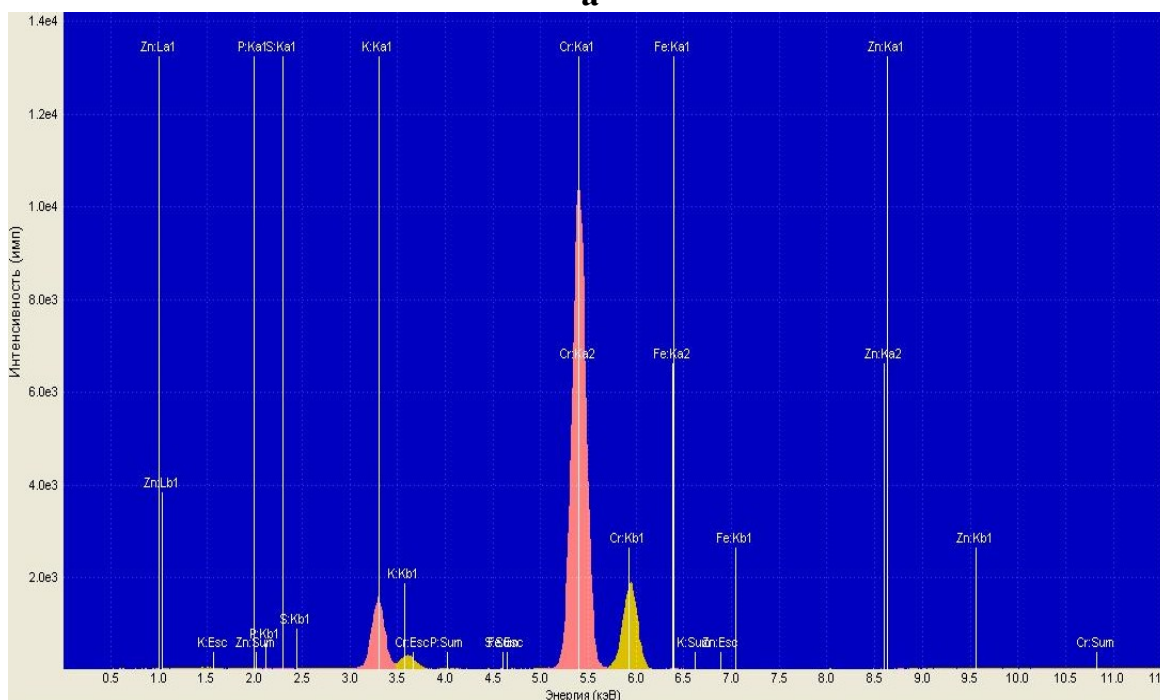
| Негізгі элементтер | K | Ca | Fe | Cl | P | Mn | S | Cr |
|---|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| Бастапқы жасушалар, % | 69,77 | 0,01 | 3,77 | 21,93 | 1,86 | 0,24 | 2,33 | 0,09 |
| Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейінгі жасушалар, % | 12,14 | 1,37 | 1,44 | 4,80 | 2,37 | - | 1,68 | 76,20 |

Сонымен қатар, кейбір элементтердің мөлшері артады, ал басқаларының саны азаяды. Ең елеулі өзгерістер К мөлшерінде байқалады, оны бір зарядты K^+ иондарын үш зарядты Cr^{3+} иондарына ауыстырумен түсіндіруге болады. Балдыр жасушаларының құрамындағы Cl санының азаюын олардың бетіндегі амин топтарының Cr (III) иондарымен донорлық-акцепторлық әрекеттесуіне қатысуымен негіздеуге болады, нәтижесінде олардың қарсы иондары, Cl иондары босатылады. Күкірттің азаюы ерігіштігі төмен қосылыс – хром сульфидінің түзілуін көрсетеді, ол адсорбентті жуған кезде ерітіндіге өтеді. Жасушалардағы Ca және P мөлшерінің көбеюін көп зарядталған Cr (III) иондарының жүйеде пайда болуы ион алмасу процестерін ғана емес, сонымен қатар кейбір биохимиялық процестерді, атап айтқанда жаңа балдырлар жасушаларының пайда болуын ынталандыратындығымен түсіндіруге болады.

Chlorella vulgaris ZBS1 – Cr (VI) жүйесінің рентгенфлюоресцентті спектрлері. Рентгенфлюоресцентті талдау әдісімен Cr (VI) иондарының адсорбциясына дейінгі және кейінгі *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдырларының үлгілеріне элементтік талдау жүргізілді және нәтижелері кестеде көрсетілген (29-сурет, 14-кесте).



а



ә

29-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясына дейінгі (а) және кейінгі (ә) рентгенфлуоресцентті спектрлер

Көптеген микроағза жасушаларының қабырғасы нуклеин қышқылдары, ақуыз, липид және күрделі көмірсулардан тұратындықтан, жасуша құрамында калий, хлор, кальций, мырыш және т.б. микроэлементтер болатыны белгілі. Cr (VI) иондарының адсорбциясынан кейін хромның

мөлшері артады, ал басқаларының саны азаяды. Тіпті бастапқы балдыр жасушаларының құрамында хром микроэлементінің болуы, оның тірі микроағзалардың зат алмасуында маңызды рөл атқаратынын білдіреді.

14-кесте. *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының элементтік құрамы

| Негізгі элементтер | K | Ca | Fe | Cl | P | S | Mn | Zn | Cu | Co | Cr |
|---|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|
| Бастапқы жасушалар, % | 34,8 | 4,5 | 1,8 | 24,2 | 3,4 | 7,6 | 3,8 | 13,3 | 2,4 | 1,8 | 2,4 |
| Cr(VI) иондарының адсорбциясынан кейінгі жасушалар, % | 20,0 | - | 0,3 | - | 1,5 | 1,6 | - | 2,1 | - | - | 74,5 |

Айқын көрінетін өзгерістер К мөлшерінде байқалады, оны бір зарядты K^+ иондарын алты зарядты Cr^{6+} иондарына ауыстырумен түсіндіруге болады. Балдыр жасушаларының құрамындағы Cu, Co, Mn, Fe және Cl элементтерінің азаюы мен жойылуы, олардың амин топтарымен донорлық-акцепторлық байланыс арқылы кешенді қосылыстар түзеді деп түсіндіруге болады. Ал Ca, Zn, P және S элементтеріндегі өзгерістер, олардың жасуша құрамындағы қышқылды функционалдық, әсіресе фосфатты, сульфатты және сульфидті топтармен иондық байланыстар түзумен негізделеді.

3.1.3 *Spirulina platensis* – Cr (III), *Chlorella vulgaris ZBS1* – Cr (VI) жүйелерін ИҚ-спектроскопиялық талдау

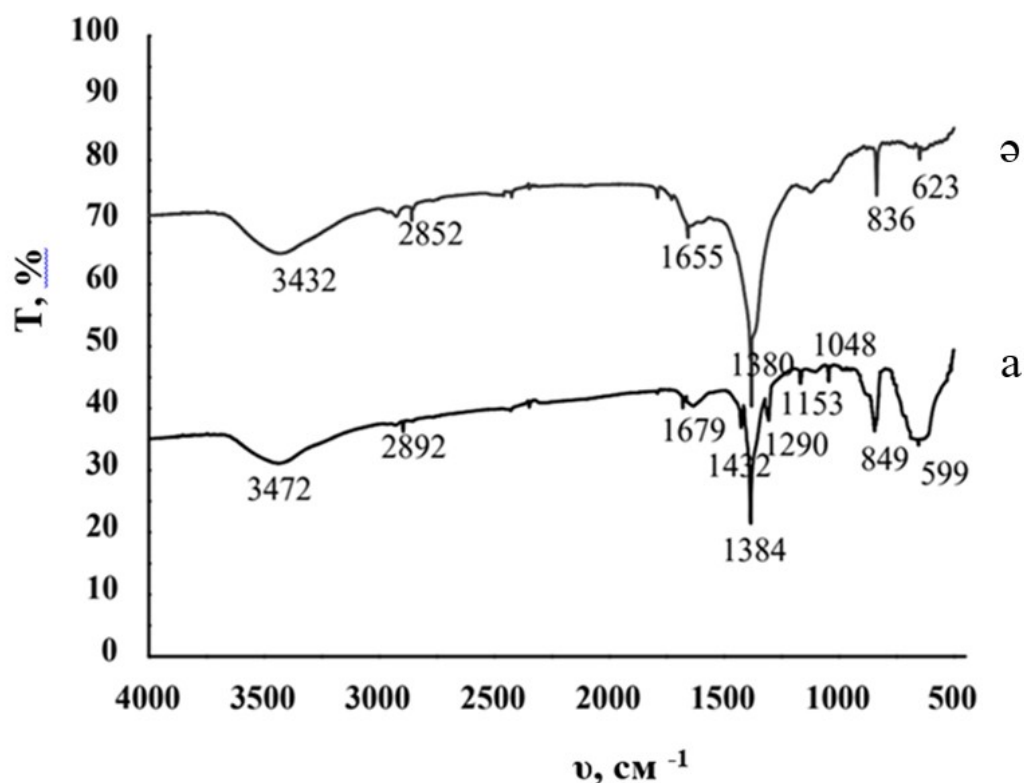
Spirulina platensis – Cr (III) жүйесінің ИҚ-спектрлері. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының Cr (III) иондарымен өзара әрекеттесу механизмін анықтау үшін металл иондарымен байланысқанға дейінгі және кейінгі жасушалардың ИҚ спектроскопиялық зерттеулері жүргізілді. *Spirulina platensis* жасушаларының инфрақызыл спектрлері 30-суретте (а) көрсетілген. Ең көрнекті жолақтар 3472 см^{-1} , 1679 см^{-1} , 1432 см^{-1} , 1384 см^{-1} , 1290 см^{-1} , 1153 см^{-1} , 849 см^{-1} , 599 см^{-1} тербеліс жиілігінде тіркелді. Жоғары жиілікті 3472 см^{-1} аймақтағы жолақ адсорбцияланған су, карбоксил және гидроксил топтарына жататын болады [189, 190]. $2800 - 2400\text{ см}^{-1}$ диапазонындағы тербелістер балдырлардың құрамында екіншілік амин топтарының болуымен байланысты, ал 1679 және 1384 см^{-1} тербеліс жиіліктеріндегі жолақтар ақуыздардың біріншілік амин мен CN-полипептидтік топтарына жатады. Сонымен қатар, 1432 см^{-1} жолағы C=O және CH_2 - топтарына сәйкес келеді. Ал, C–O–C байланыстары 1290 см^{-1} тербеліс жиілігінде, 1153 см^{-1} полисахаридтің эфирлік топтарының –C–O байланыстары көрсетеді [191].

1048 см^{-1} -дегі шағын жолақ пен 836 см^{-1} -дегі жолақ балдыр жасушаларының фосфат (P=O) және сульфонат (–OSO₃) топтарына сәйкес келеді, ал 599 см^{-1} -дегі кішкентай жолақ көмірсутектердің C–H байланыстарының және біріншілік амин топтарының N–H байланыстарының

деформациялық тербелістерін сипаттайды. Жасуша қабырғасының негізгі бөлігі полисахаридтермен байланысқан ақуыз болып табылады. Ақуыздарда адсорбция процесіне айтарлықтай қатысатын амин, карбоксил, сульфат және гидроксил сияқты функционалдық топтар бар. Пептидогликан, фосфолипидтер және липополисахаридтер аниондық функционалды қосылыстардың бірі болып табылады және металдармен байланыс түзуге қатысады [191, 192].

Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейінгі балдырлардың ИҚ спектрінде айтарлықтай өзгерістер байқалды (30-сурет (ә)). О–Н байланыстарына сәйкес келетін 3472 см^{-1} тербеліс жиілігіндегі жолақ 3432 см^{-1} дейін ығысады. Бұл балдыр қосылыстарының гидроксил және карбоксил топтарының Cr (III) иондарымен өзара әрекеттесетінін көрсетеді. Сонымен қатар, 1679 см^{-1} тербеліс жиілігіндегі жолақтың қарқындылығы мен орналасуы 1655 см^{-1} төменгі жиілікке ауысады. Бұл ығысудың ең ықтимал себебі – Cr (III) иондары амин топтарымен комплексті қосылыстар түзуі. Сол себепті жолақтың ені мен қарқындылығы 1384 см^{-1} өзгереді. [193] жұмыста *Spirulina sp.* жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының биосорбциясында карбоксил, карбонил, гидроксил және амин топтарының сорбция процесіне қатысқандығы анықталды.

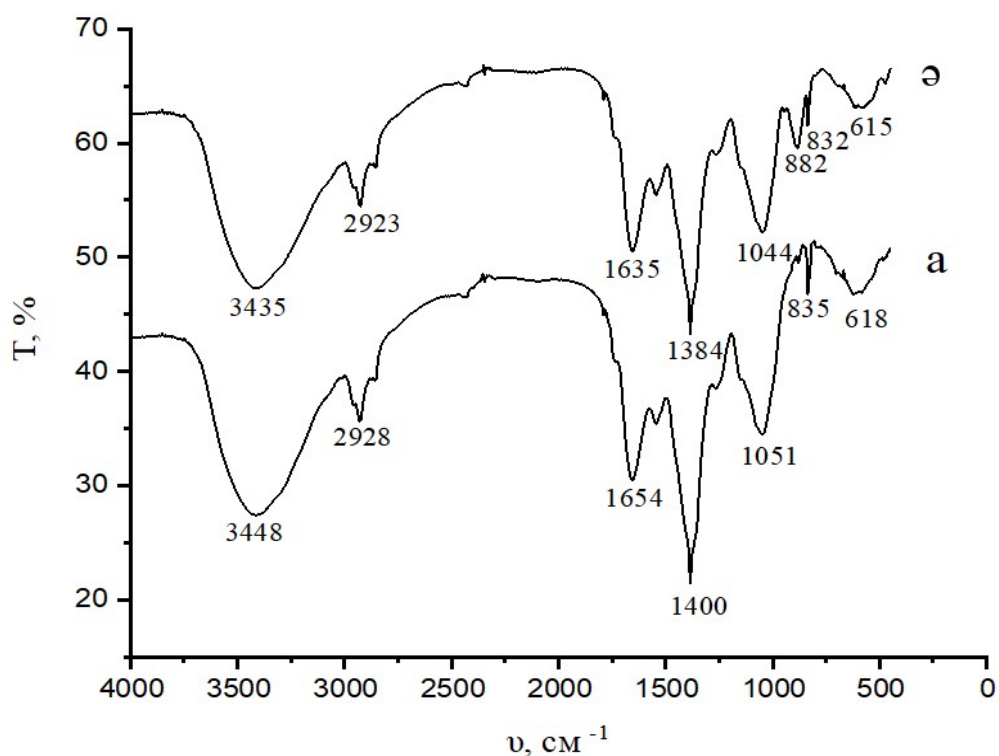
Сонымен қатар, 1384 см^{-1} -дегі жолақтың 1380 см^{-1} -ге ығысуы, 1048 см^{-1} -де жолақтың жоғалуы, сондай-ақ 849 см^{-1} -де жолақтың 836 см^{-1} -ге жылжуы фосфат пен сульфонат топтарының Cr (III) иондарымен өзара әрекеттесетінін көрсетеді. Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейін айтарлықтай өзгеріс 623 см^{-1} жолағының қарқындылығы мен орналасуында байқалды, бұл C–H, N–H, OH топтарының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл өзгерістер амин топтарымен Cr (III) иондарының комплекс түзілуінен, гидроксил топтарымен хром гидроксидін, сондай-ақ сульфидтік топтармен байланысуынан туындайды. Айта кету керек, Cr (III) иондарының фосфат және сульфид топтарымен қосылыстары ең төмен ерігіштікке ие [194]. Тіпті хром (III) фосфаты ерімейтін қосылыс болып табылады [195], бұл оны гетерогенді катализде қолданудың негізі болып табылады. Сондай-ақ, оны металдың уыттылығын төмендету мақсатында сорбция процестерінде катион алмасуын катализдеу үшін қолдануға болатыны белгілі [196]. Хром (III) сульфидінің тригональды құрылымы және қоңыр-қара түсті қатты қосылысы бар. Ол магниттік, магниторезистивті және термоэлектрлік қасиеттерге ие және ерімейтін зат болып табылады [197].



$\text{pH}=8$, $T=298\text{ K}$, $t=24\text{ сағ}$, $C_0=10^{-2}\text{ моль/л}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$
 30-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясына дейінгі (а) және кейінгі (ә) ИҚ спектрлері

Сонымен, Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясынан кейін ИҚ спектріндегі негізгі өзгерістер OH^- , NH , COO^- және PO_4^{3-} топтарына сәйкес жолақтардың орналасуы мен қарқындылығының өзгеруімен байланысты деп айтуға болады. Бұл топтардың Cr (III) иондарымен әрекеттесуі электростатикалық тартылудан, ион алмасуынан және комплекс түзілуімен түсіндіріледі [198].

Chlorella vulgaris ZBS1 – Cr (VI) жүйесінің ИҚ-спектрлері. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының $\text{pH}=2$ кезіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясына дейінгі (а) және концентрациясы 10^{-2} моль/л Cr (VI) иондарының адсорбциясынан кейінгі (ә) ИҚ спектрлері 31-суретте көрсетілген. Балдырлардың бастапқы жасушаларының ИҚ спектрінде 450-ден 4000 cm^{-1} -ге дейінгі толқындық сандар диапазонында 8 жолақ айқын көрінеді. 3448 cm^{-1} шыңдары жасушалардың бетінде OH^- және COOH топтарының болуын көрсетеді. 2923 cm^{-1} – 2852 cm^{-1} -дегі сіңіру жолақтары алкил тізбектерінің CH топтарына байланысты болуы мүмкін. 1400 cm^{-1} шыңдары COOH топтарына, ал 1654 cm^{-1} шыңы балдыр ақуыздарының аминдік топтарына жатқызылуы мүмкін [199, 200].



31-сурет. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының ИҚ спектрлері
Chlorella vulgaris ZBS1 (а), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (VI) (ә)

1384 cm^{-1} тербеліс жиілігіндегі шың алкендердің $\text{C}\equiv\text{N}$ және $\text{C}=\text{C}$ байланыстарының болуын көрсетеді. 1051 cm^{-1} -дегі сіңіру жолағы $\text{C}=\text{O}$ және $\text{P}=\text{O}$ топтарына жатуы мүмкін, ал 835 cm^{-1} -дегі шыңдарды балдыр жасушаларының бетіндегі сульфонат пен фосфат топтарына тиесілі деп айтуға болады [130], 618 cm^{-1} шыңы $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ топтарының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ерітіндісімен әрекеттескеннен кейін ИҚ спектрінің шыңдарының айтарлықтай ығысуы байқалды (31-сурет (ә)). 3448 cm^{-1} шыңы 3435 cm^{-1} дейін ығысқан, бұл балдыр қосылыстарының гидроксил және карбоксил топтарының Cr (VI) иондарымен әрекеттесетінін көрсетеді. Зерттеу $\text{pH} = 2$ кезінде жүргізілгенін ескеріп, балдырлардың осы функционалды топтарының Cr (III) иондарымен өзара әрекеттесуін болжауға болады. Сонымен қатар, 1654 cm^{-1} шыңы 1635 cm^{-1} -ге дейін ығысқан, бұл төмендетілген Cr (III) иондары бар амин топтарының кешен түзуіне байланысты. 1051 cm^{-1} және 835 cm^{-1} шыңдары да айтарлықтай өзгерістерге ұшыраған, бұл фосфат пен сульфонат топтарының металл иондарын байланыстыруға қатысуын білдіреді. 882 cm^{-1} шыңы Cr – O немесе Cr=O байланыстарының тербелісіне сәйкес келеді, бұл ерітіндіден хром иондарының *Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларының бетіне сорбциялануын көрсетеді. Сонымен қатар, 832 cm^{-1} шыңы кейбір амин тобы мен хромат ионы ($\text{NH}\cdots\text{O}-\text{CrO}_3^-$) арасындағы сутегі байланыстарының

түзілуін көрсетсе, 615 см^{-1} шыңы асимметриялық және симметриялы Cr–O–Cr фрагментіне сай келеді [201]. ИҚ спектроскопиясының нәтижелері жасушалардың бетінде *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдырларының әртүрлі функционалды топтарының болуын көрсетеді: фосфат, карбоксил, сульфид, сульфат, амин, гидроксил және т. б. Осы топтарға сәйкес келетін шындардың ығысуы, олардың Cr (VI) иондарымен өзара әрекеттесуін көрсетеді, олар жасушалармен байланысу кезінде Cr (III) иондарына дейін тотықсыздануы мүмкін.

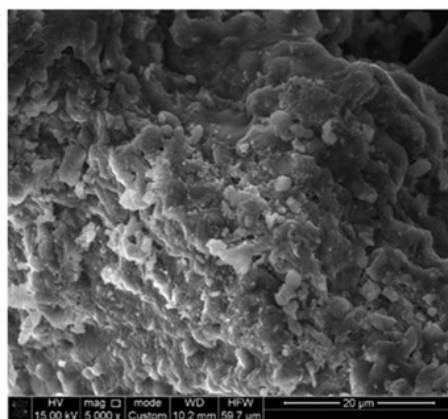
ИҚ-спектроскопия әдісінде 3432 см^{-1} , 1654 см^{-1} , 1384 см^{-1} , 1051 см^{-1} , 836 см^{-1} жолақтарының қарқынды түрде өзгеруі мен әсіресе жаңадан пайда болған 882 см^{-1} шыңы хромат иондарының Cr –O немесе Cr=O созылыңқы ауытқулары биомассаның әртүрлі функционалды топтарының химиялық реакцияларға қатысатынын көрсетті, мысалы иондық өзара әрекеттесу, сутектік байланыс немесе иондық–дипольдік өзара әрекеттесу, электростатикалық тартылу, донорлық-акцепторлық байланыс және хромат иондарымен комплекс түзілуі.

3.1.4 *Spirulina platensis* – Cr (III), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (VI) жүйелерін оптикалық және сканерлеуші электронды микроскопиялық зерттеу

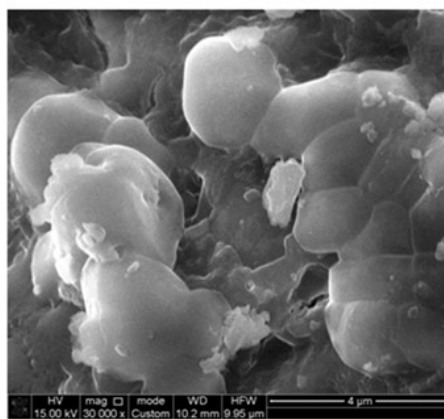
Балдыр жасушалары – тұтас тірі жүйе. Олар бір-бірімен тығыз байланысқан үш бөліктен: қабықшалар, цитоплазма және ядродан тұрады [202]. Микробалдыр жасушаларының бетінде тығыз қабық немесе жасуша қабырғасы орналасқан. Солардың көмегімен сыртқы қоршаған ортамен өзара әрекеттесуді жүзеге асырады және көрші жасушалармен өзара әсерлеседі. Сулы ерітіндідегі ауыр металл иондарының жасушаға әсері оптикалық және растрлы сканерлеуші электронды микроскоптармен зерттелді.

Тірі микроағза жасушаларының бетіндегі Cr (III) және Cr (VI) иондарының адсорбциясы, олардың сыртқы түріне және негізгі функцияларына әсер етеді. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының морфологиясы хром иондарымен өндегенге дейін және кейін растрлы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен суретке түсірілді (32-сурет).

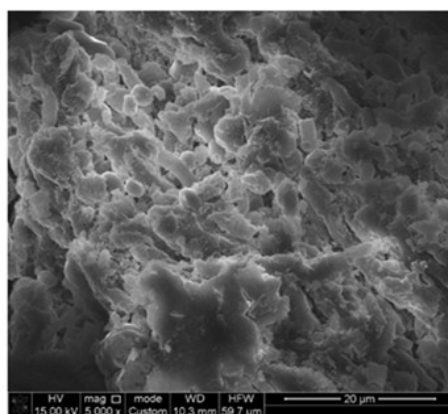
Суреттерде *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының тығыз, зақымдалмаған жасуша қабырғасы және тилакоидты пластинкалардың көп мөлшері бар біртегіс мембрана көрсетілген (32-сурет (а, ә)), ал Cr (III) иондарын ерітіндіге енгізген соң жасуша қабырғасының деградациясы мен жыртылуын, тилакоидтардың ыдырауын, яғни Cr (III) агломераттарының жасуша бетіндегі адсорбциясын байқауға болады (32-сурет (б)). Жасушаның Cr (VI) иондарының адсорбциясынан соң бұрмаланған жіп тәрізді жасушалардың агрегациясын, яғни жиырылып кластерлер түзгені көрініп тұр (32-сурет (в)). Осындай нәтижелер жасуша морфологиясына Cr (III) иондарына қарағанда Cr (VI) иондарының уыттылығы басым екенін болжауға мүмкіндік береді.



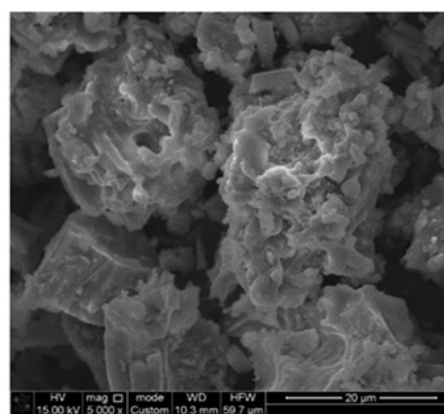
а



э



б



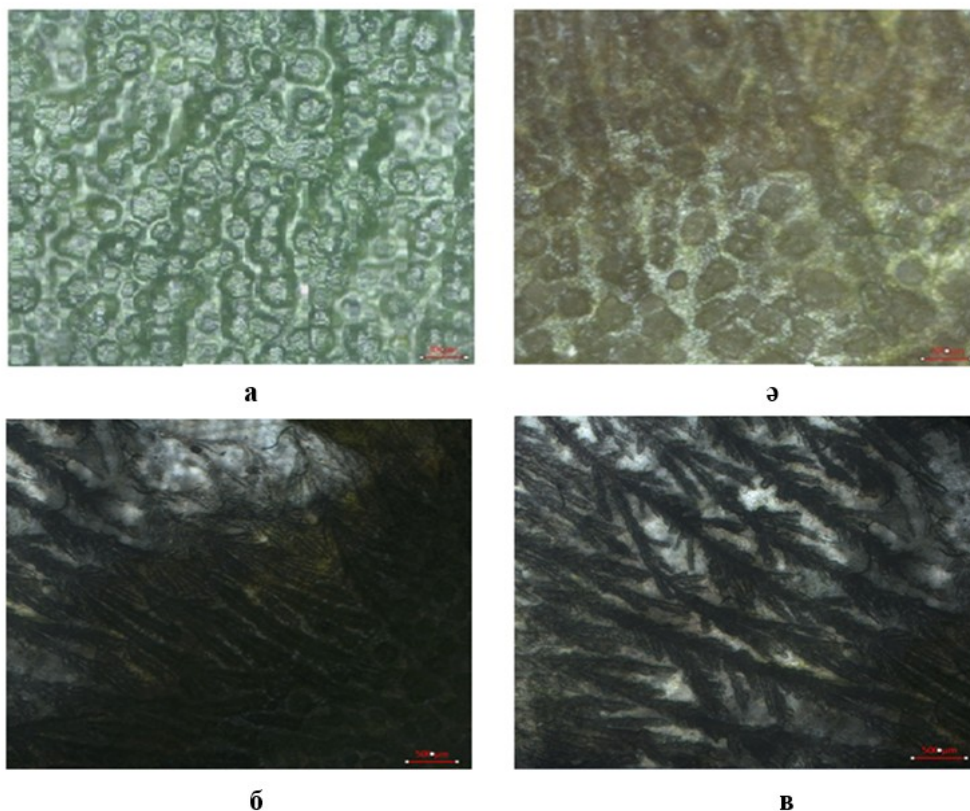
в

32-сурет. *Spirulina platensis* жасушалары (а, э), *Spirulina platensis* –Cr (III) иондары (б), *Spirulina platensis* – Cr (VI) иондары (в) жүйелерінің СЭМ суреттері (x5000)

Әдебиеттегі уыттылықты зерттеу ауыр металдар мен металл нанобөлшектері *S. platensis* балдыр жасушаларының өсуін тежейтінін көрсетті. Мысалы, ZnO нанобөлшектерінің уыттылығы 10 ppm ZnO жағдайында 41%-ға төмендетті [203], ал 16,12 мг/л және 21,20 мг/л концентрациясындағы TiO₂-мен өңдеу 72 сағатта *Chlorella sp.* және *Scenedesmus sp.* биомассалары өсуінің 50% төмендеуіне әкелді [204], 1 мг/л Cu (II) иондарымен өңдеу 7-ші күні *S. platensis* биомассасының 50 %-ға төмендеуіне әкелді [205]. Жоғарыда келтірілген дәлелдерге сүйене отырып, ауыр металдар мен металл оксидінің нанобөлшектері *S. platensis* жасушаларының өсуіне зиянды әсер етуі мүмкін деген қорытынды жасауға болады.

Сапалық талдау нәтижелерін толықтыру мақсатында үлгілер оптикалық микроскопта зерттелді. Ал 33-суретте (а, э, б, в) *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бастапқы және үш түрлі концентрациядағы Cr (III) иондарының ерітіндісімен жанасқаннан кейінгі оптикалық суреттері 500 есе үлкейтіліп көрсетілген. Бастапқы балдыр жасушаларының беті жасыл

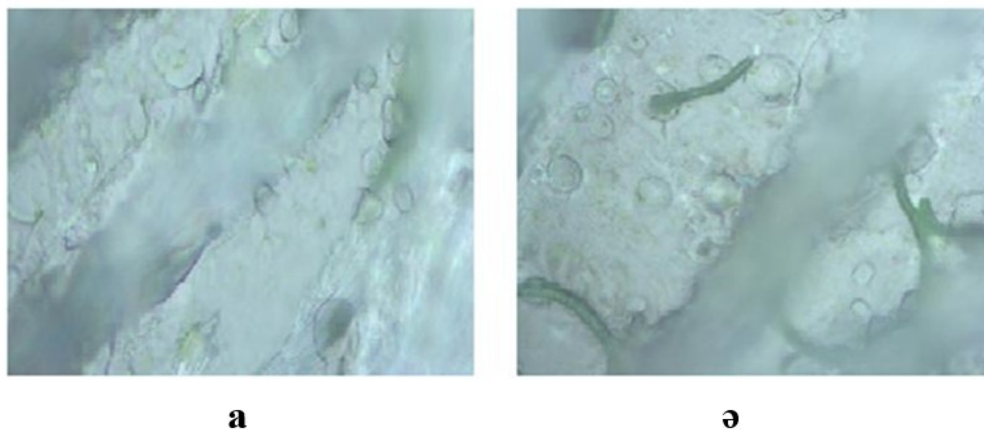
біртекті тор түрінде, хром иондарының адсорбциясынан кейін жасуша қабырғасы жасыл-қоңыр түске айналып, спираль жіптері ісінеді және айқын көрінеді. Тіпті ерітіндінің концентрациясы артқан сайын, тордың реті бұзылып, жасуша қабырғасына толық таралады. Шамасы, Cr (III) иондары жасушаларға еніп, олардың ылғалдануы спиральдардың ісінуіне әкеледі, сондықтан спиральдар арасындағы байланыс үзіліп, жасушаның құрылымы бұзылады.



33-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының бастапқы (а), 10^{-3} моль/л (ә), 10^{-2} моль/л (б) және 10^{-1} моль/л (в) Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейінгі оптикалық суреттері (x500 ұлғайту)

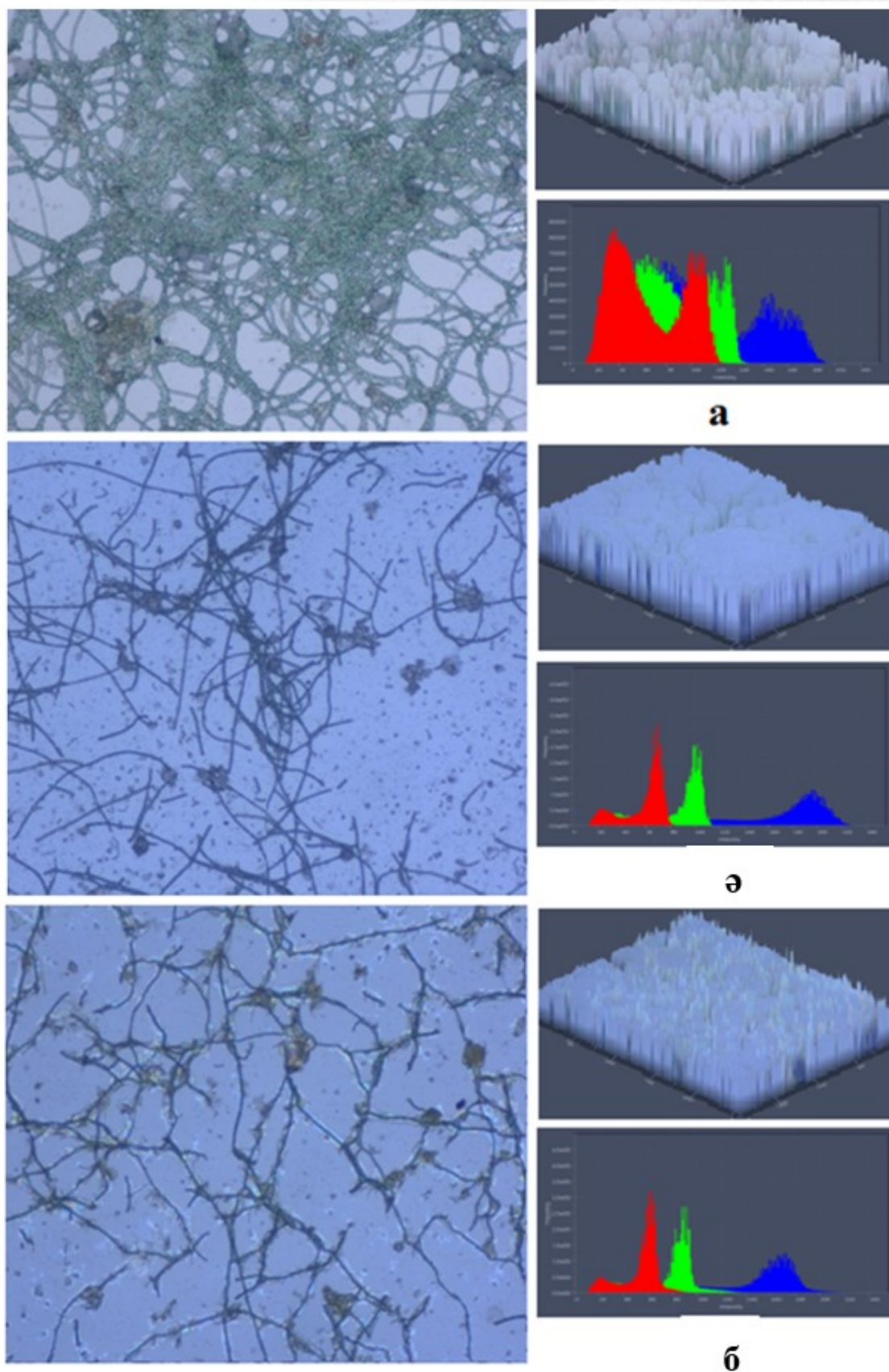
Ал 34-суретте Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейінгі жасуша қабырғасын 1000 есе үлкейткендегі кескіндері берілген. 34-суреттің (а) бөлігінде хром иондары арнайы адсорбциялық сайттарға орналасқаннан кейін, 1 күннен соң жасуша қабырғасында жаңа жасушалар пайда болатын орындарды байқауға болады. Ал 7 күннен кейін (34-сурет, ә) жаңа балдыр жасушалары пайда болғаны көрініп тұр деп болжанады. [125] жұмыста улы заттардың жоғары концентрациясы тірі ағзаларды өлтіреді, ал төмен концентрациясы оларды—өмір сүруге ынталандырады делінген. Сонымен қатар, микроағза жасушалары металл иондарын қоректік заттар ретінде пайдалану үшін сақтауға қабілетті [67]. Яғни, Cr (III) иондарының 10^{-3} моль/л концентрациясында жаңа балдыр жасушаларының пайда болуы

жасушалардың өмір сүру үшін күресімен байланысты болуы мүмкін. Мысалы, [206] жұмыста құрамында ауыр металдардың (кадмий, қорғасын, мыс және хром) жоғары концентрациясы бар өнеркәсіптік ағынды сулардағы *Euplotes mutabilis* (қарапайым кірпікшелер) өмір сүру деңгейі бұрын бағаланған. *E. mutabilis* кірпікшелері кадмийге (22 мг/мл), хромға (60 мг/мл), қорғасынға (75 мг/мл) және мысқа (22 мг/мл) төзімділікті көрсетті. Сонымен қатар, *Eisenia fetida* жауын құртының рН ортасы 6, 7 және 8 болатын суларда, олардың тіршілік етуіне, сипатына және морфологиясына Cr (III) иондарының әсері бағаланды, сондай-ақ олардың 10 түрлі топырақта және органикалық субстратта уыттылығы анықталды. Судың рН деңгейінің төмендеуі жауын құртына Cr уыттылығының жоғарылауына әкелді [207]. Бұл нәтижелер балдыр жасушалары өздерінің тіршілік ету функцияларын сақтай отырып, улы хром (III) иондары қатысында көбею механизмдерін іске асыра алады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.



34-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының концентрациясы 10^{-3} моль/л Cr (III) иондарының адсорбциясынан кейінгі оптикалық суреттері, 1 күн (а), 7 күн (ә) (x1000 ұлғайту)

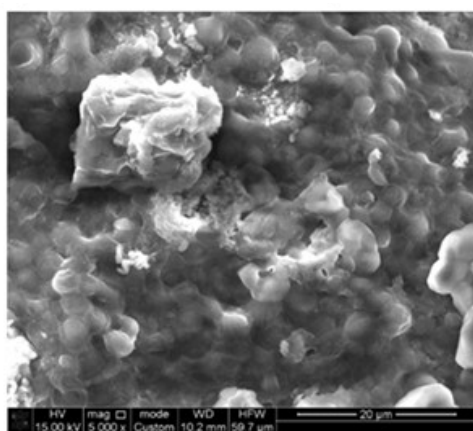
Spirulina platensis балдыр жасушаларының бастапқы және Cr (III) пен Cr (VI) иондары ерітіндісімен жанасқаннан кейінгі үлгілерінің жарық микроскоптан алынған нәтижелері 35-суретте келтірілген. Бақылау *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының қоректік ортасына қаныққаны, жуан спиральдарының өзара арнайы шумақталған пішіндер жасап, үйлесімді көрінісін байқауға болады (35-сурет (а)). Аппараттан жасушаның жиілігі пен қарқындылығының арнайы тәуелділік графигі алынды. Бақылау жасушасының қарқындылығының жоғары екені көрініп тұр. Ал 35-суретте (ә) бөлігінде Cr (III) иондарының әсеріне жасушаның кері жауабы байқалып, шумақтардың біртіндеп жойылып, спиральдардың жіңішкеріп, тіпті ерітіндінің әсерінен түсінің өзгергенін байқауға болады. График бойынша Cr (III) иондары жасуша қарқындылығын әлдеқайда төмендеткені көрініп тұр.



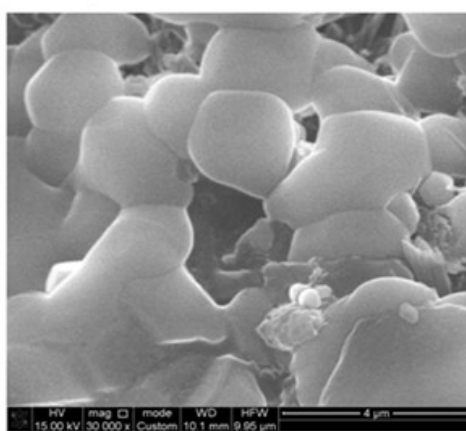
35-сурет. *Spirulina platensis* жасушасының (а), *Spirulina platensis* – Cr (III) (ә), *Spirulina platensis* – Cr (VI) (б) жүйелерінің жарық микроскоп суреттері

35-суреттен (б) бөлігінен балдыр жасушаларының құрылымына Cr (VI) иондарының әсері жоғары агрессивті болғаны байқалады. Себебі, шумақталған жіпшелер шашылып, жіңішкеріп, сары түсті Cr (VI) иондарын айналасына жинап алғанын көруге болады. Арнайы графиктен Cr (VI) иондарының жасуша қарқындылығын төмендетіп, ал жарықтың әсерінен олардың шыңдарының азайғаны байқалып тұр. Бұл жағдайларды балдыр жасушаларының өз құрамындағы гидроксил, яғни сулы топтарынан айырылып, хром иондарының уытты әсерінен деградацияға ұшырауымен түсіндіруге болады.

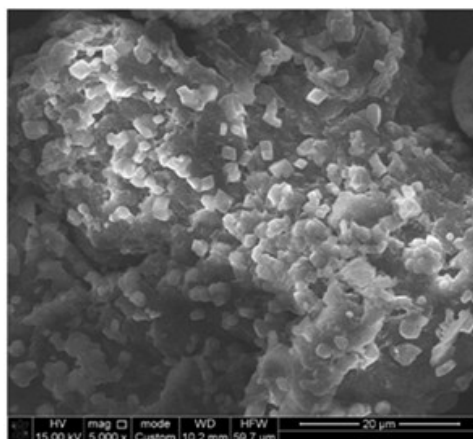
Chlorella vulgaris – жасуша қабырғасының диаметрі мен қалыңдығы сәйкесінше 2-ден 10 мкм-ге дейін және 100-ден 200 нм-ге дейін болатын сфера немесе сопақша тәрізді балдыр жасушалары [208].



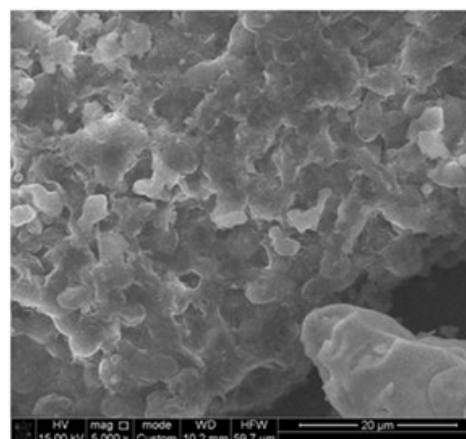
а



э



б

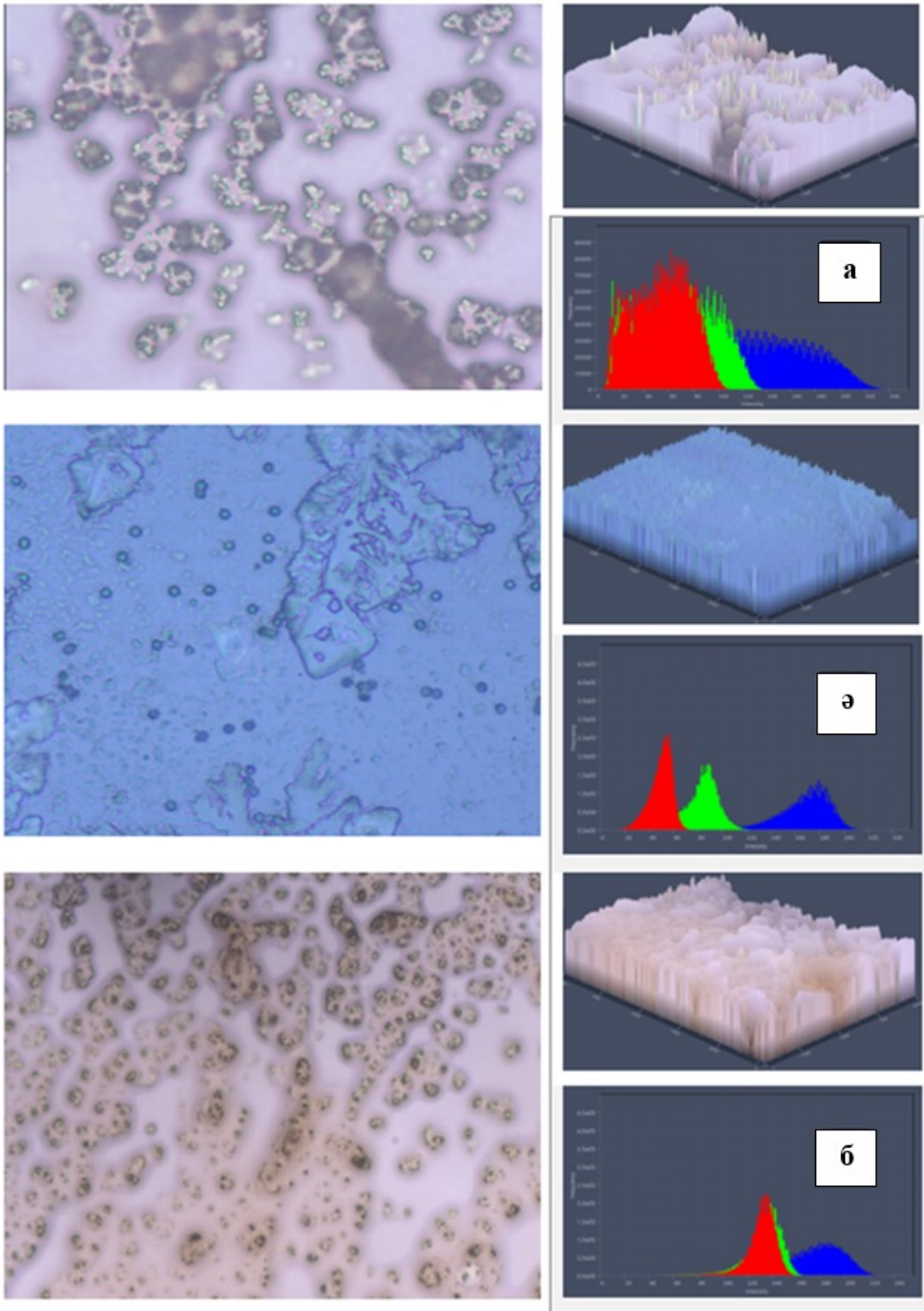


в

36-сурет. *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларының (а, э), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (III) (б), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (VI) (в) жүйелерінің СЭМ суреттері

Chlorella vulgaris ZBS1 балдыр жасушаларын сканерлеуші электронды микроскоппен зерттеу барысында олардың өлшемдері шамамен 1–3 мкм болатын сфера пішіндегі кедір-бұдырлы бөлшектер екені анықталды (36-сурет (а, ә)). Ал Cr (III) және Cr (VI) иондарының адсорбциясына дейінгі және кейінгі жасуша морфологиясын салыстырғанда оған хром иондарының ықпал ететіндігін және кеуекті құрылымнан басқа құрылымға өзгертетіндігін көруге болады (36-сурет (б, в)). Сонымен қатар, хром иондарының адсорбциясынан кейін кеуектерге бөлшектердің еніп, беттің қаныққанын, қабаттардың шөгуі және бір-біріне жабысуы сияқты өзгерістер байқалады. Осы орайда, теңіз организмдері ретінде балдырлар жасушадан тыс полимерлі заттарды бөліп шығара алатындығын атап өткен жөн, бұл оларға стресстік жағдайда өмір сүру үшін қорғаныш және гидратталған микроортаны қалыптастыруға көмектеседі [209], сол себепті, *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушалары да осындай полимерлі заттармен жабылған болуы мүмкін.

Алынған СЭМ нәтижелеріне қосымша *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының хром иондарымен өңдеуге дейінгі және кейінгі үлгілері жарық микроскопта түсірілді, 37-сурет (а) бөлігінде жасуша қабырғасының жасушасыртылық полимерлі заттары мен жасуша бөлшектерінен тұратыны көрініп тұр. *Chlorella vulgaris ZBS1* балдыр жасушаларының пішіні жоғарыда айтылғандай сфера тәрізді, жасыл түсті екені расталып отыр. Олар да басқа жасушалар секілді топтасып, яғни полимерлі заттармен қоршалғаны байқалады. Бөлшектерінің арнайы шыңдары жарқырап және пәрменділігінің жоғары екендігі графикте бейнеленген. Ал Cr (III) иондарының ерітіндісімен өңдегеннен соң, топтасқан жасуша жиыны шашырып, түсі көкке боялып, бөлшектерінің өлшемі артқанын көруге болады (37-сурет (ә)). Бетке хром (III) иондары біркелкі адсорбцияланғанын, арнайы шыңдардың бірдей болғаны мен пәрменділігінің азайғаны растауға мүмкіндік береді. Келесі балдыр жасушаларының Cr (VI) иондары әсеріне жауабы өте агрессивті болғаны, олардың арнайы шыңдарының жоғалғанынан, пәрменділіктерінің азайып, жасуша түсінің қоңыр болып кеткендігімен түсіндіріледі (37-сурет (б)). Себебі, жасушаның хром иондарының уыттылығына қарсы стресс жағдайында өмір сүру үшін қорғаныс және гидратталған микроортасы бұзылды, яғни жасушасыртылық полимерлі заттар жасушаны ауыр металдардың жасушаішілік ортаға түсуінен, уыттылығынан қорғауға шамасы келмеді деп болжауға болады.



37-сурет. *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушасының (а), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (III) (ә), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (VI) (б) жүйелерінің жарық микроскоп суреттері

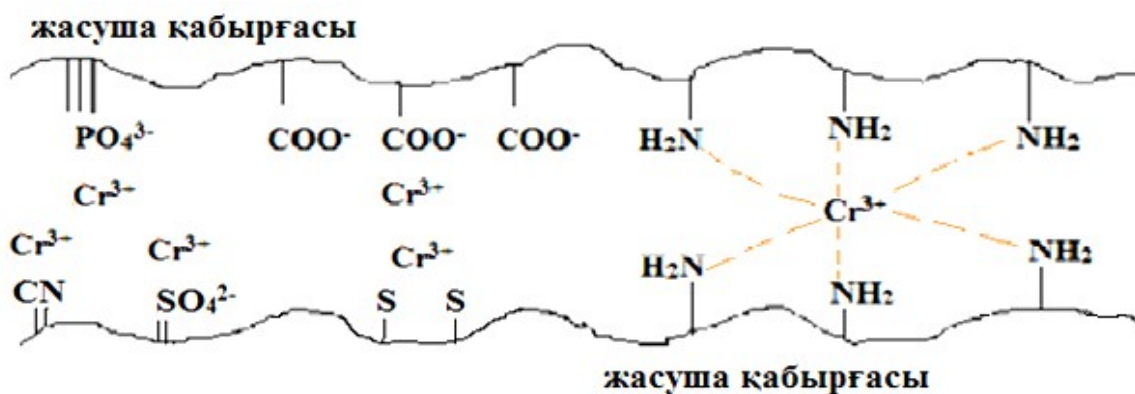
[210] жұмыста Cr (VI) иондары белсенді оттегі түрлерінің (БОТ) әрекеті мен темір гомеостазының бұзылуына байланысты микробалдыр жасушаларын қатты зақымдайтыны айтылған. Олардың зерттеуінде трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ) суреттерінде конденсацияланған цитоплазма, вакуолизацияның жоғарылауы және Cr (VI) әсерінен кейін *Micrasteria denticulata* микробалдырларының жасуша қабырғасындағы кара тұнбалар сияқты құрылымдық өзгерістерді көрсетті, бұл митоздан кейін жасушалардың дамуын тоқтатқанының дәлелі. Сонымен қатар, фотосинтетикалық пигменттердің зақымдалуына байланысты *M. denticulata* таза фотосинтезі бақылау деңгейі 10-нан 1-ге дейін төмендеді. Cr (VI) жасушалардың өміршеңдігіне, хлорофилл мен митохондриялық ақуыздардың құрамына, сондай-ақ оттегі өндірісіне және липидтердің асқын тотығуына зиянды әсері туралы *Scenedesmus quadricauda* жасушасы туралы жұмыста да қарастырылған [211].

Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының қабырғасына әсері СЭМ және ОМ әдістерімен зерттелді. Cr (III) иондарын енгізгенде балдыр жасушаларының спиральдары ісінсе, Cr (VI) иондарын енгізгенде спиральдың жіңішкеріп, үзілуге дайындығын көруге болады. Бұл Cr (VI) иондарының Cr (III) иондарына қарағанда уыттығы басым екенін көрсетеді. Сонымен қатар, улы заттардың жоғары концентрациясы тірі ағзаларды өлтіреді, ал төмен концентрациясы оларды өмір сүруге ынталандырады деген тұжырым жасауға болады. Cr (III) иондарының 10^{-3} моль/л концентрациясы *Spirulina platensis* жасушаларына қарсы тұру қабілетін беретіні, 7 күннен соң жаңа балдыр жасушаларының пайда болуы, олардың Cr (III) иондарын қоректік орта ретінде пайдаланғанын білдіреді. Ал Cr (VI) иондары жасушаның қорғаныс және гидратталған микроортасын бұзып, жасушаішілік ортаға түсетіндігімен ерекшеленді. Осындай жағдаяттар Cr (VI) иондарының Cr (III) иондарына қарағанда канцерогенді екенін нақтылай түседі. Оған қоса, ИҚ-спектроскопияда алынған шыңдардың көлемді ығысулары мен түзілген жаңа жолақтар Cr (VI) иондарының уыттылық әсерін растайды.

3.1.5 Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетімен өзара әрекеттесу механизмі

Жасыл балдырлардың жасуша қабырғасы негізінен целлюлоза-гемицеллюлоза, металдармен әрекеттесетін фукоидан, флоротаннин, альгин қышқылдары сияқты полимерлі құрылысты заттардан тұрады. Сонымен қатар, қоректік ортасына қарай жасуша қабырғасы ксиланаза немесе маннаназа түріндегі целлюлоза қаңқасынан тұруы мүмкін, әдетте альгинат, альгин қышқылы және сульфатталған галактандардан тұратын аморфты матрица деуге болады. Балдырлардың адсорбциялық қабілетіне ықпал ететін полисахаридтер мен липидтердің функционалды топтарына -COOH, -OH, -HPO₄²⁻, -SO₄²⁻, -RCOO, R₂OSO₃, -NH₂ және -SH жатады. Ауыр металдардың

адсорбциясы кезінде жасуша қабырғасы ауыр металдардың бірінші кедергісі болып табылады және жасуша қабырғасының компоненттері ауыр металдардың байланысу механизмін анықтайды. Ауыр металдар жасушасыртылық және жасушаішілік функционалды топтармен физикалық байланыс (электростатикалық тартылу, Ван-дер-Ваальс күштері, т.б.) мен химиялық байланыстар (иондық алмасу, донорлы-акцепторлы, сутектік және микротұнбалар) арқылы еритін және ерімейтін қосылыстар түзеді. Ол тұжырым ИҚ-спектроскопия және СЭМ, ОМ әдістерінің нәтижелері арқылы дәлелденді. 38-суретте Cr (VI) иондары бастапқыда биомассаның функционалды топтарымен байланысады, содан кейін қышқылдық орта жағдайында Cr (III)-ке тотығып, қалпына келтіріледі. Жоғары концентрация жағдайында Cr (VI) иондары балдыр жасушаларының жасуша қабырғасынан өтіп, жасуша мембранасын құрайтын ақуыздардан, бірінші цистиннің қызметін бұзады деген болжам бар. Нәтижесінде оның түрлі функцияларын, тыныс алу, өсу және көбею жүйелерін бұзуы мүмкін. Сонымен қатар, байланыстыру орындарын "екі жүзді қылыш" деп санауға болады, өйткені олар жасушалардың металдарды байланыстыру қабілетін арттырады, бірақ екінші жағынан металл бөлшектерінің селективтілігіне байланысты олардың мақсатты төмендеуіне әкелуі мүмкін. Бірнеше жұмыстарда микроағза биосорбенттері ретінде өлі жасушалар қолданылған [212, 213], бірақ тірі жасушалар метаболитикалық белсенділікке ие, сондықтан өлі жасушаларға қарағанда металл иондарын сорбциялау қабілеттері жоғары болады.



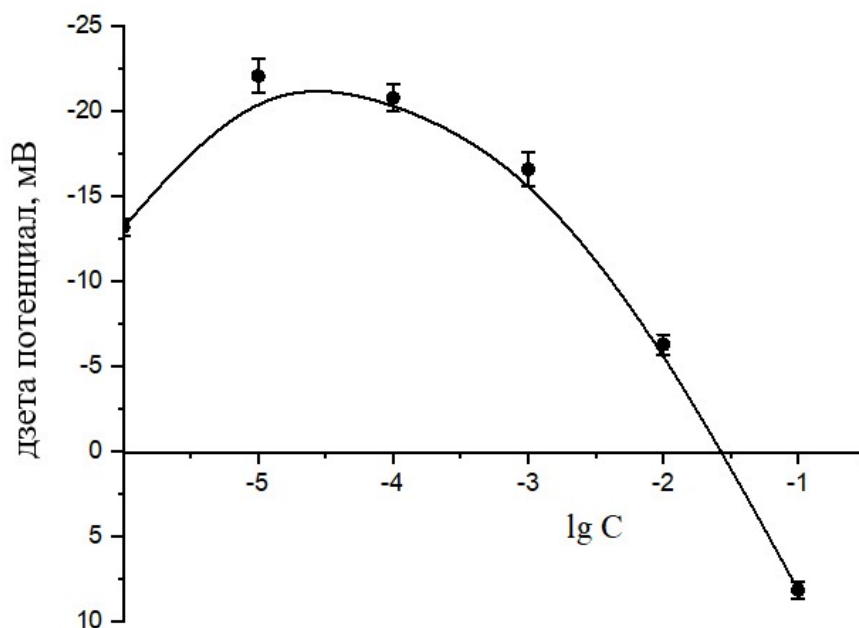
38-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары мен Cr (III) иондарының өзара әрекеттесу механизмінің сызбанұсқасы

3.1.6 *Spirulina platensis* – Cr (III), *Chlorella vulgaris* ZBS1 – Cr (VI) жүйесінің электркінетикалық қасиеттері

Микроағзалардың көптеген жасушалары теріс зарядқа ие, өйткені жасуша қабырғасының бетіндегі аниондық функционалды топтардың саны катиондардың санынан асып түседі. Бұл металл иондарына қатысты жасушалардың үлкен адсорбциялық қабілетін анықтайды.

Spirulina platensis балдыр жасушаларының беті рН 8,6-да $-13,2 \pm 0,8$ мВ дзета-потенциалымен теріс зарядқа ие екендігі анықталды. Микроағза жасушалары бетінің электрлік қасиеттері, оған қоршаған орта компоненттерінің, атап айтқанда ауыр металдардың жағымсыз әсерінің негізгі көрсеткіші бола алады. Сондықтан *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының электрокинетикалық потенциалына Cr (III) иондары концентрациясының әсері зерттелді. 39-суретте жасушалардың дзета потенциалының Cr (III) иондарының концентрациясына тәуелділігі көрсетілген. Мысалы, *Coelastrella sp.* мен *Chlorella vulgaris* балдыр жасушалары үшін дзета-потенциалының мәндері рН = 6 – 9 аралығында -15-тен -20 мВ-қа дейін байқалды [214]. Грам-оң және грам-теріс бактериялар өз бетінде теріс зарядты алып жүретіні белгілі. Ол ұяшықтардың жалпы теріс заряды бір ұяшыққа $10^7 - 10^8$ теріс және $10^6 - 10^7$ оң заряд балансының нәтижесі болып табылады [215]. Жасуша бетінің теріс заряды карбоксил, гидроксил, фосфат, сульфонат және басқа аниондық топтардың болуына байланысты.

Сонымен қатар, дзета-потенциалының Cr (III) иондарының концентрациясына тәуелділігінің жалпы көрінісі типтік дисперсті жүйелерден ерекшеленеді, яғни заряд мәндерінің өсу аймағы және оның монотонды төмендеу аймағымен.



рН=8, T=298 К, t=24 сағ

39-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары дзета-потенциалының Cr (III) иондарының концентрациясына (C) тәуелділігі

Біріншісі биохимиялық процестердің өтуіне байланысты тірі объектілердің биологиялық спецификасын анықтайды; екіншісі типтік

коллоидтық бөлшектердің әрекетін сипаттайды, онда дзета-потенциалдың төмендеуі қос электр қабатын қысу және зарядты бейтараптандыру арқылы жүзеге асырылады, яғни бұл аймақта қарсы иондардың әдеттегі сорбциясы өтеді. Ал дзета-потенциалдың қалыптан тыс жоғарылауының себебі – мембрана рөлін атқаратын жасуша қабырғасының беткі қабаттың зарядын қайта бөлуге қабілеттілігі.

Жасуша – сыртқы жағдайларға байланысты белгілі бір бағытта жүретін биохимиялық процестері бар өзін-өзі реттейтін жүйе. [216] жұмыстың теориясына сәйкес, электрогендік жасуша сорғылары жасуша ішінде жұмыс істейді. Олардың әсер ету механизмі тотығу-тотықсыздану реакцияларында немесе жасушалар ішіндегі АТФ гидролизінде бөлінетін энергия катиондарды жасушадан тыс ерітіндіге шығаруға жұмсалады деген қорытындыға келеді. Нәтижесінде, жасушалардың ішінде теріс заряд, ал сыртында – катиондардың оң заряды шоғырланады. Тұз иондары ортаға енгеннен кейін жасуша оларды ұстайды, өйткені олар жасушалар үшін қоректік орта болып табылады. Мұндай ұстау екі механизм бойынша жүруі мүмкін: 1-жасушаның метаболизм өнімдерін (ферменттерді) өндіруі, оның микроортасындағы иондармен өзара әрекеттесуге қабілетті. Алайда, бұл механизм жасушалардың теріс дисперсиялық потенциалының жоғарылауын түсіндіре алмайды. 2-механизмді іске асыруға оң иондармен байланысу үшін теріс таңбалы топтарын жасуша бетіне шығаруға ықпал ететін электрогендік сорғылар жауап береді. Осы жағдайда жасушаның дзета-потенциалы жоғарылайды. Бұл өсу Cr (III) концентрациясының 10^{-5} – 10^{-3} моль/л диапазонында байқалады, бірақ жасушаның энергия қоры шектеулі болғандықтан, электрогендік сорғылар толық жұмыс істей алмайтын сәт келеді. Бұл процесс жасушаның инактивациясымен жүреді, яғни зарядтың төмендеуіне алып келеді. 39-суреттен көрініп тұрғандай, инактивация $C > 10^{-2}$ моль/л мәннен басталады. Ары қарай электролит концентрациясының жоғарылауы жасушаның қос электр қабатының диффузиялық бөлігінің қысылуына әкеледі ($\delta = 1/\chi$), осылайша белсенді энергия тосқауылының биіктігін төмендетеді.

Осылайша, барлық энергетикалық потенциалды жүзеге асыра отырып, жасуша ерітінді концентрациясының одан әрі жоғарылауымен металдардың уытты әсеріне төзімділігін жоғалта бастайды, өйткені жасуша қабырғасының ион алмасу қасиеттерінің бұзылуы орын алады. Бұл жағдайда ауыр металл иондары жасушаға еніп, олардың өсу және көбею жүйелерін бұзуы мүмкін.

Металл иондарының әсерінен жасушалардың дзета-потенциалының мұндай өзгеруі туралы [217] жұмыста ашытқы жасушалары үшін қарастырған. Жасушалардың дзета-потенциалының қалыптан тыс ұлғаюын биохимиялық процестермен, теріс зарядталған функционалды топтардың металл иондарын ұстау үшін бетіне шығарылуымен түсіндіруге болады. Дзета-потенциалының төмендеуі физика-химиялық процестерге, атап айтқанда металл иондарының белгілі бір адсорбциясына байланысты қос

электр қабатының диффузиялық бөлігінің қысылуына байланысты. Биохимиялық процестер аяқталғаннан кейін жасуша металл иондарының әсеріне төзімділігін жоғалтады және жансыз жүйе сияқты әрекет етеді.

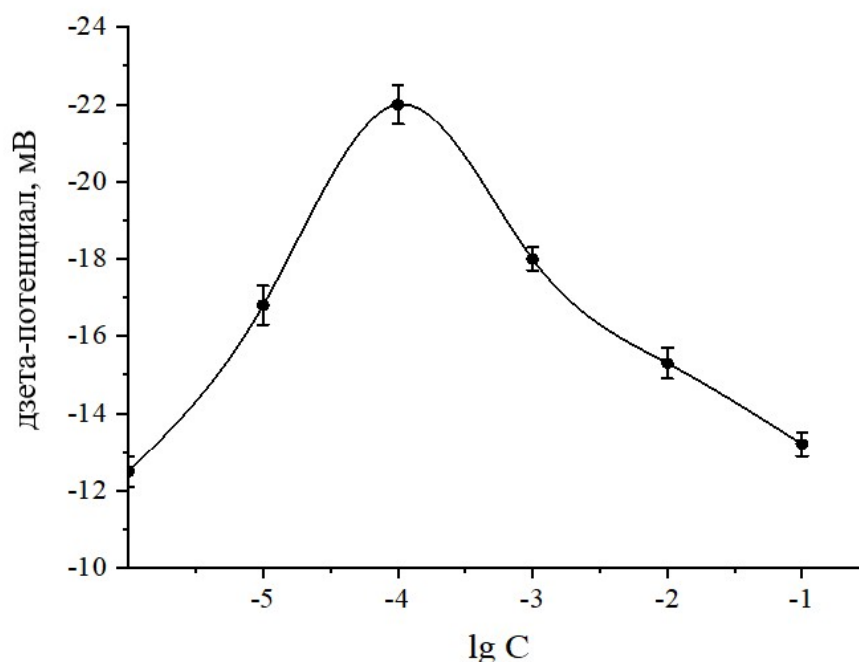
Жалпы, микроағза жасушаларының суспензияларындағы электрлік құбылыстардың заңдылықтары, тірі емес заттардың суспензиялары сияқты, жасуша-электролит ерітіндісі интерфейсінің құрылымдық ерекшеліктерін анықтайды. Жасушалардың бетінде химиялық топтардың диссоциациялануына немесе адсорбцияға байланысты электр заряды локализацияланады, ал жасушаға іргелес электролит ерітіндісінде осы зарядты қорғайтын диффузды антивинальды жабын пайда болады. Бұл жағдайда пайда болатын құрылым – қос электрлік қабат болып табылады, ол қолданыстағы идеяларға сәйкес және беттің электрлік құбылыстарының заңдылықтарын анықтайды. Диссоциация немесе адсорбция нәтижесінде пайда болатын қос электрлік қабат тепе-теңдікте болып табылады, ал жасушалар – түзілімдер айтарлықтай тепе-тең емес, соның арқасында тепе-теңдік қос қабаты жасуша суспензиясындағы процестерді толық анықтай алмайды.

Салыстырмалы түрде басқа балдыр жасушаларымен осындай тәжірибелер жасалды. Мысалы, *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының дзета-потенциалын өлшегенде, нәтижелер жасуша бетінің теріс зарядталғанын көрсетті, электрокинетикалық потенциал ортаның рН мәні 8,62-де $-12,5 \pm 0,5$ мВ тең болды.

Жоғарыда аталғандай, микроағза жасушаларының электркинетикалық қасиеттері ауыр металл иондарының әсерін нақты сипаттауға мүмкіндік береді. Сондықтан, *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының электрокинетикалық потенциалына Cr (VI) иондары концентрациясының әсері зерттелді (40-сурет). Әдебиетте [218] микроағза жасушаларының дзета-потенциалы - (10 – 35) мВ аралығында өзгертіні айтылған. Біздің жағдайда балдыр жасушаларының суспензиясына $K_2Cr_2O_7$ тұз ерітіндісін араластырғанда, 10^{-4} моль/л тұз концентрациясында жасушалардың электрокинетикалық потенциалының теріс мәнінің $-22,1$ мВ дейін жоғарылауына алып келді.

Жасуша жоғарыда айтып кеткендей, сыртқы жағдайларға өзінің биологиялық жауабы ретінде, теріс зарядтарын жасуша бетіне шығаруға ықпал ететін электрогендік сорғыларын пайдаланады. Сондықтан жасушаның дзета-потенциалы жоғарылайды. Бұл құбылыс концентрация 10^{-5} - 10^{-3} моль/л аймақта байқалады. Жасушаның энергия қоры шектеулі болғандықтан, электрогендік сорғылар толық жұмыс істей алмайтын сәт келеді. Бұл процесс жасушаның инактивациясымен түсіндіріледі. Осылайша, тұз концентрациясының одан әрі жоғарылауымен *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасуша бетінің электрокинетикалық потенциалы монотонды түрде төмендей бастайды, бұл жасуша хромның уытты әсеріне төзімділігін жоғалта бастайды, өйткені жасуша қабырғасының ион алмасу қасиеттерінің бұзылуы

орын алады. Бұл жағдайда ауыр металл иондары жасушаға еніп, оның түрлі функцияларын, тыныс алу, өсу және көбею жүйелерін бұзуы мүмкін.



$T=298\text{ K}$, $m_{\text{адсорбент}}=0,125\text{ г}$, $\text{pH}=8,62$

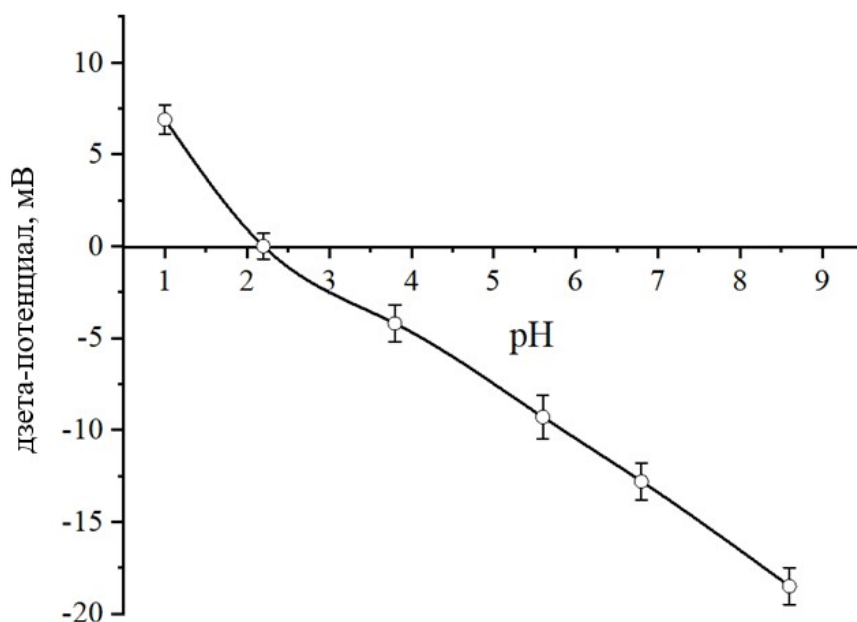
40-сурет. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушасының дзета-потенциалына Cr (VI) иондары концентрациясының әсері

[219] жұмыс бойынша, $\text{pH}>8$ аймағында хром иондары CrO_4^{2-} аниондары түрінде болады, сондықтан балдыр жасушалары бетінің теріс зарядының жоғарылауы күтіледі. Дегенмен, тұз концентрациясының жоғарылауымен жасуша бетінің теріс зарядының төмендеуі таңқаларлық. Хромат иондарының жасуша бетінде K^+ иондары ретінде жиналуы аниондық топтардың зарядын бейтараптауға және балдыр жасушаларының беткі теріс зарядының сәйкесінше төмендеуіне әкелетіні анық.

Сонымен қатар, жасушалардың беттік зарядына орта pH -ның әсері орасан. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының дзета потенциалының ортаның pH -на тәуелділігі зерттеліп, нәтижелер 41-суретте көрсетілді. $\text{pH}_{\text{зрс}}$ изоэлектрлік нүкте шамасы pH мәні 2,2-ге тең болған кезде байқалды. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының негізгі функционалды топтарына гидроксил, карбоксил, фосфат, сульфат және амин жатады [220]. Ортаның pH мәні 1–2 аралығында Cr (VI) иондарының жоғары бөліну дәрежесі байқалады, ол балдыр жасушаларының амин топтары сол аралықта протонданып, оң зарядқа ие болатындығымен түсіндіріледі және Cr (VI) иондары HCrO_4^- түрінде болады. Мұнда pH төмен болған кезде ерітіндіде Cr (VI) аниондарының үш формасы бар екенін атап өткен жөн: HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ және $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, бірақ HCrO_4^- аниондары басым. HCrO_4^-

аниондарының оң зарядталған балдыр жасушаларының амин топтарына электростатикалық тартылуының нәтижесінде рН 1 – 2 кезінде Cr (VI) иондарының бөліну дәрежесі артады. Сонымен қатар, [183] жұмыста HCrO_4^- ионының адсорбция мөлшері мен энергиясы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионының адсорбция мөлшері мен энергиясынан аз екеніне назар аударды. Бұл $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иондарының адсорбент қабаттарына еркін енуіне және рН 1 – 2 мәндерінде Cr (VI) иондарының бөліну дәрежесінің сәйкесінше жоғарылауына ықпал етеді. рН мәнінің жоғарылауымен HCrO_4^- иондары CrO_4^{2-} және $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ формаларына ауысады [221]. Алайда, рН мәндерінің жоғарылауымен (рН > рН_{зрс}) балдырлардың амин топтарының протондану дәрежесі төмендейді және беттің қышқыл топтарының иондануы артады. Тиісінше, балдыр бөлшектеріндегі заряд теріс болады, бұл теріс зарядталған адсорбент беті мен хром оксоаниондары арасындағы электростатикалық тебісу арқылы бөліну дәрежесінің төмендеуіне әкеледі.

[222] жұмыстың мәліметтеріне сәйкес, құрамында Cr (VI) иондары бар ерітінділерде рН = 1 кезінде H_2CrO_4 басым болады, оның заряды жоқ. Төмен рН мәндері де процесте тотығу-тотықсыздану реакцияларын жеделдетеді, өйткені протондар бұл реакцияға қатысады. Авторлар [214] рН 6 – 9 аралығындағы балдырлардың екі түрі үшін дзета-потенциалын анықтады. *Ch. vulgaris 13-1* жасушаларының потенциалы барлық рН мәндерінде теріс болса, *Coelastrella sp. 3-4* жасушалары үшін рН = 3 – 4 шамасында изоэлектрлік нүктені көрсетті. *Chlorella* микробалдырларының изоэлектрлік нүктесі (рI) шамамен 3,0 тең болса, ал *Spirulina* жасушалары үшін 2,8 – 3,5 құрайды [158].



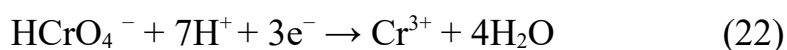
41-сурет. *Chlorella vulgaris ZBS1* балдырлар жасушалары бетінің дзета-потенциалының ортаның рН-на тәуелділігі

Барлық ықтималдықта балдыр жасушаларының изоэлектрлік нүктесін табу *Chlorella vulgaris* ZBS1 рН = 2 кезінде (41-сурет) өте қолайлы, өйткені күшті қышқыл ортада Cr (VI) аниондарын бөліп алудың жоғары дәрежесін қамтамасыз ететін беттің амин топтарының протондалуы жүреді.

Сонымен қатар, биоматериалдар арқылы Cr (VI) иондарын бөлудің механизмі "анионды адсорбция" емес, "адсорбциямен байланысты қалпына келтіру" деген болжам бар [223]. Осы теорияны қолдайтын мәліметтер алу үшін [224] жұмыста тәжірибелер жасалды. Алдымен оксоанион Cr (VI) оң зарядталған биокөмір топтарында адсорбцияланатыны анықталды. Осыдан кейін Cr (VI) иондарының Cr (III) дейін тотықсыздануы жүреді, оны көршілес биосорбенттердің электрон донорлық топтары тудырады. Бұл жағдайда C=O, P=O электрондарымен байытылған байланыстар Cr (VI) иондарына электронды донорлық фрагменттер ретінде әрекет етеді [225].

[226] жұмыста микробалдырлардың тірі және өлі жасушаларын қолдана отырып Cr (VI) иондарын бөліп алуды зерттеді. Олар микробалдырлардың тірі жасушаларының хромды бөлуі адсорбция арқылы ғана емес, сонымен қатар Cr (VI)-ден Cr (III)-ге ферментативті тотықсыздану сияқты биологиялық механизмдер арқылы жүретінін анықтады. Хромредуктаза – Cr (VI)-ны Cr (III)-ке дейін төмендететін белгілі фермент [211]. [227] жұмыста Cr (VI) иондарын бөлу үшін биосорбция–биоредукция процесінде қарапайым хлорелланы қолданды, яғни биосорбцияланған Cr (VI) көп бөлігі микробалдырлардың жасуша қабырғасында Cr (III) дейін қалпына келтірілді. Осылайша, микробалдырлар Cr (VI) иондарының уытты әсерін, улы емес Cr (III) иондарына түрлендіру арқылы азайта алды.

Қышқыл ортада *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларының бетінде Cr (VI) иондарының адсорбциясында келесі реакция арқылы Cr (VI) иондары Cr (III) иондарына дейін тотықсыздануы да мүмкін (22):



Одан әрі түзілген Cr (III) иондарын жасуша бетінің карбоксил және амин топтарымен кешенді үйлестіруге болады [198]. Қышқылдық функционалдық топтар бойынша ион алмасу реакцияларына Cr (III) иондарының қатысу мүмкіндігіне келетін болсақ, бұл қышқыл ортада Cr (III) катиондарымен H⁺ иондарының бәсекелестігіне байланысты жоғары рН (рН > рН_{zpc}) мәндерінде болуы мүмкін.

Осылайша, Cr (III) иондарының адсорбциясында *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларының функционалды топтары тотықсыздандырғыш және адсорбциялық сайттар ретінде әрекет ете алады. Тиісінше, қышқыл ортадағы *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушалары арқылы Cr (VI) иондарының жоғары бөліну дәрежесі, HCrO₄⁻ аниондары мен балдыр жасушаларының амин топтары арасындағы электростатикалық тартылыс механизмі арқылы да,

төмендетілген Cr (III) катиондары мен балдыр бетінің амин, гидроксил, карбоксил топтары арасында ион алмасу және донорлық-акцепторлық байланыс түзу арқылы да жүзеге асырылуы мүмкін. $pH > pN_{zpc}$ аймағындағы Cr (VI) иондарының бөліну дәрежесінің төмендеуі, теріс зарядталған биосорбент беті мен Cr (VI) оксоаниондары арасындағы электростатикалық тебісу мүмкіндігіне негізделген.

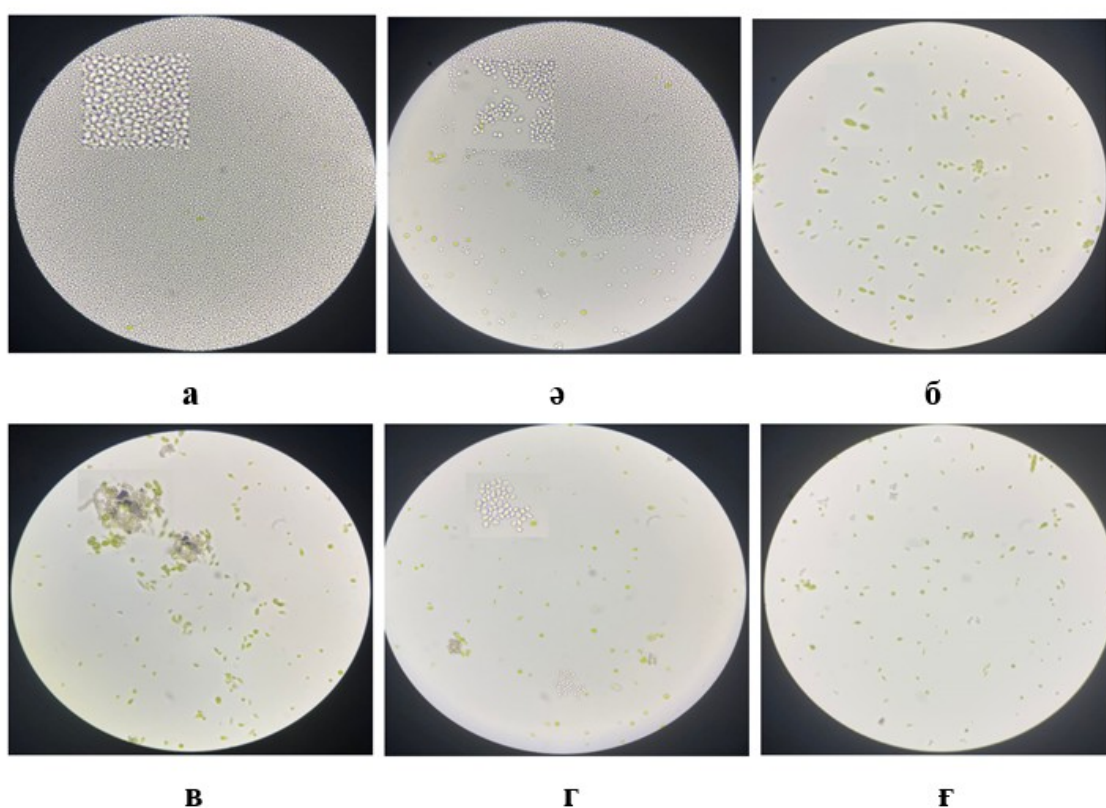
Сонымен, қалыпты жағдайда жасушалардың дзета-потенциалы теріс мәнге ие болды. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* бетіндегі адсорбциясында, жасушалардың дзета-потенциалының қалыптан тыс ұлғаюын биохимиялық процестермен, теріс зарядталған функционалды топтардың металл иондарын ұстау үшін бетіне шығарылуымен түсіндіруге болады. Ал 10^{-2} моль/л концентрациядан бастап дзета-потенциалының төмендеуі қос электр қабатының диффузиялық бөлігінің қысылуына байланысты, тіпті қайта зарядталу процесі орын алады. *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларына Cr (VI) иондарын енгізгенде, ортаның рН шамасын ескеру маңызды және жасуша сыртқы жағдайларға өзінің биологиялық жауабы ретінде, теріс зарядтарын жасуша бетіне шығаруға ықпал ететін электрогендік сорғыларын пайдалануы мүмкін. Сондықтан жасушаның дзета-потенциалы -22,1 мВ дейін жоғарылайды. Бұл құбылыс концентрация 10^{-5} - 10^{-3} моль/л аймақта байқалады. Жасушаның энергия қоры шектеулі болғандықтан, электрогендік сорғылар толық жұмыс істей алмайтын сәт келеді. Бұл процесс жасушаның инактивациясымен түсіндіріледі. Осылайша, тұз концентрациясының одан әрі жоғарылауымен *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасуша бетінің электрокинетикалық потенциалы монотонды түрде төмендей бастайды, яғни жасуша хромның уытты әсеріне төзімділігін жоғалта бастайды, өйткені жасуша қабырғасының ион алмасу қасиеттерінің бұзылуы орын алады. Бұл жағдайда ауыр металл иондары жасушаға еніп, оның түрлі функцияларын, тыныс алу, өсу және көбею жүйелерін бұзуы мүмкін деп болжам жасауға болады.

Жалпы балдыр жасушалары коллоидты бөлшектер болғандықтан, мұндай жүйелер коагуляция процестерімен сипатталады. Алайда, тірі жасуша бетінде металл иондарының сорбциясы биологиялық объектілердің коагуляциясының ерекшелігін анықтайды. Осы мәселелерді зерттеу және коагуляцияның негізгі заңдылықтарын анықтау жасушаның басқа бөлшектердің бетімен өзара әрекеттесу механизмдерін түсінуге көмектеседі, бұл жасушалардың иммобилизациясының оңтайлы жағдайларын таңдауда негіз бола алады.

Микрооғзалар бетінің электрлік қасиеттері туралы осындай идеяларды ескере отырып, электролиттердің қатысуымен тұрақтылық мәселелерін зерттеу, металл иондарының сорбциясы, сондай-ақ зарядтың өзгеруі, коагуляция және сорбция арасында байланыс орнату үлкен қызығушылық тудырады.

3.1.7 Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларына токсикалық әсері

Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларына токсикалық әсерін анықтау үшін олардың 10^{-5} – 10^{-1} концентрация аралығындағы ерітінділері дайындалып, жаңадан егілген *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларына қосылды. Қоспа 7 тәулік бойы 303 К-де арнайы жарығы тұрақты климатта сақталды. 4MP камера-мониторы бар EX30 маркалы тікелей зертханалық микроскопта үлгілердің суреттері түсірілді (42-сурет) және Горяев камерасында әр үлгідегі жасушалар саны анықталды (43-сурет). Бұл мәліметтер хром (VI) иондарының балдыр жасушаларына әсерін сипаттаған сканерлеуші және оптикалық микроскопия арқылы алынған мәліметтерді растайды.



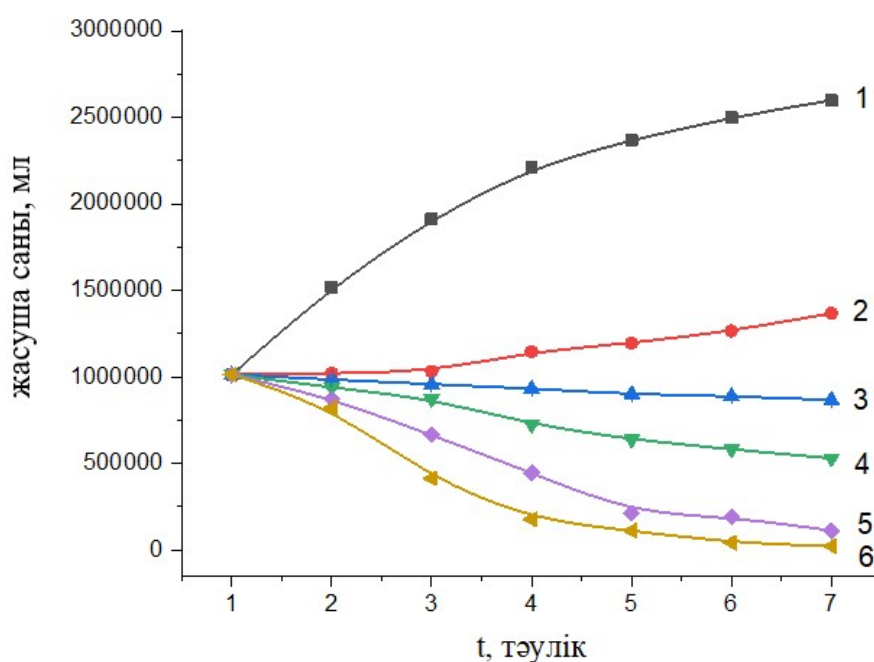
Концентрация: а-0 М, ә- 10^{-5} М, б- 10^{-4} М, в- 10^{-3} М, г- 10^{-2} М, ғ- 10^{-1} М

42-сурет. Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының өсуіне әсері (x40), (t=3 тәулік)

42-суретте Cr (VI) иондары концентрациясының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының өсуіне әсері көрсетілген. 42 (а) суретінен бастапқы балдыр жасушаларының 24 сағатта қарқынды өскенін байқауға болады. Ал Cr (VI) иондары концентрациясының 10^{-5} моль/л –ден 10^{-1} моль/л-ге дейін жоғарылауы жасушалардың өсуін тежеп отыр. Сонымен, Cr (VI) тұзының

концентрациясы өскен сайын тірі жасушалар саны азайып отыр, бұл, әрине, Cr (VI) иондарының балдыр жасушаларына токсикалық әсерінің дәлілі. 42 (в) суретіндегі жасушалардың бірігуі де Cr (VI) иондарының токсикалық салдарынан болуы мүмкін, яғни уланған жасушалар диффузиялық қозғалысқа қабілетін жоғалтып, бірігіп отыр.

Бұл мәліметтерді Горяев камерасынан алынған жасушалардың саны туралы мәліметтер растай түседі (43-сурет). Cr (VI) иондары қосылмаған табақшада 7 тәулік бойы жасушаның саны артып отыр (1 қисық), себебі балдыр жасушалары бойындағы қоректік заттары біткенше өсуге бейім болып келеді. Cr (VI) иондарының концентрациясы 10^{-5} М кезінде жасушалардың саны баяу өседі (2 қисық), ол төмен концентрацияда металл иондарының балдыр жасушаларына ынталандырушы әрекет жасауымен түсіндіріледі. Ал концентрация шамалары 10^{-4} – 10^{-1} М жағдайында, жасушалардың саны біртіндеп кеміп, әлдеқайда төмен мәндерді көрсетеді, бұл тірі жасушалардың Cr (VI) иондарының токсикалық әсерінен жойылғандығымен түсіндіріледі (3-6 қисықтар).



Концентрация: 1-0, 2- 10^{-5} М, 3- 10^{-4} М, 4- 10^{-3} М, 5- 10^{-2} М, 6- 10^{-1} М



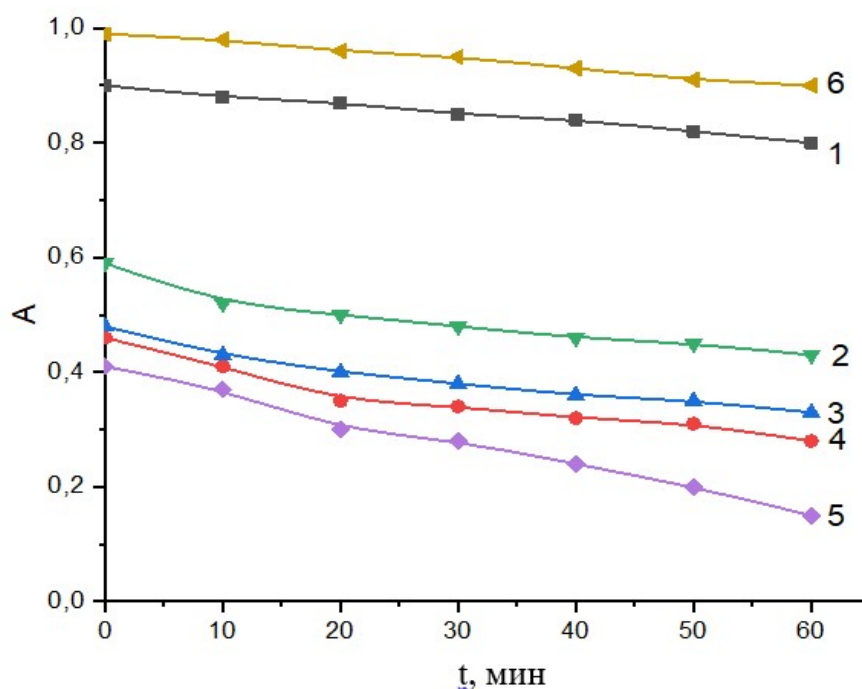
43-сурет. Тәулік бойынша Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының өсуіне әсері

3.2 Балдыр жасушаларының бөлшектерін Cr (III) иондарымен коагуляциялау

Жасушалардың бетінде заряд пен ҚЭҚ болуы олардың тұрақтылығын электролиттердің көмегімен реттеу мүмкіндігін туғызады. Қазіргі уақытта дисперсті жүйелердің коагуляциясы жан-жақты зерттелгенімен биокolloидтардың тұрақтылығы мәселелеріне жеткілікті назар аударылмаған. ДЛФО теориясымен сипатталған дисперсті жүйелердің коагуляция заңдылықтары лиофобты бөлшектерге қатысты болса да, ол қарастырылып отырған жүйелерге әлі де түбегейлі шектеулер қоймайды, бұл осы теорияны зерттелетін дисперсияларға қолдануға мүмкіндік береді. Сондықтан, бұл бөлімде электролиттердің қатысуымен микроағза жасушаларын коагуляциялау жағдайы зерттелді және жүйеде болып жатқан процестердің мәнін, жасушалар типтік коллоидтардан ерекшеленетін тұстары түсіндіріледі. Микроағза жасушаларының коагуляция процестерін зерттеу суды түрлі қоспалардан тазарту және оларды әртүрлі тасымалдаушылардың бетіне иммобилизациялау кезінде оларды шоғырландыру мәселелерін шешуде маңызды.

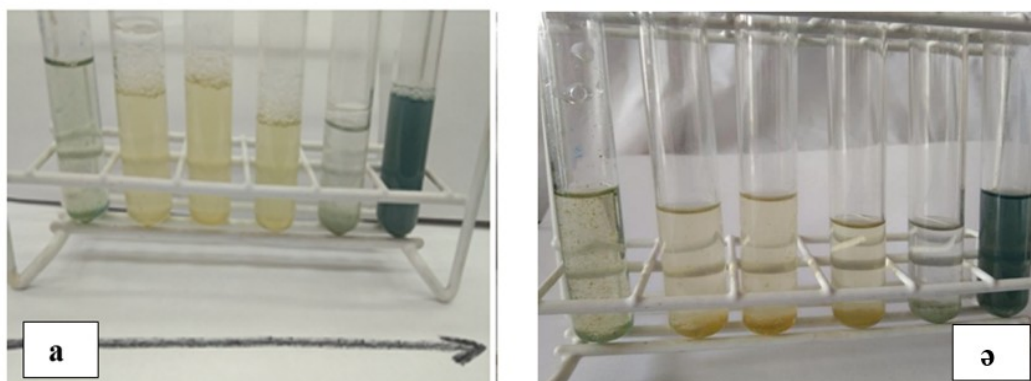
44-суретте *Spirulina platensis* балдыр жасушалары суспензияларының Cr (III) иондарының әсерінен уақытқа байланысты оптикалық тығыздығының өзгеруі келтірілген. Бастапқы жасушаның оптикалық тығыздығының 60 мин уақытта 0,90-ден 0,85-ке дейін ғана төмендеуі жасуша суспензиясының тұрақтылығын көрсетеді (1 қисық). Яғни жасуша бөлшектері теріс зарядтың әсерінен өзара электростатикалық тебісу салдарынан бір-бірімен бірікпей, агрегаттық тұрақтылығын сақтап тұр. Ал жасуша суспензиясына Cr (III) иондарын енгізу оптикалық тығыздықтың біртіндеп төмендеуіне апарады және неғұрлым металл концентрациясы жоғары болса, соғұрлым А мәндерінің төмендеуі қарқынды болады. Яғни оң зарядты хром иондары әсерінен жасуша бөлшектерінің теріс заряды бейтараптанып, олардың арасында электростатикалық тебісу азайып, тартылыс күштері артады. Нәтижесінде, жүйе өзінің агрегаттық тұрақтылығын жоғалтып, бөлшектер бір-бірімен бірігіп, коагуляция процесі орын алады. Cr (III) иондарының төмен концентрациясында ($10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л) жүйенің оптикалық тығыздығы өте жылдам және 0,15-ке дейін азаяды (2-5 қисықтар), бұл бөлшектердің өзара бірігіп, олардың тұнбаға түсуімен түсіндіріледі. Керісінше, жоғары концентрациясында (10^{-1} моль/л) А мәні артқаны соншалық, тіпті жасушаның алғашқы оптикалық тығыздығынан асып түседі (6 қисық). Бұл жасуша бөлшектерінің нейтралданып, одан кейін жүйеде оң зарядты хром иондарының артуы салдарынан беттің теріс заряды оңға ауысып, өзара тебісу күштері пайда болуымен түсіндіріледі. Жүйеде бөлшектердің біркелкі таралуынан оптикалық тығыздық өте жоғары мәнге ие болды. Осылайша, балдыр жасушаларын Cr (III) иондарымен коагуляциясы, сорбенттің беткі зарядын төмендету арқылы, яғни бейтараптандыру механизмі бойынша

жүреді. Осы талданған алты суспензияның 30 және 60 мин бойында өзгерістерін 45-суреттің (а, ә) нұсқаларынан көруге болады.



Концентрация: 1-0 М, 2- 10^{-5} М, 3- 10^{-4} М, 4- 10^{-3} М, 5- 10^{-2} М, 6- 10^{-1} М

44-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының уақытқа байланысты Cr (III) иондарының әсерінен оптикалық тығыздығының өзгеруі,
 $C_{\text{суспензия}} = 13,6 \cdot 10^4$ жасуша/мл

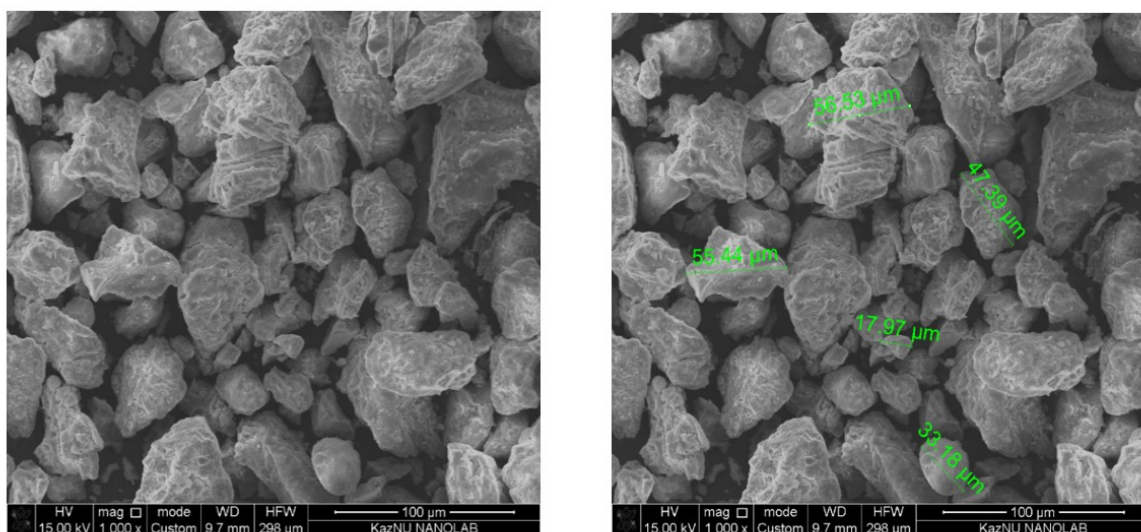


45-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының оптикалық тығыздығына Cr (III) иондары концентрациясының әсері (бағдар бойынша хром иондарының концентрациясы артады) а – 30 мин; ә – 60 мин

Сонымен, электролиттердің балдыр жасушалары суспензияларының тұрақтылығына әсерін зерттеу тәжірибелік деректердің қазіргі ДЛФО теориясының негізінде жатқан теориялық түсініктермен сәйкестігін көрсетті. Балдыр жасушалары суспензияларына электролитті енгізу кезінде жүйенің тұрақтылығын жоғалтуы, жасуша қабырғасының бетіне хром иондарының адсорбцияланып, яғни зарядтың ішінара бейтараптандырылып, диффузиялық қабаттың қысылуы салдарынан дзета-потенциалдың төмендегені соншалық, оң мәнге ауысуымен негізделеді.

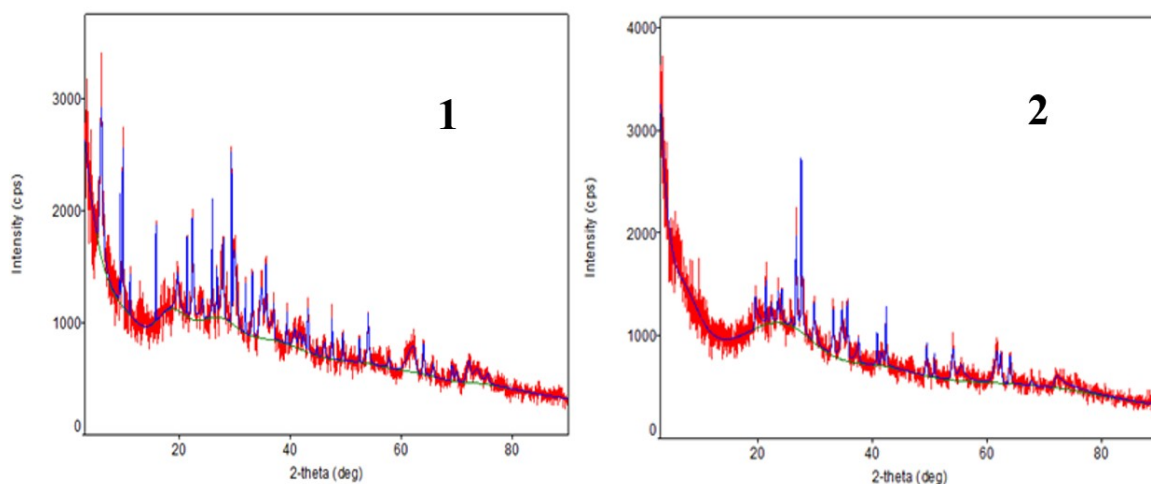
3.3 Табиғи минерал бетіне жасушалардың иммобильденуі мен оған бөлшектер өлшемінің әсері

Саз минералдары құрылыс материалдарынан бастап энтеросорбенттерге дейін ең көп қолданылатын және қолжетімді табиғи шикізат болып табылады [228]. Олардың ішінде "молекулалық електер" деп аталатын цеолиттер, әсіресе 10 Å-ден аз бөлшектерді адсорбциялау қабілетіне байланысты ерекшеленеді. Жалпы цеолиттің 40-тан аса табиғи және 200-ге жуық жасанды түрлері бар, олардың құрамында бірнеше минералдар кездеседі. Жұмыста Шаңқанай кен орнының цеолиттері қолданылды. 46-суретте күкірт қышқылының көмегімен декатиондалған және деалюминделген, термохимиялық белсендірілген цеолит. Рентгенфлюоресценттік талдау нәтижелері алюминий оксидінің (алюминий) бір мезгілде азаюымен кремнезем (кремний) құрамының ұлғаюы растайды. Цеолит кеуектерінің өлшемі 10 – 60 мкм шамасында болды, яғни олардың өлшемі үлкен болған сайын, жасушаларды ұстап тұру (тасымалдаушы) қабілеттері артатындығы белгілі.



46-сурет – Термоқышқылды белсендірілген цеолиттің СЭМ суреті (x1000)

Қазақстанда цеолиттердің екі ірі кен орны белгілі: Тайжүзген (Шығыс Қазақстан облысы) және Шаңқанай (Алматы облысы). Шаңқанай кен орнының цеолиттері Тайжүзгенге қарағанда ұсақ және соңғысында кварц көп, бұл ұнтақтау кезінде белгілі бір қиындықтар тудыруы мүмкін. Сондықтан цеолиттің құрамы рентген фазалық талдау әдісімен зерттелді. Цеолиттің бастапқы дифрактограммасы 2θ бұрышының мәні кальций түріндегі клиноптилолит ($20 - 25^\circ$), кварц ($43 - 62^\circ$), гематит ($27 - 33^\circ$), алюминий силикаты ($19; 26$ және 35°) сияқты минералдардан тұратынын көрсетті (47-сурет (1)). Ал цеолит термоқышқылды белсендіруден кейін ыдырайтын және өзгертін гематит, клиноптилолит мөлшері азаяды, силлиманит, магнетит-Ті мөлшері артады, жаңа фаза – микроклиннің пайда болғанын байқауға болады (47-сурет (2)). Олардың кеуектерінің өлшемдері де кішірейіп, ол адсорбциялық орталықтардың беріктігін қамтамасыз етеді. Яғни цеолиттің артық қоспалардан тазарғанын суреттердегі дірілдердің айырмашылықтары мен ұнтақты көзбен көріп те әбден байқауға болады.



47-сурет. Цеолиттің бастапқы (1) және термоқышқылды белсендіруден кейінгі (2) рентгенфазалық дифрактограммалары

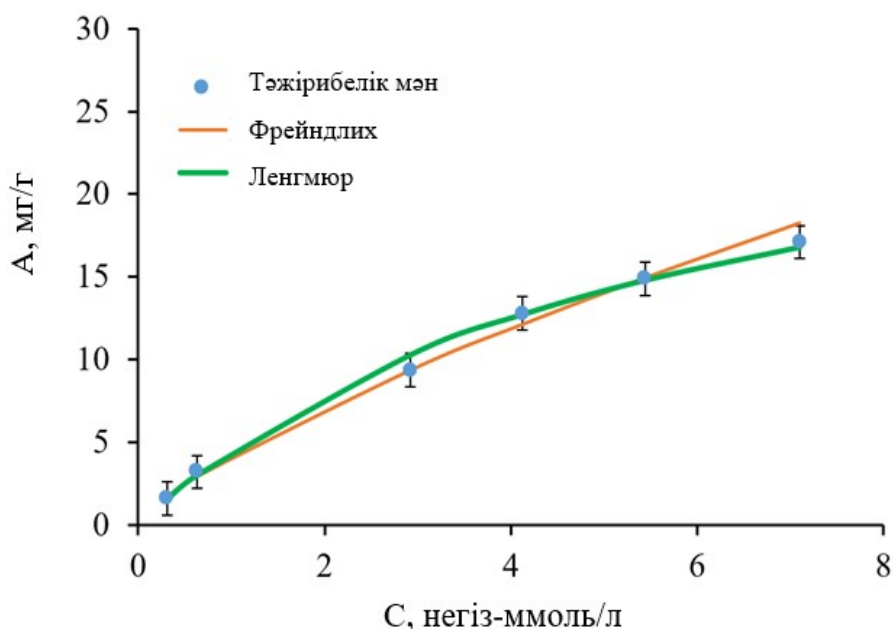
Цеолит бетінің нақты ауданы БЭТ әдісі арқылы анықталды, яғни белсендіру процесінен кейін кеуектердің диаметрі біршама азаяды, сәйкесінше беттік аудан ұлғаяды, бұл сорбциялық қабілеттің жоғарылауына ықпал етеді. Сонымен қатар цеолиттің меншікті беттік ауданы $30,1$ ден $47,5 \text{ м}^2/\text{кг}$ -ға артады.

Көптеген табиғи сазды минералдар сияқты, цеолиттердің бетінде теріс заряд бар. Оның электркінетикалық потенциал мәні $-16,3 \pm 0,7 \text{ мВ}$ тең болды. Микроағза жасушаларының басым көпшілігі теріс зарядталғаны белгілі. Басқа минералдармен және микроағза жасушаларымен біріктіру үшін цеолит бетін оң зарядталған полимерлермен және беттік белсенді заттармен өзгерту қажеттігі туындады. Полидиметидиаллиаммоний хлориді, поливинипиридиний хлориді, цетилпиридиний бромиді және хлориді сияқты

кеңінен танымал катиондық полимерлер мен БАЗ-дар микроағзалардың ферменттері мен жасушаларына улы әсер етуі мүмкін. Катиондық полимерлердің ішінде тірі ағзалар үшін ең зиянсыз – хитиннен алынған хитозан [229]. Осыған байланысты зерттеудің бір міндеті цеолит бетін хитозанмен өңдеу болды.

Қосалқы заттардан цеолитті термоқышқылды өңдеу арқылы тазартып алғаннан кейін, цеолит бөлшектерінің бетін өзгерту бойынша зерттеулер өңдеуші агенттің оңтайлы концентрациясын анықтауға бағытталды (48-сурет). Цеолиттегі хитозанның адсорбция изотермасы көтерілу қисығы түрінде болды. Ленгмюр және Фрейндлих бойынша адсорбция деректерін өңдеу жүргізілді. Ленгмюр бойынша цеолиттің бетіндегі хитозанның максималды адсорбция мәні 30,1 мг/г тең болды, бұл саз бетіндегі төмен молекулалы БАЗ адсорбциясының мәндеріне жақындайды [143]. Фрейндлих константаларын есептеуде $1/n$ шамасы 0,6 – 0,8 аралығында болса, онда адсорбент адсорбция үшін қолайлы болып саналады [178]. Цеолиттегі хитозанның адсорбциясы жағдайында $1/n$ мәні 0,75-ке тең, яғни ол осы аралықта орналасқан.

Ленгмюр және Фрейндлих тұрақтыларының көмегімен салынған адсорбция изотермалары эксперименттік мәліметтерден алынған изотермаға сәйкес келеді. R^2 корреляция константасының мәндері Ленгмюр моделі жағдайында 0,98, ал Фрейндлих моделі үшін 0,99 құрады. Бұдан шығатыны, екі модель де цеолит бетіндегі хитозанның адсорбция процесін қанағаттанарлықтай сипаттайды (кесте 15).

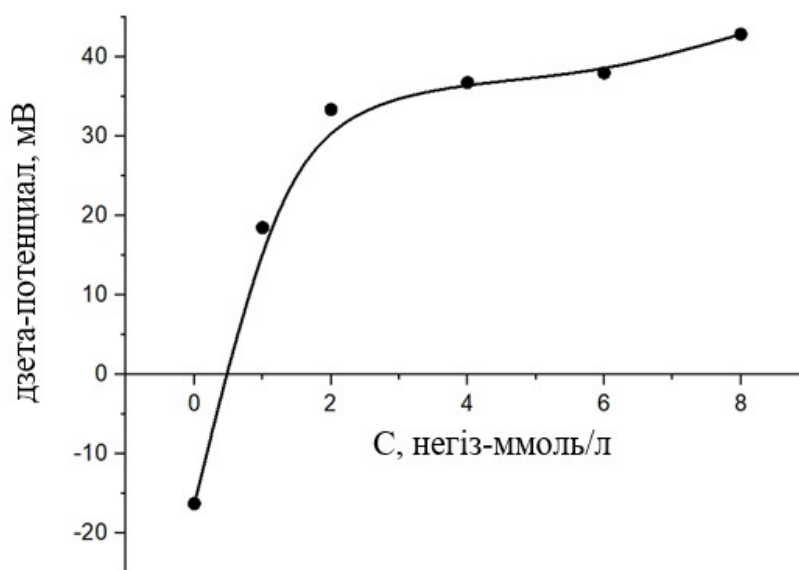


48-сурет. Термоқышқылды-белсендірілген цеолит бетіндегі хитозанның адсорбция изотермасы. $T=298\text{ K}$

15-кесте. Цеолит бетіндегі хитозан адсорбциясының изотермалық модельдерін салыстыру

| Жүйе | Температура, К | Ленгмюр бойынша | | | Фрейндлих бойынша | | |
|----------------|----------------|-----------------|------------------|-------|-------------------|--------------|-------|
| | | K_L , л/мг | A_{max} , мг/г | R^2 | $1/n$ | K_f , мг/г | R^2 |
| Цеолит-хитозан | 298 | 0,18 | 30,1 | 0,98 | 0,75 | 4,18 | 0,99 |

Цеолит бетінің хитозан молекулаларымен өңделгенін, олардың дзета-потенциалын анықтау арқылы дәлелдеуге болады. Ол үшін адсорбциядағы үлгілердің электрокинетикалық потенциалдары анықталды (49-сурет). Таза цеолиттің электрокинетикалық потенциалы $-16,3 \pm 0,7$ мВ тең, ал хитозанның $1 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л аралығындағы үлгілерінің потенциалдары 18,2 – 42,9 мВ интервалда өзгергені анықталды. Графиктен көрініп тұрғандай, хитозанның алғашқы $1 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л концентрациясының өзінен цеолит бетінің оң зарядталғаны (+18,2 мВ) байқалды, бұл қатты беттің катионды полимермен жақсы өңделгенін білдіреді.



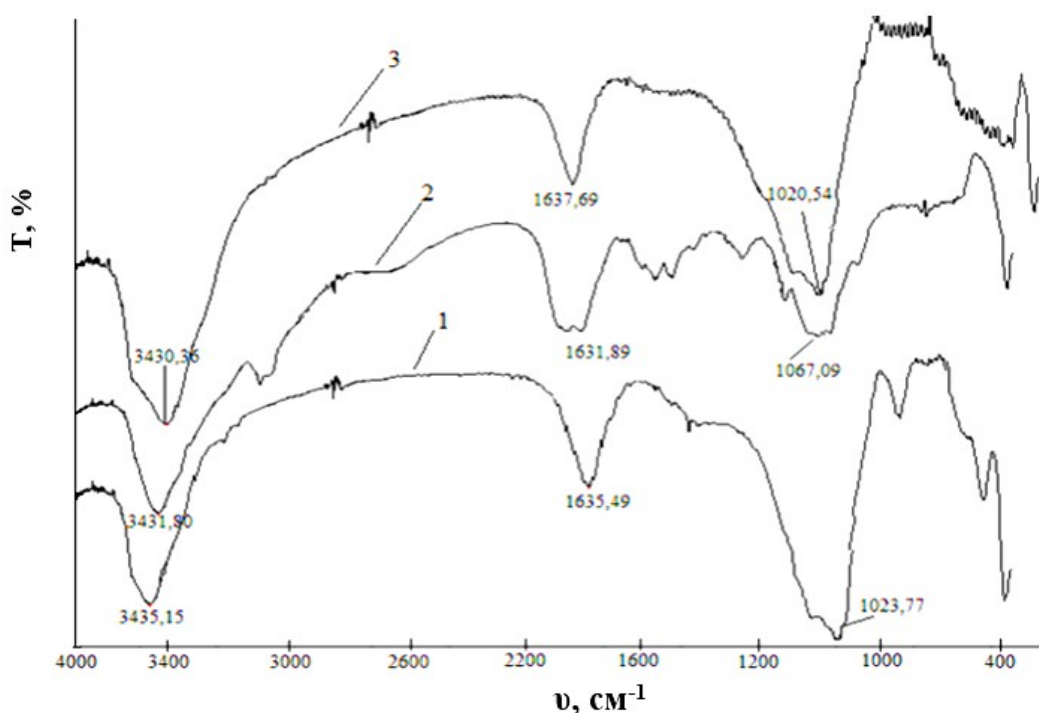
49-сурет. Цеолиттің дзета-потенциалының хитозанның концентрациясына тәуелділігі. $T=298$ К

Цеолиттің хитозанмен өзара әрекеттесу механизмі туралы ақпарат алу үшін ИҚ спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді. Таза цеолиттің, хитозанның және цеолит-хитозан жүйесінің ИҚ-спектрлері 50-суретте келтірілген. Бастапқы цеолит жағдайында ең қарқынды шыңдар 3435 cm^{-1} , 2488 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} , 856 cm^{-1} және 581 cm^{-1} тербеліс жиілігінде тіркелді. 1600 - 3600 cm^{-1} аралығындағы тербелістер су молекулаларының ОН-

топтарының және сазды минералдың SiOH-топтарының деформациялық тербелістеріне тиесілі болуы мүмкін. 1024 см⁻¹ шыңы Si-O-Si топтарының деформациялық тербелістеріне тән, ал 581 см⁻¹ шыңы цеолит құрамындағы Si-O-Si және Al-O-Si топтарының болуына байланысты деп болжауға болады.

Хитозанның ИҚ спектрінде 3432 см⁻¹ шыңы су молекулаларының ОН-топтарын көрсетеді. Сонымен қатар, оны полимердің NH₂-топтарына жатқызуға болады. 2881 см⁻¹ тербеліс жиілігі хитозанның көмірсутек тізбегінің C-H байланысының ауытқуына тиесілі болуы мүмкін, ал 1632 см⁻¹-де NH₂-топтары көрінеді. 1067 см⁻¹ тербеліс жиілігіндегі кең шың C-O топтарының қаңқа тербелістеріне байланысты.

Хитозанмен өңделген цеолиттің ИҚ-спектрінде бастапқы цеолитке тән барлық шыңдар табылды. 1638 см⁻¹ шыңындағы кейбір сол жақ ығысуларды минералдың бетіне адсорбцияланған амин топтарының үлесімен түсіндіруге болады. Алюмосиликатты топтарға тән 581 см⁻¹ шыңында солға жылжу, олардың хитозанмен өзара әрекеттесуінің дәлелі болып табылады. 856 см⁻¹ және 921 см⁻¹ тербелістерін Si-O-Si байланысына жатқызуға болады [230].

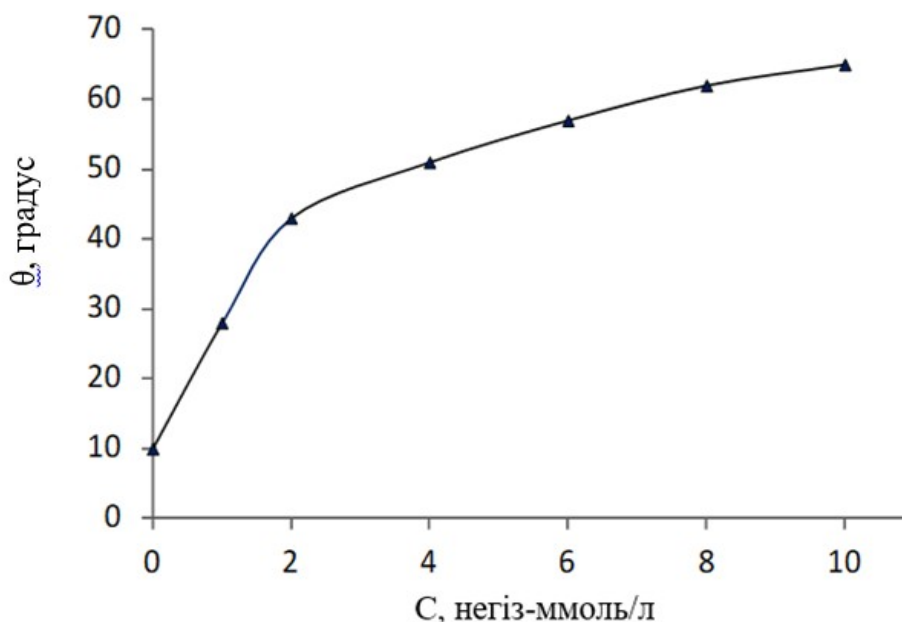


50-сурет. Термоқышқылды-белсендірілген цеолит (1), хитозан (2) және цеолит-хитозан (3) жүйелерінің ИҚ спектрлері

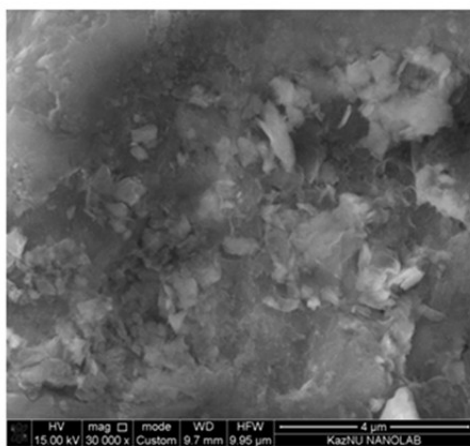
ИҚ-спектроскопия деректеріне сүйене отырып, цеолит бетіндегі хитозанның адсорбциясы полимердің амин топтары мен цеолиттің силикат және алюмосиликатты топтары арасындағы электростатикалық әрекеттесумен, сонымен қатар хитозанның ОН-топтары мен силикат

топтарының оттегі атомдары арасындағы сутектік байланыстардың тұрақтандырылумен негізделеді деп болжауға болады.

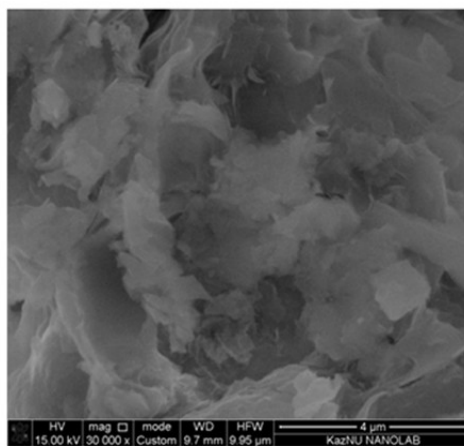
Цеолит бетінің хитозан ерітіндісімен өңдеу барысын растау үшін минерал бөлшектерінің бетіне жұққыштықты анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді (51-сурет). Су тамшылары бастапқы минералдың бетіне бірден таралады, сондықтан жұғу бұрышы өте төмен, 10° тең болды. Өңдеуден кейін цеолит бетінде катионды полимер макромолекулаларының адсорбциясынан жұғу бұрышының күрт өсуі байқалады. Хитозанның $2 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л концентрациясында жұғу бұрышы 47° -ге дейін артады. Полимер концентрациясы $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ негіз-моль/л өзгерген кезде, цеолит бетінің жоғары гидрофильділігін сақтай отырып, оның мәндері 60° шегінде болады. Жұғу бұрышы $0^\circ - 90^\circ$ шегінде болса, ол беттің гидрофильділігін көрсетеді. Полимермен қапталған минерал бетінің гидрофильділігі хитозан макромолекулаларының бойында ОН-топтарының болуына байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, полимердің амин топтарының бір бөлігі цеолит бетімен электростатикалық әрекеттесуге қатыспай бос қалуы мүмкін. Бұл жүйедегі полимер мөлшері қатты бетке қатысты артық болған жағдайда болуы мүмкін. Шынында да, өңдеуден кейінгі цеолиттің электронды микроскопиялық суреттерінде, бөлшектердің мөлшерінің ұлғаю тенденциясы байқалады (52-сурет), бұл адсорбцияланған полимердің флокуляциялық әсерінен болуы мүмкін. Бұдан шығатыны, полимердің адсорбциясы беттің шамадан тыс зарядталуына немесе беттің заряд белгісінің терістен оңға өзгеруіне әкеледі [231].



51-сурет. Хитозан ерітінділерінің термоқышқылды-белсендірілген цеолит бөлшектерінің бетіне жұққыштық әсері



а



б

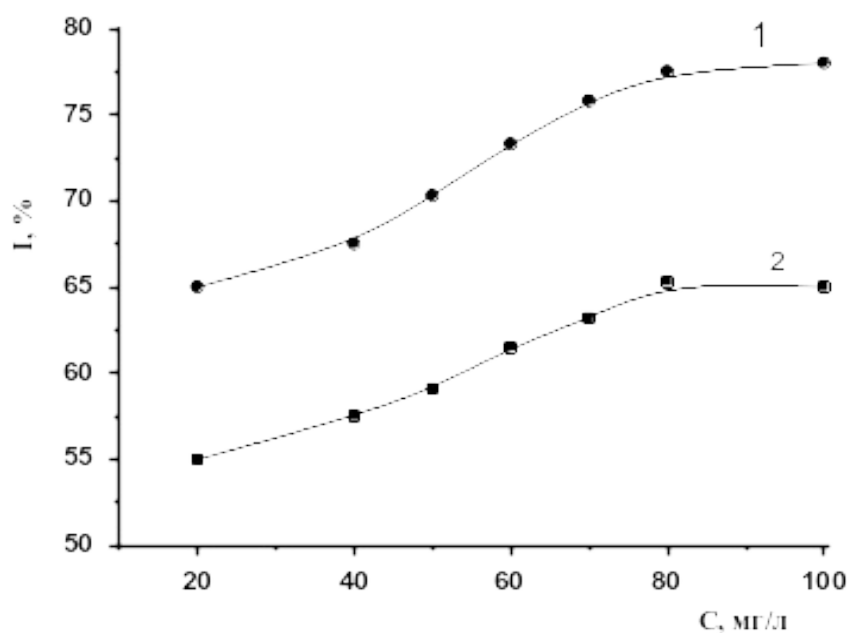
52-сурет. Хитозанмен өңдеуге дейінгі (а) және кейінгі (б) термоқышқылды-белсендірілген цеолиттің СЭМ суреттері (x30 000)

Осылайша, термиялық қышқылмен белсендірілген цеолиттің беті хитозанның адсорбциясы арқылы өңделді. Беттің өңделуі минералдың теріс зарядының оң зарядқа өзгеруіне әкелетіні көрсетілді. Хитозанның адсорбциясына жауап беретін негізгі күштер – электростатикалық өзара әрекеттесу және сутегі байланыстары деп айтуға болады.

Сонымен, цеолиттің қосалқы заттардан тазарту және адсорбциялық қабілетін арттыру үшін термоқышқылды белсендіру жасалды. Катионды полимер – хитозанды адсорбциялау арқылы теріс зарядты цеолит бетіне оң мәнге ие болды және оның бетіндегі хитозанның максималды адсорбциясы 30,1 мг/г құрады [232]. Адсорбция процесінің болатындығы ИҚ – спектроскопия және жүзу бұрышын анықтаумен дәлелденді және ол электростатикалық өзара әрекеттесу және сутегі байланыстарының пайда болуымен түсіндіріледі. Минерал бетінің оң зарядталуы Cr (III) және Cr (VI) иондарына қатысты жоғары сорбциялық қабілетін көрсететін теріс зарядталған балдырлар, бактериялар мен ашытқы жасушаларын иммобилизациялау үшін қолайлы шарт болып табылады. Осындай нәтижелер ағынды суларды тазарту кезінде сорбенттерді алу үшін, биотехнологияда тиімді биокатализаторлар мен биосорбенттерді әзірлеу үшін, құрылыстағы материалдардың гидрофильділігін мақсатты түрде өзгерту үшін пайдаланылуы мүмкін.

Табиғаты жағынан жасушалар лиофильді жүйе болғандықтан, иммобильдеуді талап етеді, ал жоғарыда айтқандай теріс зарядты бетті хитозанмен өңдеу қатты бетке оң заряд беріп, оған теріс зарядталған жасушалардың иммобильденуін жеңілдетеді. Алдымен жасуша концентрациясын анықтау үшін Горяев камерасында олардың меншікті көлемдегі саны анықталды, ол $C = 13,6 \cdot 10^4$ жасуша/мл тең болды. Сосын жасушалардың 440 нм толқын ұзындығында ең жоғарғы оптикалық

тығыздықты көрсететіні зерттелді. Хитозанмен өңделген цеолит үлгілеріне 1-10 мл аралығындағы көлемде *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларын құйып, 4 сағат уақытқа қалдырылды. 53-суретте $1 \cdot 10^{-3}$ негіз-ммоль/л хитозан ерітіндісімен өңделген цеолит бетіндегі *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының иммобильдену қисықтары берілген. Иммобильдену қисығы кәдімгі адсорбция изотермасы тәрізді, өңделген минерал бетіндегі *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының иммобильдену дәрежесі 78% және 65% құрайтындығы көрініп тұр. Цеолиттің мұндай жоғары сорбциялық қабілетін, біріншіден, жасушалар мен өңделген беттің өзара электростатикалық тартылуымен, екіншіден, беттің жоғары кеуектілігімен түсіндіруге болады.



53-сурет. *Spirulina platensis* (1) және *Chlorella vulgaris* ZBS1 (2) балдыр жасушаларының хитозанмен өңделген цеолит бетіндегі иммобильдену қисықтары. $C = 13,6 \cdot 10^4$ жасуша/мл

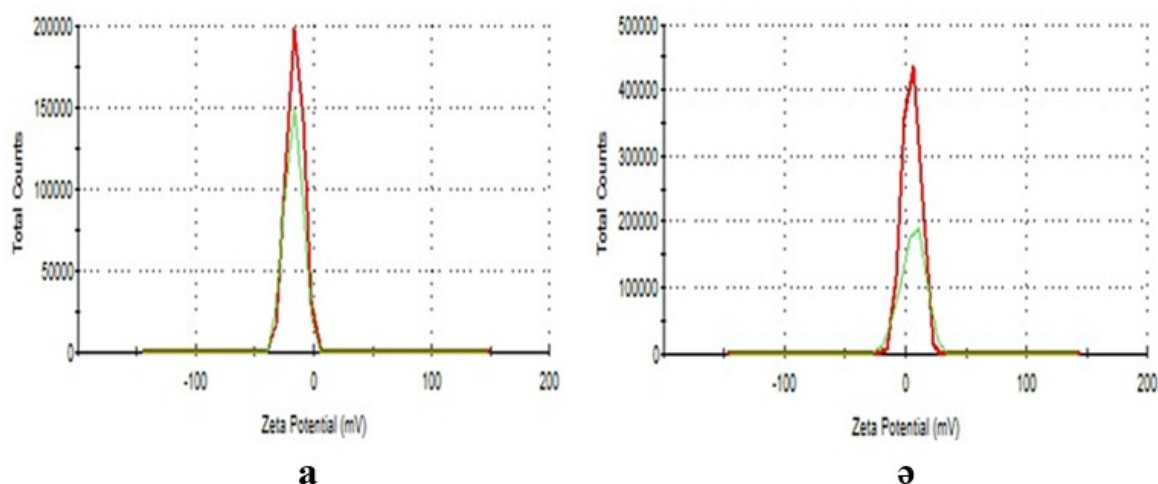
Хитозан макромолекулалары тізбектерінде оң зарядтың тығыз болуына байланысты ол цеолит пен жасуша беттерімен электростатикалық әрекеттесулерге түсіп, тасымалдаушы мен жасуша арасын көпірше ретінде байланыстырады деп болжауға болады.

Жасушалардың қатты бетпен өзара әрекеттесуінің негізгі механизмі хитозан амин топтары мен балдырлардың аниондық топтары арасындағы электростатикалық тартылыс күштері болып табылады: карбоксил, фосфат, сульфат, сульфид, гидроксил және т.б., хитозан макромолекулалары мен жасушаның бетіндегі ақуыздар, липидтер мен полисахаридтердің полярлы емес учаскелері арасындағы гидрофобты өзара әрекеттесу арқылы жүзеге

асырылады. *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары жағдайында иммобилизация дәрежесінің төмен болуы, олардың бөлшектері мөлшерінің айырмашылығына байланысты болуы мүмкін.

Өлшем – балдырлар экологиясының негізгі факторы болып табылады, өйткені олардың биохимиялық құрамы, метаболизмі, өсу және салмақ жоғалту процестері балдыр жасушаларының өлшеміне тікелей байланысты. Кішкентай балдырлар фотосинтездің жоғары жылдамдығына жетеді және өсу қарқыны жоғары, сонымен қатар қоректік заттардың биомасса бірлігіне жылдам ауысуы байқалады [233]. Өлшемдері ең кішкентай микробалдырлар көбінесе металдарды ұстауда ең тиімді болып табылады [234]. Сонымен қатар, олардың ауыр металдардың әсеріне төзімділік қасиеттеріне де әсер етеді. Мысалы, өлшемі кіші жасушалар өлшемі үлкен түрлерге қарағанда сезімтал келеді [235]. Салыстырмалы зерттеуде [236] *Micromonas pusilla* жасушаларының өлшемі ең кіші екендігі, сондықтан олар *Minutocellus polymorphus*-пен салыстырғанда шамамен екі есе төзімді болды, ал сыналған түрлердің ішіндегі ең үлкені *Heterocapsaniei* динофлагеллаты Cu (II) иондарына ең сезімтал түрлердің бірі екендігі көрсетілді. Сонымен қатар, өлшемі кішкентай жасушалар тез өсу қарқынына байланысты тезірек қалпына келе алады. Яғни, жасушаның мөлшері мен өмір сүру кезеңі, оның металдардың уыттылығына сезімталдығына маңызды әсер ететіні белгілі. Сондықтан, жоғарыдағы *Spirulina platensis* балдыр жасушаларына Cr (III) иондарының әсерін қарастырғанда, оптикалық микроскоп нәтижелері бойынша 7 күннен соң жаңа балдыр жасушаларының пайда болуы, олардың өлшемінің кіші және тез өсу қарқындылығына ие екендігімен түсіндіріледі.

Иммобильденудің болғанын 54-суреттегі балдыр жасушасының электрофоретикалық зерттеу нәтижелері дәлелдей түседі.

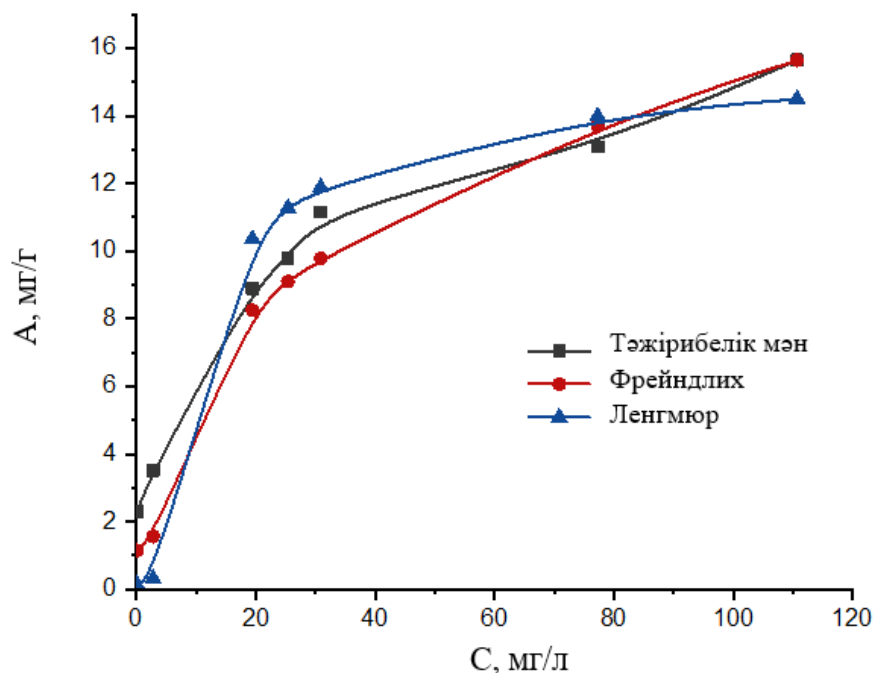


54-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының $1 \cdot 10^{-3}$ негіз-ммоль/л хитозанмен өңдеуге дейінгі (а) және кейінгі (ә) электркинетикалық потенциал мәні

Жоғарыда айтқандай, бастапқы *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының электрокинетикалық потенциалы $-13,2 \pm 0,8$ мВ тең екені белгілі, ал хитозанмен әрекеттесуден кейін оның мәні оң болды, дзета-потенциалдың мәні $+2,5 \pm 1,2$ мВ өзгерді. Бұл нәтиже жасушалардың хитозанмен өңделген цеолит бетіне бекітілуі үшін негіз болып табылады.

3.4 Cr (III), Cr (VI) иондарының сазды биокөмпазит бетіндегі адсорбциясын зерттеу

Осылайша, рН мәні 6,5, бөлшектерінің өлшемі кіші болатын *Spirulina platensis* балдыр суспензияларын, $1 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л хитозанмен өңделген массасы 1г цеолитпен араластыра отырып, *Spirulina platensis* балдырларының цеолит-хитозан-жасуша көмпазиті алынды, ол кейінірек Cr (III) және Cr (VI) иондарының адсорбенті ретінде пайдаланылды. Сол мақсатта, 55-суретте цеолит-хитозан-*Spirulina platensis* көмпазиті бетінде Cr (III) иондарының адсорбциясы зерттелді. Адсорбция нәтижелері Ленгмюр және Фрейндлих теориялары бойынша өңделді. Ленгмюр бойынша көмпазит бетіндегі Cr^{3+} иондарының максималды адсорбциясының мәні 15,9 мг/г тең болды. Бұл мән Cr (III) иондарының вермикулит бетіндегі адсорбциясы 15,1 мг/г мәнінен артық [237], ал Cr (III) иондарының *Chlorella coloniales* бетіндегі 9,48 мг/г [40] және *Chlorella sp.* бетіндегі 9,62 мг/г [238] адсорбциясынан әлдеқайда жоғары. Фрейндлих бойынша адсорбент бетінің гетерогенділігімен байланысты эмпирикалық тұрақты n мәні 0,4-ке тең. Қолайлы болу үшін оның мәні $0 < n < 1$ аралығында болуы қажет, ал $n > 1$ жағдайы адсорбцияның қолайсыздығын білдіреді. Егер $n=0$ болса, адсорбция процесі қайтымсыз [239]. Cr (III) иондарының көмпазит бетіндегі адсорбциясы жағдайында n мәні 0–1,0 аралығында жатыр және бұл жайт теріс зарядталған *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіне Cr (III) иондарының жақсы адсорбцияланғандығын көрсетеді. Бұл адсорбция үдерісінде Cr (III) иондары көмпазит бетіндегі *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының құрамындағы гидроксил, карбоксил, фосфат топтарымен суда ерімейтін гидроксид, тұздар, ал амин топтарымен көмпазесті қосылыстар түзетіндігімен түсіндіріледі. Олай болса адсорбция электростатикалық әрекеттесулерге, ион алмасуға және донорлы-акцепторлы байланыстарға негізделеді.

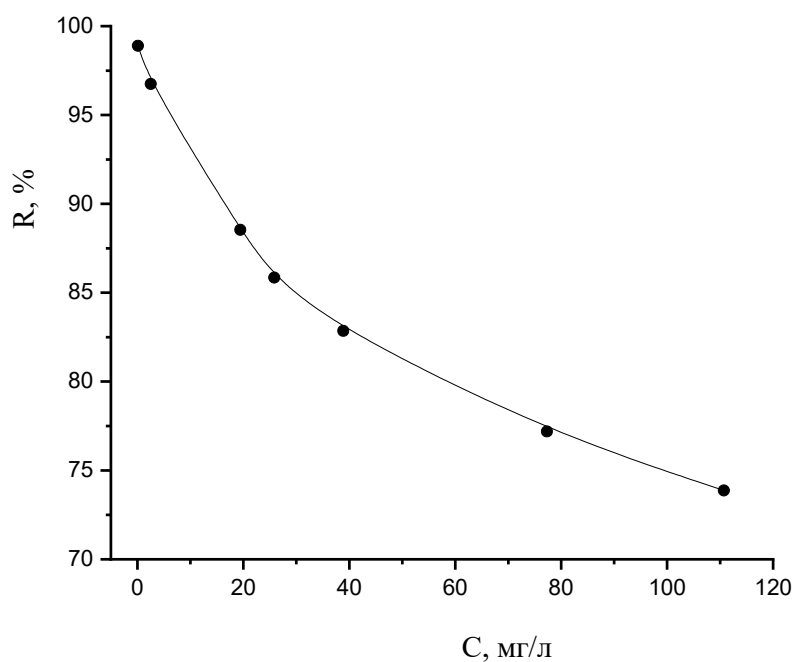


$T=298\text{ K}$, $m_{\text{цеолит}} = 1\text{ г}$, $m_{\text{(Spirulina platensis)}} = 0,125\text{ г}$
 55-сурет. *Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композиті бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбция изотермасы.

16-кестеде Ленгмюр бойынша R^2 (түзету коэффициенті) мәні Фрейндлих бойынша алынған мәнге қарағанда жоғары болып отыр. Бұдан Cr (III) иондарының композит бетіндегі адсорбциясын сипаттау үшін Ленгмюр моделінің ыңғайлы болғанын болжауға болады.

16-кесте. *Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композиті бетіндегі Cr (III) иондары адсорбциясының Фрейндлих және Ленгмюр бойынша есептелген параметрлері

| Адсорбент | Т, К | Ленгмюр бойынша | | | Фрейндлих бойынша | | |
|--|------|-----------------|-------------------------|-------|-------------------|--------------|-------|
| | | b, л/мг | A_{max} , мг/г | R^2 | $1/n$ | K_f , мг/г | R^2 |
| <i>Spirulina platensis</i> -хитозан-цеолит | 298 | 0,097 | 15,9 | 0,95 | 0,4 | 2,8 | 0,91 |



56-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композиті көмегімен ерітіндіден бөліну дәрежесі

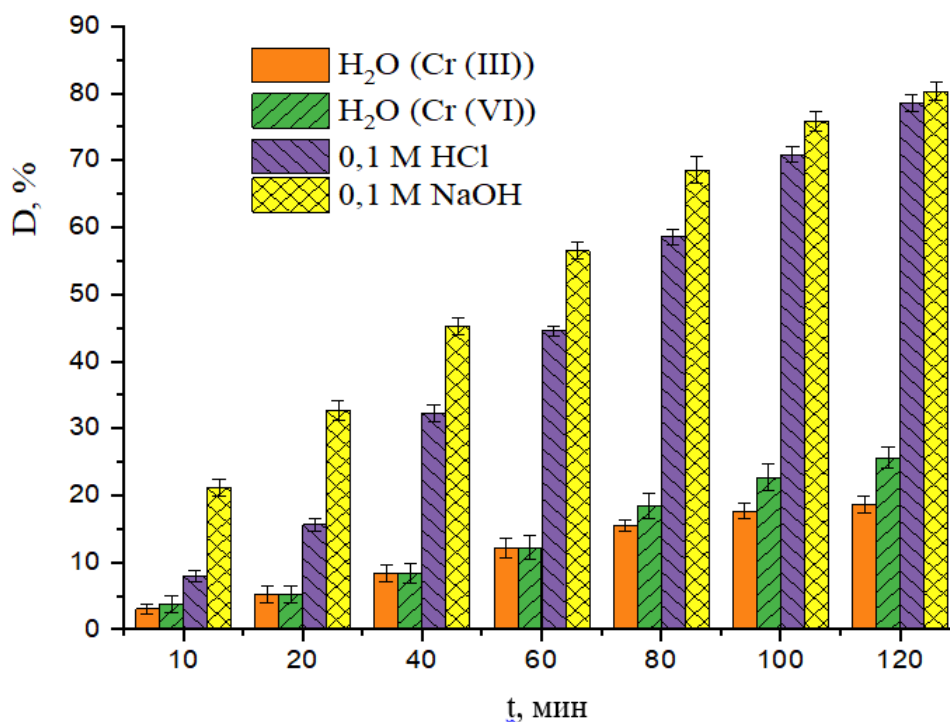
Ерітіндіден Cr (III) иондарын толығымен бөліп алу үшін оларды байланыстыруға жеткілікті мөлшерде жасушаларды енгізу қажет. Шынында да, 56-суреттен көрініп тұрғандай, ерітіндідегі Cr (III) иондарының бастапқы концентрациясында, металл иондарының бөліну дәрежесі 98,1 – 99,8% құрайды, бұл өңделген глиноземді адсорбенттермен ауыз және ағынды сулардан Pb (II), Cu (II), Fe (III), Cr (III) иондарының бөліну дәрежелерімен 89 – 93% салыстырғанда біршама жоғары [240]. Алайда, ерітіндідегі Cr (III) иондарының концентрациясының жоғарылауымен (балдыр массасы тұрақты) бөліну дәрежесі 72,9%-ға дейін төмендейді. Ерітіндідегі Cr (III) иондарының бастапқы концентрациясында металл иондары мен жасуша бетінің ауданы арасындағы қатынас оңтайлы болады. Ал Cr (III) иондары концентрациясының жоғарылауымен, олардың өзара әрекеттесуге қажетті функционалды топтардың тапшылығынан бөліну дәрежесі кемиді.

Сонымен сулы ерітінділерден Cr (III) иондарын бөліп алу үшін *Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композитін алу мүмкіндігі зерттелді. Ол үшін цеолит беті хитозанмен өңделіп, оған балдыр жасушалары отырғызылды. Хитозанның цеолит бетімен байланысуы оның оң зарядты амин топтарымен цеолиттің теріс зарядты силикат топтарымен электростатикалық әрекеттесуімен түсіндірілді. Ал өңделген цеолит бетінде *Spirulina platensis* балдыр жасушаларының иммобильденуі хитозанның оң зарядты функционал топтары мен жасуша бетінің аниондық топтарының өзара электростатикалық әрекеттесуімен негізделді. Cr (III) иондарының композит бетіндегі максималды адсорбциясы 15,9 мг/г құрайды. Адсорбция нәтижелері

Фрейндлих және Ленгмюр модельдері шеңберінде өңделді. Cr (III) иондары мен композиттің оңтайлы қатынастарында бөліну дәрежесі 98,1 – 99,8%-ға жететіндігі анықталды.

3.5 Cr (III), Cr (VI) иондарының балдыр жасушалары бетінен десорбциясы мен сорбенттердің регенерациясы

Балдыр жасушалары және олардың композиттерін өндіріс суларын тазарту үшін қолданудың тиімділігі – олардың адсорбциялық қабілетімен қатар десорбция мүмкіндігін де зерттеуді талап етеді. Себебі, десорбция үрдісінің заңдылықтарын білу, оларды регенерациялауға, бірнеше рет қайта пайдалануға мүмкіндік береді. Сорбенттердің металл иондарын десорбциялау қабілеті десорбция процесіне тікелей пропорционалды [241]. Хром (III) иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбция мәліметтерін пайдалана отырып, дистильденген суда шайқау арқылы десорбция процесінің уақыт бойынша өзгерісі зерттелді (57-сурет). Алғашқы 10 минутта өте төмен (3,1%), соңғы 120 минутта 18,7% жетті. Десорбция процесі уақыт, ортаның рНы мен температураға тікелей байланысты. Судың нашар элюент және қышқылдықта ортада десорбция процесінің артатыны жоғарыдағы тәжірибемізден белгілі, сондықтан 0,1 моль/л HCl ерітіндісінде салыстырылды (57-сурет). Ең жоғарғы десорбция шамасы 78,5% көрсетті. Сонымен, жоғары концентрациялы қышқыл ортада хром (III) иондарының толық емес десорбциясы, адсорбция процесінің физикалық әрекеттесулер ғана емес, хемосорбция арқылы жүретінін растайды, өйткені физикалық сіңіру қайтымды процесс болып табылады. Дегенмен, 120 мин уақыт аралығында десорбция қисығы платоға шыққан жоқ, яғни десорбция әлі де уақыт өте келе немесе жоғары концентрациялы қышқылда артуы мүмкін. Оған дәлел, [242] жұмыста шикі құрма сүйектері мен химиялық өңделген құрма сүйектерінен алынған адсорбенттердің ағынды сулардан Cr (III) және Cd (II) иондарының адсорбциялық-десорбциялық қасиеттері зерттелді. Максималды десорбция шамасы (97%) 0,1 М HCl арқылы қол жеткізілді, ал Cr (III) және Cd (II) әртүрлі элюенттермен жуу келесі ретпен өсті: 0,1 моль/дм³ NaOH < 0,1 моль/дм³, CH₃COOH < 0,1 моль/дм³, H₂SO₄ < 0,1 моль/дм³, HNO₃ < 0,1 моль/дм³ HCl. Алайда, қышқыл негізіндегі ерітінділерді қолдану, үлкен массаның жоғалуына және балдыр жасушалары сияқты табиғи адсорбенттерге зиян келтіруі мүмкін. Жасуша бетін қышқылмен десорбциялағанда шыққан хром иондары мөлшерінің жоғары болуы, шамасы оның сілтілік орта жағдайында адсорбциясының көп болуымен және байланыстарының қышқылды ортада оңай үзілуіне әкелді деп түсіндіріледі.



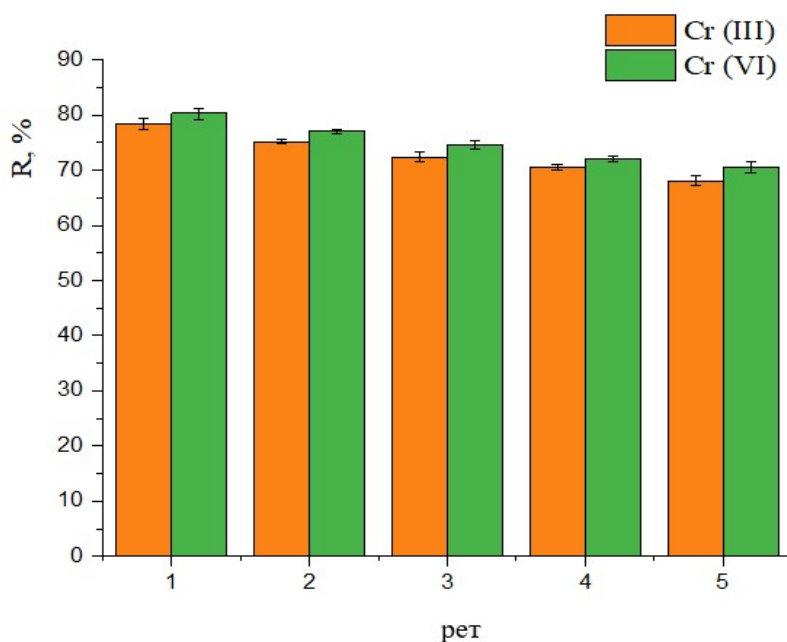
57-сурет. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis*, Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары бетінен десорбциясы
T=298 К

Десорбция процесін экологиялық таза ету үшін хром (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының бетінен десорбциясының тиімділігі дистильденген суды шайқау арқылы жүргізілді (57-сурет). Алайда, сумен десорбцияның тиімділігі 10-120 минут аралығында өте төмен болды (3,8% – 25,6%). Осындай нәтижелерге сай, ғалымдар ионсыздандырылған сумен Cr (VI) иондары десорбциясының тиімділігі өте төмен (3%-дан аз) және NaOH ерітіндісімен жоғары десорбция тиімділігі (84%-дан көп) анықтады [243]. Бұл хром (VI) иондарының адсорбциясы қышқылды ортада қолайлы болғандықтан, сілті көмегімен десорбциялау тиімді екенін көрсетті.

Осылайша, хром (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушалары бетінен десорбциясы 0,1 моль/л NaOH көмегімен негізгі десорбент ретінде шайқау арқылы жүргізілді (57-сурет). 0,1 моль/л NaOH-пен десорбциясының тиімділігі алғашқы 10 минуттық шайқаудан соң 21,2%, соңғы 120 минутта 80,3% болды. Негізгі рН кезінде Cr (VI) иондарының десорбциясы CrO_4^{2-} (сілтілік ортадағы Cr (VI) басым түрі) аниондарынан OH^- иондарына алмасуына байланысты болуы мүмкін. Біздің нәтижелерімізге ұқсас, рН 12-де NaOH ерітіндісімен Cr (VI) иондарының 75% десорбциясын байқады [244]. Олар OH^- иондарының адсорбция орындарына әсері Cr (VI) иондарының десорбциясына әкелетінін айтты. Басқа зерттеулерде Cr (VI) десорбциясының ең жоғары тиімділігі 0,8 М NaOH ерітіндісімен 98,4% болды [245].

Сонымен, рН жоғары ерiтiндiде терiс зарядталған аймақтарға байланысты электростатикалық тебiлу адсорбенттен Cr (VI) десорбциясын жоғарылататынымен анықталды. Cr (VI) иондарының адсорбциясы физикалық адсорбциямен қатар, химиялық адсорбцияның механизмдерi арқылы десорбцияға төзiмдi деген қорытынды жасауға болады. Онымен қоса, Cr (VI)-ның Cr (III)-ке қалпына келуiне байланысты болуы мүмкiн [246]. Десорбция шамасын ультрадыбыстық ваннаны қолдану жақсартуға болатыны айттылған [247]. Себебi, ультрадыбыстық кавитация адсорбат пен адсорбент арасындағы жақындықты бұзуы мүмкiн.

Балдыр жасушалары сорбенттерiнiң регенерациясы. Сорбенттердiң маңызды ерекшелiктерiнiң бiрi - регенерациясы, бұл қабiлет олардың құндылықтарының бiрi болып табылады. Сорбенттердiң регенерациясын анықтау үшiн тұз қышқылы мен натрий гидроксидi ерiтiндiлерiнде бiрнеше рет жуылды. Cr (III) пен Cr (VI) иондарының адсорбция-десорбциясын 5 рет қайталанғаннан кейiнгi *Spirulina platensis* пен *Chlorella vulgaris* ZBS1 сорбенттерiнен 68,1 % және 70,5 % металл иондары ерiтiндiден бөлiндi (58-сурет). Бұл сорбенттердiң жеткiлiктi түрде тұрақтылығын және оларды қайта пайдалану мүмкiндiгiн көрсетедi.



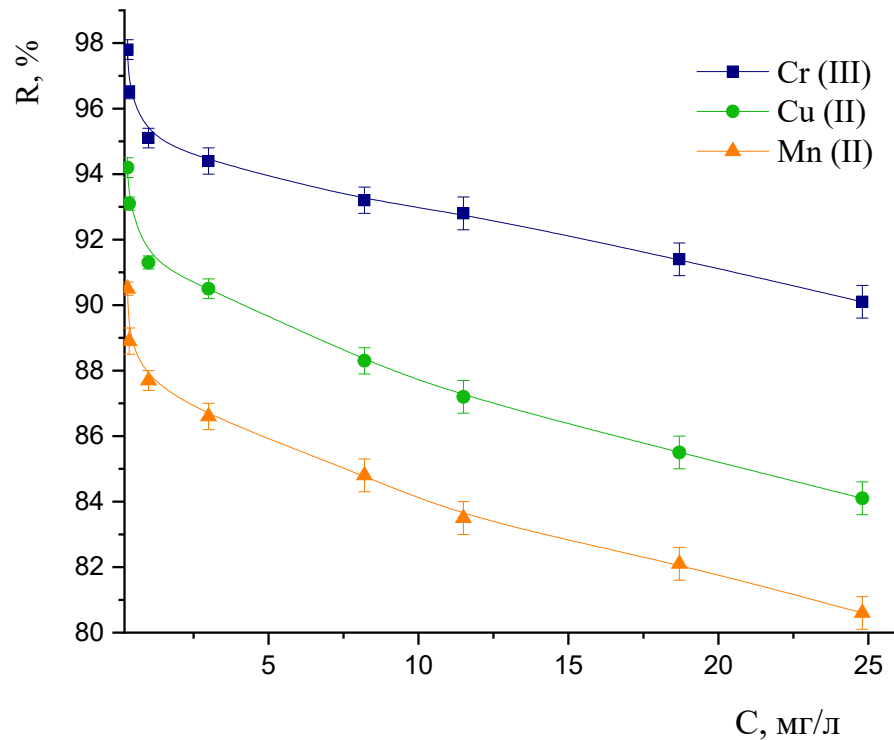
58-сурет. Регенерациядан өткен сорбенттермен Cr (III) және Cr (VI) иондарын судан бөліп алу

Суреттен сорбцияланған жалпы хром иондары 5 цикл бойынша жасыл биомассалар *Spirulina platensis* пен *Chlorella vulgaris* ZBS1 сорбенттерiнен десорбцияланғанын көруге болады. Циклдар көбейген сайын иондардың сорбциясы бесiншi циклдiң соңында Cr (III) иондары үшiн 78,5 %-дан 68,1%-ға, Cr (VI) иондары үшiн 80,3%-дан 70,5%-ға дейiн төмендедi. Сорбцияның

орташа айырмашылығы алғашқы үш цикл үшін шамамен 6,5% құрады. Бұл сорбция тиімділігінің жоғалуы сорбция-десорбция кұбылыстары кезінде жасыл биомассаның жоғалуынан немесе биомассаның қышқылдық ыдырауынан және құрамында металл байланыстыратын аймақтары бар кейбір полисахаридтердің еруінен туындауы мүмкін. Нәтижелер балдыр жасушаларынан алынған сорбенттер тиімді түрде жойылатынын және металдарды сорбциялау үшін қайта пайдаланылатынын көрсетеді.

3.6 Ауыр металл иондарының *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі таңдамалы адсорбциясын зерттеу

[32] жұмыста ауыр металл иондарын үш санатқа бөлген: (1) Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Mn, Co, Sn сияқты улы ауыр металдар, (2) негізінен Ag, Au, Ru, Pt, Pd және (3) Am, Ra, Th, U сияқты ауыр металдар. Ағын суларда өндірістік қалдықтар мен көптеген ауыр металл иондары болатыны белгілі. Сондықтан еліміздегі ластану деңгейі бойынша өршіп отырған 1-ші топтың ауыр металдарымен (Cr, Cu, Mn) таңдамалы адсорбция үдерісі зерттелді (59-сурет). Тәжірибе барысында барлық ионның концентрациясы бірдей (1-25 мг/л), жасушаның өз орта рНы 6,5 және оның бетінде аниондық топтардың біршама басым екендігін ескерген жөн. Сонда бұл жағдай катиондардың сорбциясы үшін оңтайлы болатыны сөзсіз, бірақ олардың заряды, иондық радиустары, атомдық массалары, жасушамен байланысатын топтарына қарай судан бөліну дәрежелері де әртүрлі болады. 60-суреттен оның Cr (III) > Cu (II) > Mn (II) реті бойынша кемігені байқалды. Хром иондарының дерлік жоғары бөліну дәрежесін көрсетуі (98%), оның зарядының басқа иондардан салыстырмалы түрде жоғары және иондық радиусының ең кіші (Cr³⁺ (0,061 нм), Cu²⁺ (0,073 нм), Mn²⁺ (0,083 нм)) болуымен түсіндірілді. Сонымен қатар, хром иондарының аниондық формаға ауысуы да, оның иондық радиусының өте кішкентай (Cr⁶⁺ (0,044 нм)) екенін ескеріп, жалпы хромның бөліну дәрежесінің артуына көмектесетінін қосымша айтуға болады. Ал мыс иондарының дерлік жоғары бөліну дәрежесін көрсетуі (95%), оның марганец иондарына қарағанда массасының жоғары және иондық радиусының кіші болуымен деп тұжырым жасауға болады.



59-сурет. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары көмегімен судан ауыр металл иондарының бөліну дәрежесі

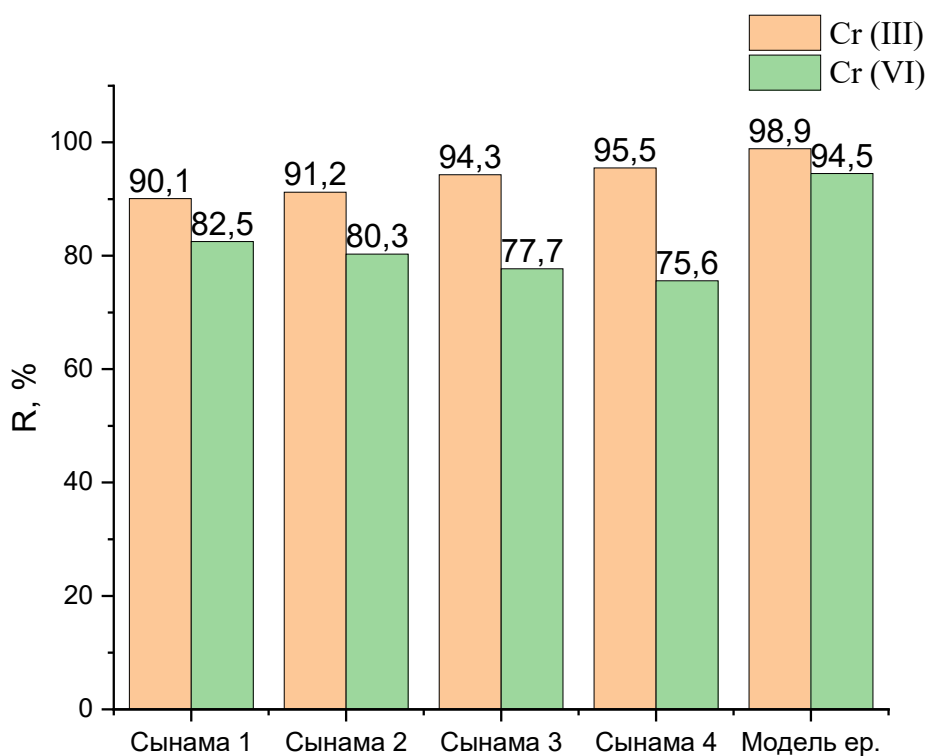
Сонымен, Cr (III) иондарын еліміздегі ластану деңгейі бойынша өршіп отырған ауыр металдармен таңдамалы адсорбциясы зерттелді. Судан бөліну дәрежесі Cr (III) > Cu (II) > Mn (II) реті бойынша кемігені байқалды. Хром иондарының дерлік жоғары бөліну дәрежесін көрсетуі (98%), оның зарядының басқа иондардан салыстырмалы түрде жоғары және иондық радиусының ең кіші (Cr^{3+} (0,061 нм), Cu^{2+} (0,073 нм), Mn^{2+} (0,083 нм)) болуымен түсіндірілді. Сонымен қатар, хром иондарының аниондық формаға ауысуы да, оның иондық радиусының өте кішкентай (Cr^{6+} (0,044 нм)) екенін ескеріп, жалпы хромның бөліну дәрежесінің артуына көмектесетіні байқалады. Ал мыс иондарының дерлік жоғары бөліну дәрежесін көрсетуі (95%), оның марганец иондарына қарағанда массасының жоғары және иондық радиусының кіші болуымен деп тұжырым жасауға болады.

3.7 Ағын суларды Cr (III), Cr (VI) иондарынан биосорбенттер көмегімен тазалау

Өндірістің хром өндіру және өңдеу салаларының қарқынды дамуы Ақтөбе облысының экологиялық жағдайының нашарлауына әкелді. Ақтөбе қаласының Ақтөбе хром қосылыстары зауыты (АХҚЗ), оның тоғандары мен шлам жинағыштары, Ақтөбе ЖЭО және оның гидрозольтану ыдысы,

"Қазхром" АҚ Ақтөбе ферроқорытпа зауыты (АФЗ) бірқатар кәсіпорындар, қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануының көздері болып табылады. Сол кәсіпорындардың ағынды сулары Елек өзеніне құйылып, ауыр металдар түбіндегі шөгінділерде жиналады. Бастапқы сынамалардағы хром мөлшері 2-3 ШРК-ға жетеді, бұл осы аймақтарға айтарлықтай антропогендік және техногендік әсердің басымдығын көрсетеді.

Сондықтан Ақтөбе аймағының (Донской (Сынама 1), Киров (Сынама 2), Песчаный (Сынама 3) және Куб карьер (Сынама 4)) өнеркәсіптік ағынды суларынан цеолит-хитозан-*Spirulina platensis* жасушалары композиті көмегімен Cr (III) және Cr (VI) иондарын бөліп алу бойынша тәжірибелер жүргізілді (60-сурет). Сынама алу жазғы кезеңде жалпыға белгілі әдістеме бойынша алынды [248]. Өнеркәсіптік аймақтың барлық су сынамаларында ШРК нормаларын қанағаттандыратын тазарту дәрежесіне қол жеткізілетіні анықталды. Алайда, өндірістік ағынды сулар жағдайында модельдік ерітінділерге қарағанда бөлу дәрежесінің деңгейі төмен. Бұл өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту кезінде сорбенттің беті судан қоспаларды да сіңіре бастайтындығына байланысты.



60-сурет. Цеолит-хитозан-*Spirulina platensis* композит көмегімен өнеркәсіптік аймақтың ағынды суларын Cr (III) және Cr (VI) иондарынан тазарту нәтижелері

Сонымен қатар, рН мәні 6,5 – 7,7 аралығында артуымен Cr (III) иондарының бөліну дәрежесінің жоғарылағанын, ал керісінше Cr (VI)

иондарының бөлу дәрежесінің төмендеу тенденциясы байқалады. Шынында да, балдыр жасушалары әдетте бейтарап ортада ең көп сорбциялық белсенділікті көрсетеді. Мұны қышқыл ортада амин, сілтілі ортада қышқыл топтары белсенділік көрсететіндігімен, ал бейтарап ортада балдырлардың катиондық және аниондық функционалды топтары бірге жұмыс істей алатындығымен түсіндіруге болады.

Қорыта келе, Ақтөбе аймағының (Донской, Киров, Песчаный және Куб карьер) өнеркәсіптік ағынды суларынан цеолит-хитозан-*Spirulina platensis* жасушалары композиті көмегімен Cr (III) және Cr (VI) иондарын бөліп алу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Алайда, өндірістік ағынды сулар жағдайында модельдік ерітінділерге қарағанда бөлу дәрежесінің деңгейі төмен. Бұл өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту кезінде сорбенттің беті судан қоспаларды да сіңіре бастайтындығына байланысты. Сонымен қатар, рН мәні 6,5 – 7,7 аралығында артуымен Cr (III) иондарының бөліну дәрежесінің жоғарылағанын (90,1 – 95,5%), ал керісінше Cr (VI) иондарының бөлу дәрежесінің (82,5 – 75,6%) төмендеу тенденциясы байқалады. Шынында да, балдыр жасушалары әдетте бейтарап ортада ең көп сорбциялық белсенділікті көрсетеді. Мұны қышқыл ортада амин, сілтілі ортада қышқыл топтары белсенділік көрсететіндігімен, ал бейтарап ортада балдырлардың катиондық және аниондық функционалды топтары бірге жұмыс істей алатындығымен түсіндіруге болады. Ал модельдік ерітінділерде барлық оңтайлы жағдайлардың нәтижесінде 95,4 – 98,9% құрады. Бұл нәтижелер өнеркәсіптік аймақтың барлық су сынамаларында ШРК нормаларын қанағаттандыратын тазарту дәрежесіне қол жеткізілетінін көрсетеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* жасушалары бетіндегі адсорбциясы зерттелді. *Spirulina platensis* балдыр жасушалары бетіндегі Cr (III) иондарының адсорбциясы үшін ортаның рН-ы 7 – 8 болуы қолайлы, себебі қышқылдық ортада қышқыл топтарының диссоциациясы H^+ иондарымен тежеледі, ал амин топтарының протондануы олардың Cr (III) иондарымен әрекеттесуіне кедергі жасайды. Cr (VI) иондарының адсорбциясы қышқылдық ортада жоғарылайды, себебі протонданған амин топтары мен Cr (VI) аниондарының арасында электростатикалық тартылыс күштері пайда болады. Cr (III) иондарының балдыр жасушаларының бетіндегі адсорбциясы температура артқан сайын кемитіндігі және бұл үрдіс псевдобірінші ретті кинетикалық модельмен, ал Cr (VI) иондарының адсорбциясы температура жоғарылаған сайын артатыны және оның псевдоекінші ретті кинетикалық модельмен жүретіндігі анықталды.

2. Cr (III) және Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* жасушалары бетіндегі адсорбциясы зерттеліп, Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радушкевич және Темкин модельдері шеңберінде өңделді. Максималды адсорбция мәні *Spirulina platensis*-та 31,25 мг/г және *Chlorella vulgaris* ZBS1-та 74,63 мг/г тең болды. Ленгмюр, Фрейндлих бойынша өлшемсіз фактор K_L мәнінің 0,17 л/мг, ал $1/n$ мәнінің 0,65 тең болуы адсорбенттің адсорбция процесі үшін қолайлы және бір қабатты екенін білдіреді. Дубинин-Радушкевич және Темкин бойынша адсорбция процесінің бос энергиясы (E) 2,604 кДж/моль және A тұрақтысы 18,215 л/мг, ал B_T мәні 0,023 кДж/моль болуы *Chlorella vulgaris* ZBS1 балдыр жасушаларының бетіндегі Cr (VI) иондарының адсорбциясының физикалық үрдіс екендігін, яғни коваленттік емес әрекеттесулерге негізделетіндігін көрсетеді. Термодинамика тұрғысынан температураның жоғарылауымен ΔG° теріс мәнінің артуы Cr (III) иондарының адсорбция процесінің қолайлы болатындығын білдіреді, яғни адсорбент пен адсорбаттың байланысу күші артатындығын көрсетеді. Ал, ΔG° мәндерінің оң болуы балдыр жасушаларының бетінің аниондық топтары мен Cr (VI) аниондары арасындағы электростатикалық тебісуді басу үшін энергия шығыны қажеттілігімен негізделеді, балдыр жасушаларының кішіреюі бұл жүйені жылыту кезінде қол жеткізіледі.

3. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis* бетіндегі адсорбциясында жасушалардың теріс дзета-потенциалының қалыптан тыс ұлғаюын биохимиялық процестермен, теріс зарядталған функционалды топтардың металл иондарын ұстау үшін бетке шығуымен түсіндіруге болады. Ал 10^{-2} моль/л концентрациядан бастап дзета-потенциалының төмендеуі қос электр қабатының диффузиялық қабатының қысылуымен байланысты. *Chlorella vulgaris* ZBS1 жасушаларына Cr (VI) иондарын енгізгенде теріс дзета-

потенциалдың жоғарылауы жүйеде аниондар санының өсуімен, ал тұз концентрациясы жоғарылағанда оның төмендеуі ерітіндіде K^+ иондарының артуымен байланысты.

4. Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының қабырғасына әсері СЭМ және ОМ әдістерімен зерттелді. Cr (III) иондарының 10^{-3} моль/л концентрациясы *Spirulina platensis* жасушаларын тіршілікке ынталандыратындығын, ал 7 күннен соң жаңа балдыр жасушаларының пайда болуы олардың металл иондарын қоректік орта ретінде пайдаланғанын көрсетеді. Cr (VI) иондары жасушаның қорғаныс және гидратталған микроортасын бұзып, жасушаішілік ортаға түсетіндігімен ерекшеленді. Яғни хром иондарының жоғары концентрациялары тірі ағзалар үшін қауіпті, ал төмен концентрациясы оларды өмір сүруге ынталандырады. Cr (III) иондарының $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л концентрациясында *Spirulina platensis* жасушаларының бетіндегі адсорбциясы олардың коагуляциясына апарады, алайда Cr (III) тұзының концентрациясы 10^{-1} моль/л болғанда коагуляция тұрақтануға ауысады.

5. Балдыр жасушалары-хитозан-цеолит композиттік биосорбенттер алынды. Хитозанмен өңделген цеолит бетіне *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушаларының иммобильдену дәрежесі 78 % және 65 % болатыны анықталды. Бұл хитозанның оң зарядты функционал топтары мен жасуша бетінің аниондық топтарының өзара электростатикалық әрекеттесуіне негізделді. Cr (III) иондарының композит бетіндегі максималды адсорбциясы 15,9 мг/г, ал бөліну дәрежесі 98,1–99,8 %-ға жететіндігі анықталды.

6. Cr (III) иондарының *Spirulina platensis*, Cr (VI) иондарының *Chlorella vulgaris* ZBSI балдыр жасушалары бетінен десорбциясы суда және HCl мен NaOH ерітінділерінде жүргізілді. Су ортасында хром иондарының 120 минутта максималды десорбциясы 18,7 % және 25,6 %, ал 0,1 моль/л HCl мен NaOH ерітінділерінде сәйкесінше 78,5 % және 80,3 % құрайды. Биосорбенттер кемінде регенерацияның 5 циклынан өтетіндігі көрсетілді. Нәтижесінде Cr (III) иондарының бөліну дәрежесі 78,5 %-дан 68,1 %-ға, ал Cr (VI) иондары үшін 80,3 %-дан 70,5 %-ға дейін төмендейді.

Алға қойылған мақсаттардың толық орындалғандығын негіздеу

Алға қойылған мақсат пен міндеттер толығымен орындалды. Cr (III), Cr (VI) иондарының *Spirulina platensis* және *Chlorella vulgaris* балдыр жасушалары бетіндегі адсорбциясының жағдайлары металл иондарының концентрациясы, ортаның рН мәндері бойынша оңтайландырылды. Биосорбенттердің судан бөлінуін жеңілдету үшін оларды хитозанмен өңделген цеолит бетіне иммобильдеу ұсынылды. Цеолит-хитозан-балдыр жасушалары биокомпозитімен Cr (III), Cr (VI) иондарын судан бөлу дәрежесі сәйкесінше 98,5 % және 94,6 % құрайтындығы көрсетілді.

Жұмыстың ғылыми деңгейі мен экономикалық тиімділігін бағалау

Диссертация нәтижелері «Жасыл химия» талаптарына сай келетін биосорбенттер мен биокомпозиттер алуға бағытталған және оларды экология, ауыр шаруашылығы, биотехнологияда қолдануға болады. Бұл биосорбенттерді өндірістің қалдық суларын зиянды хром қосылыстарынан, басқа да ластағыштардан тазалау үшін қолдану болашағы зор. Балдыр жасушаларын өндірістік масштабта үлкен көлемде өсіру көп шығынды талап етпейді, ал цеолит минералы отандық табиғи шикізат, бағасы төмен. Сонымен қатар, ұсынылған биосорбенттерді қолданудың ұтымдылығы - олар оттегі мен жарықтың әсерінен оңай биоыдырайды. Сондықтан оларды қолданудың экономикалық тиімділігі – бастапқы заттардың: балдыр жасушалары мен цеолиттің арзандығы мен қолжетімділігінде, екінші жағынан – қоршаған ортаға залалсыздығында.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Yeung T., Grinstein S. Lipid signaling and the modulation of surface charge during phagocytosis //Immunological reviews. - 2007. - Vol. 219, № 1. - P. 17-36.
2. Goulter R.M., Gentle I.R., Dykes G.A. Issues in determining factors influencing bacterial attachment: a review using the attachment of *Escherichia coli* to abiotic surfaces as an example //Letters in applied microbiology. - 2009. - Vol. 49, № 1. - P. 1-7.
3. Bar-Even A., Noor E., Flamholz A., Buescher J.M., Milo R. Hydrophobicity and charge shape cellular metabolite concentrations //PLoS computational biology. - 2011. - Vol. 7, № 10. - P. e1002166.
4. Mozes N., Léonard A.J., Rouxhet P.G. On the relations between the elemental surface composition of yeasts and bacteria and their charge and hydrophobicity //Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes. - 1988. - Vol. 945, № 2. - P. 324-334.
5. Ploux L., Ponche A., Anselme K. Bacteria/material interfaces: role of the material and cell wall properties //Journal of Adhesion Science and Technology. - 2010. - Vol. 24, № 13-14. - P. 2165-2201.
6. Roberts J.A. Inhibition and enhancement of microbial surface colonization: the role of silicate composition //Chemical Geology. - 2004. - Vol. 212, № 3 – 4. - P. 313-327.
7. Terada A., Yuasa A., Tsuneda S., Hirata A., Katakai A., Tamada M. Elucidation of dominant effect on initial bacterial adhesion onto polymer surfaces prepared by radiation-induced graft polymerization //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2005. - Vol. 43, № 2. - P. 99-107.
8. Li B., Logan B.E. Bacterial adhesion to glass and metal-oxide surfaces //Colloids and surfaces B: Biointerfaces. - 2004. - Vol. 36, № 2. - P. 81-90.
9. Hunter T., Cooper J.A. Epidermal growth factor induces rapid tyrosine phosphorylation of proteins in A431 human tumor cells //Cell. - 1981. - Vol. 24, № 3. - P. 741-752.
10. Ayangbenro A.S., Babalola O.O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents //International journal of environmental research and public health. - 2017. - Vol. 14, № 1. - P. 94.
11. Rosenhahn A., Finlay J.A., Pettit M. E., Ward A., Wirges W., Gerhard R., Callow J.A. Zeta potential of motile spores of the green alga *Ulva linza* and the influence of electrostatic interactions on spore settlement and adhesion strength //Biointerphases. - 2009. - Vol. 4, № 1. - P. 7-11.
12. Wada O.Z., Vincent A.S., Mackey H.R. Single-cell protein production from purple non-sulphur bacteria-based wastewater treatment //Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. - 2022. - Vol. 21, № 4. - P. 931-956.

13. Chapman J.S., Bernard J.S. The tolerances of unclassified mycobacteria: I. Limits of pH tolerance //American Review of Respiratory Disease. - 1962. - Vol. 86, № 4. - P. 582-583.
14. Hsu B.M. Reliability of microbial surrogate *Chlorella* for determining *Cryptosporidium oocysts* removal //Parasitology research. - 2006. - Vol. 99, - P. 357-361.
15. Huang C., Pan J. R., Huang S. Collision efficiencies of algae and kaolin in depth filter: the effect of surface properties of particles //Water research. - 1999. - Vol. 33, № 5. - P. 1278-1286.
16. Gimmler H., Schieder M., Kowalski M., Zimmermann U., Pick U. *Dunaliella acidophila*: an algae with a positive zeta potential at its optimal pH for growth //Plant, Cell & Environment. - 1991. - Vol. 14, № 3. - P. 261-269.
17. Sheng X., Ting Y.P., Pehkonen S.O. Force measurements of bacterial adhesion on metals using a cell probe atomic force microscope //Journal of colloid and interface science. - 2007. - Vol. 310, № 2. - P. 661-669.
18. Saito T., Takatsuka T., Kato T., Ishihara K., Okuda K. Adherence of oral streptococci to an immobilized antimicrobial agent //Archives of oral biology. - 1997. - Vol. 42, № 8. - P. 539-545.
19. Ayala-Torres C., Hernández N., Galeano A., Novoa-Aponte L., Soto C.Y. Zeta potential as a measure of the surface charge of mycobacterial cells //Annals of microbiology. - 2014. - Vol. 64, - P. 1189-1195.
20. Rao P.K., Roxas B.A. P., Li Q. Determination of global protein turnover in stressed mycobacterium cells using hybrid-linear ion trap-fourier transform mass spectrometry //Analytical chemistry. - 2008. - Vol. 80, № 2. - P. 396-406.
21. Monteiro C.M., Castro P.M.L., Malcata F.X. Microalga-mediated bioremediation of heavy metal-contaminated surface waters //Biomangement of metal-contaminated soils. - 2011. – P. 365-385.
22. Monteiro C. M., Castro P. M. L., Malcata F. X. Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications //Biotechnology progress. - 2012. - Vol. 28, № 2. - P. 299-311.
23. Talebi A. F., Tabatabaei M., Mohtashami S.K., Tohidfar M., Moradi F. Comparative salt stress study on intracellular ion concentration in marine and salt-adapted freshwater strains of microalgae //Notulae Scientia Biologicae. - 2013. - Vol. 5, № 3. - P. 309-315.
24. Wilde K. L., Stauber J.L., Markich S.J., Franklin N.M., Brown P.L. The effect of pH on the uptake and toxicity of copper and zinc in a tropical freshwater alga (*Chlorella sp.*) //Archives of environmental contamination and toxicology. - 2006. - Vol. 51, - P. 174-185.
25. Perales-Vela H.V., Peña-Castro J.M., Canizares-Villanueva R.O. Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae //Chemosphere. - 2006. - Vol. 64, № 1. - P. 1-10.

26. Kaplan D. Absorption and adsorption of heavy metals by microalgae //Handbook of microalgal culture: applied phycology and biotechnology. - 2013. - P. 602-611.
27. Gupta V.K., Rastogi A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium sp.* from aqueous phase //Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol. 153, № 1-2. - P. 759-766.
28. Mehta S.K., Gaur J.P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects //Critical reviews in biotechnology. - 2005. - Vol. 25, № 3. - P. 113-152.
29. Gavrilesco M. Removal of heavy metals from the environment by biosorption //Engineering in Life Sciences. - 2004. - Vol. 4, № 3. - P. 219 - 232.
30. Zeraatkar A.K., Ahmadzadeh H., Talebi A.F., Moheimani N.R., McHenry M.P. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review //Journal of environmental management. - 2016. - Vol. 181, - P. 817-831.
31. Volesky B. Biosorption and me //Water research. - 2007. - Vol. 41, № 18. - P. 4017-4029.
32. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future //Biotechnology advances. - 2009. - Vol. 27, № 2. - P. 195-226.
33. Schiewer S., Volesky B. Biosorption by marine algae //Bioremediation. - 2000. - P. 139 – 169.
34. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blázquez M.L., Munoz, J.A. Biosorption with algae: a statistical review //Critical reviews in biotechnology. - 2006. - Vol. 26, № 4. - P. 223-235.
35. Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Munoz J.A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae //Bioresource technology. - 2007. - Vol. 98, № 17. - P. 3344-3353.
36. Davis T.A., Volesky B., Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae //Water research. - 2003. - Vol. 37, № 18. - P. 4311-4330.
37. Liu L.Q., Li Y., Zhan L., Liu Y., Huang C. One-step synthesis of fluorescent hydroxyls-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions //Science China Chemistry. - 2011. - Vol. 54, - P. 1342-1347.
38. Sheng Y.X., Cao H., Li Y., Zhang Y. Effects of sulfide on sulfate reducing bacteria in response to Cu (II), Hg (II) and Cr (VI) toxicity //Chinese Science Bulletin. - 2011. - Vol. 56, № 9. - P. 862-868.
39. Das S., Mishra J., Das S.K., Pandey S., Rao D.S., Chakraborty A., Thatoi H. Investigation on mechanism of Cr (VI) reduction and removal by *Bacillus amyloliquefaciens*, a novel chromate tolerant bacterium isolated from chromite mine soil //Chemosphere. - 2014. - Vol. 96, - P. 112-121.

40. Horton S. Designing beneath the surface of the web //Proceedings of the 2006 international cross-disciplinary workshop on Web accessibility (W4A): Building the mobile web: rediscovering accessibility?. - 2006. - P. 1-5.
41. Møller A.K., Barkay T., Hansen M.A., Norman A., Hansen L.H., Sørensen S.J., Kroer N. Mercuric reductase genes (*merA*) and mercury resistance plasmids in High Arctic snow, freshwater and sea-ice brine //FEMS microbiology ecology. - 2014. - Vol. 87, № 1. - P. 52-63.
42. Giovanella P., Cabral L., Bento F.M., Gianello C., Camargo F.A.O. Mercury (II) removal by resistant bacterial isolates and mercuric (II) reductase activity in a new strain of *Pseudomonas sp. B50A* //New biotechnology. - 2016. - Vol. 33, № 1. - P. 216-223.
43. Gihring T.M., Banfield J. F. Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus isolate* //FEMS Microbiology Letters. - 2001. - Vol. 204, № 2. - P. 335-340.
44. Siddiquee S., Rovina K., Azad S.A., Naher L., Suryani S., Chaikaew P.J.J.M.B.T. Heavy metal contaminants removal from wastewater using the potential filamentous fungi biomass: a review //J Microb Biochem Technol. - 2015. - Vol. 7, № 6. - P. 384-395.
45. Priyadarshane M., Das S. Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2021. - Vol. 9, № 1. - P. 104686.
46. Dasan Y.K., Bhat A.H., Khan I. Nanocellulose and nanochitin for water remediation by adsorption of heavy metals //Nanomaterials for water remediation. - 2020. - Vol. 2, - P. 1-18.
47. Tuzen M., Saygi K.O., Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes //Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol. 152, № 2. - P. 632-639.
48. Chang J.S., Hong J. Biosorption of mercury by the inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa PU21* (Rip64) //Biotechnology and Bioengineering. - 1994. - Vol. 44, № 8. - P. 999-1006.
49. Li D., Xu X., Yu H., Han X. Characterization of Pb²⁺ biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas sp. I3* isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China //Journal of environmental management. - 2017. - Vol. 196, - P. 8-15.
50. Ren G., Jin Y., Zhang C., Gu H., Qu J. Characteristics of *Bacillus sp. PZ-1* and its biosorption to Pb (II) //Ecotoxicology and environmental safety. - 2015. - Vol. 117, - P. 141-148.
51. Hlihor R.M., Figueiredo H., Tavares T., Gavrilescu M. Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr (VI): batch and column studies //Process Safety and Environmental Protection. - 2017. - Vol. 108, - P. 44-56.

52. Magnin J.P., Gondrexon N., Willison J.C. Zinc biosorption by the purple non-sulfur bacterium *Rhodobacter capsulatus* //Canadian journal of microbiology. - 2014. - Vol. 60, № 12. – P. 829-837.
53. Iram S., Shabbir R., Zafar H., Javaid M. Biosorption and bioaccumulation of copper and lead by heavy metal-resistant fungal isolates //Arabian Journal for Science and Engineering. - 2015. - Vol. 40, - P. 1867-1873.
54. Dhal B., Pandey B.D. Mechanism elucidation and adsorbent characterization for removal of Cr (VI) by native fungal adsorbent //Sustainable Environment Research. - 2018. - Vol. 28, № 6. - P. 289-297.
55. Ramrakhiani L., Majumder R., Khowala S. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption //Chemical Engineering Journal. - 2011. - Vol. 171, № 3. - P. 1060-1068.
56. Amirnia S., Ray M.B., Margaritis A. Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor–biosorption system //Chemical Engineering Journal. - 2015. - Vol. 264, - P. 863-872.
57. Bazrafshan E., Zarei A. A., Mostafapour F. K. Biosorption of cadmium from aqueous solutions by *Trichoderma* fungus: kinetic, thermodynamic, and equilibrium study //Desalination and Water Treatment. - 2016. - Vol. 57, № 31. - P. 14598-14608.
58. Li C., Xu, Y., Jiang W., Dong X., Wang D., Liu B. Effect of NaCl on the heavy metal tolerance and bioaccumulation of *Zygosaccharomyces rouxii* and *Saccharomyces cerevisiae* //Bioresource technology. - 2013. - Vol. 143, - P. 46-52.
59. Demey H., Vincent T., Guibal E. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal //Chemical Engineering Journal. - 2018. - Vol. 332, - P. 582-595.
60. Deng L., Su Y., Su H., Wang X., Zhu X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis* //Journal of Hazardous Materials. - 2007. - Vol. 143, № 1-2. - P. 220-225.
61. Barquilha C.E.R., Cossich E.S., Tavares C.R.G., Silva E.A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum sp* //Journal of Cleaner Production. - 2017. - Vol. 150, - P. 58-64.
62. Poo K.M., Son E.B., Chang J.S., Ren X., Choi Y.J., Chae K.J. Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution //Journal of environmental management. - 2018. - Vol. 206, - P. 364-372.
63. Rugini L., Costa G., Congestri R., Antonaroli S., Di Toppi L.S., Bruno L. Phosphorus and metal removal combined with lipid production by the green

- microalga *Desmodesmus sp.*: An integrated approach //Plant Physiology and Biochemistry. - 2018. - Vol. 125, - P. 45-51.
- 64.Brinza L., Dring M.J., Gavrilescu M. Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals //Environmental engineering & management journal (EEMJ). - 2007. - Vol. 6, № 3.
- 65.Farhan S.N., Khadom A.A. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by *Saccharomyces Cerevisiae* //International Journal of Industrial Chemistry. - 2015. - Vol. 6, - P. 119-130.
- 66.Yin J., Fan W., Du J., Feng W., Dong Z., Liu Y., Zhou T. The toxicity of graphene oxide affected by algal physiological characteristics: A comparative study in cyanobacterial, green algae, diatom //Environmental Pollution. - 2020. - Vol. 260, - P. 113847.
- 67.Christoforidis A.K., Orfanidis S., Papageorgiou S.K., Lazaridou A.N., Favvas E.P., Mitropoulos A.C. Study of Cu (II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption //Chemical Engineering Journal. - 2015. - Vol. 277, - P. 334-340.
- 68.Al-Homaidan A.A., Al-Qahtani H.S., Al-Ghanayem A.A., Ameen F., Ibraheem I.B. Potential use of green algae as a biosorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solutions //Saudi Journal of Biological Sciences. - 2018. - Vol. 25, № 8. - P. 1733-1738.
- 69.Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A. State of the art for the biosorption process—a review //Applied biochemistry and biotechnology. - 2013. - Vol. 170, - P. 1389-1416.
- 70.Torres-Mendoza D., Ortega H.E., Cubilla-Rios L. Patents on endophytic fungi related to secondary metabolites and biotransformation applications //Journal of Fungi. - 2020. - Vol. 6, № 2. - P. 58.
- 71.Gabr R.M., Hassan S.H.A., Shoreit A.A.M. Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a //International Biodeterioration & Biodegradation. - 2008. - Vol. 62, № 2. - P. 195-203.
- 72.Huang F., Dang Z., Guo C.L., Lu G.N., Gu R.R., Liu H.J., Zhang H. Biosorption of Cd (II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil //Colloids and surfaces b: biointerfaces. - 2013. - Vol. 107, - P. 11-18.
- 73.Nur-E-Alam M., Mia M.A.S., Ahmad F., Rahman M.M. An overview of chromium removal techniques from tannery effluent //Applied Water Science. - 2020. - Vol. 10, № 9. - P. 205.
- 74.Hosseini-Bandegharai A., Hosseini M.S., Sarw-Ghadi M., Zowghi S., Hosseini E., Hosseini-Bandegharai H. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr (VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr (VI) //Chemical Engineering Journal. - 2010. - Vol. 160, № 1. - P. 190-198.

75. Khoubestani R.Sh., Mirghaffari N., Farhadian O. Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. - 2014. - Vol. 34, № 4. - P. 949-956.
76. Sampedro M.A., Blanco A., Llama M.J., Serra J.L. Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass // *Biotechnology and Applied Biochemistry*. - 1995. - Vol. 22.
77. Wilde E. W., Benemann J.R. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae // *Biotechnology advances*. - 1993. - Vol. 11, № 4. - P. 781-812.
78. Vymazal J. Uptake of lead, chromium, cadmium and cobalt by *Cladophora glomerata* // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. - 1990. - Vol. 44, № 3. - P. 468-472.
79. Rose P.D., Brady D., Letebele B., Duncan J.R. Bioaccumulation of metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae // *Water Sa.* - 1994. - Vol. 20, № 3. - P. 213-218.
80. Travieso L., Canizares R.O., Borja R., Benitez F., Dominguez A.R., Dupeyrón y, R., Valiente V. Heavy metal removal by microalgae // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. - 1999. - Vol. 62, - P. 144-151.
81. Wood J.M., Wang H.K. Microbial resistance to heavy metals // *Environmental science & technology*. - 1983. - Vol. 17, № 12. - P. 582A-590A.
82. Mattiasson B. Immobilization methods // *Immobilized Cells and Organelles Volume I*. – CRC Press, - 2018. - P. 3-26.
83. Kráľová K., Jampílek J. Metal-and metalloids-based nanofertilizers and nanopesticides for advanced agriculture // *Inorganic Nanopesticides and Nanofertilizers: A View from the Mechanisms of Action to Field Applications*. – Cham: Springer International Publishing, - 2022. - P. 295-361.
84. Diagboya P.N., Olu-Owolabi B.I., Mtunzi F.M., Adebowale K. Clay-carbonaceous material composites: Towards a new class of functional adsorbents for water treatment // *Surfaces and Interfaces*. - 2020. - Vol. 19, - P. 100506.
85. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O., Neris J.B., Figueiredo R.T., Paranhos C.M. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: a review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2021. - Vol. 9, № 3. - P. 105259.
86. Bhatla S.C., Lal M., Kathpalia R., Bhatla S.C. Plant mineral nutrition // *Plant physiology, development and metabolism*. - 2018. - P. 37-81.
87. Сазонов В.Ф., Ендролов В.В. Устройство для исследования ин vivo реактивности клетки. - 1983.

88. Abdi O., Kazemi M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents //J. Mater. Environ. Sci. - 2015. - Vol. 6, № 5. - P. 1386-1399.
89. Javanbakht V., Alavi S.A., Zilouei H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent //Water Science and Technology. - 2014. - Vol. 69, № 9. - P. 1775-1787.
90. Andreeva N., Ryazanova L., Dmitriev V., Kulakovskaya T., Kulaev I. Cytoplasmic inorganic polyphosphate participates in the heavy metal tolerance of *Cryptococcus humicola* // Folia microbiologica. -2014. - Vol. 59, - P. 381-389.
91. Ma X., Zhao X., Zhang Q., Zhou Z., Dou Y., Ji W., Li J. Comparative transcriptome analysis of broccoli seedlings under different Cd exposure levels revealed possible pathways involved in hormesis //Scientia Horticulturae. - 2022. - Vol. 304, - P. 111330.
92. Valko M., Morris H., Cronin M.T.D. Metals, toxicity and oxidative stress //Current medicinal chemistry. - 2005. - Vol. 12, № 10. - P. 1161-1208.
93. Fang L., Wei X., Cai P., Huang Q., Chen H., Liang W., Rong X. Role of extracellular polymeric substances in Cu (II) adsorption on *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas putida* //Bioresource technology. - 2011. - Vol. 102, № 2. - P. 1137-1141.
94. Ueshima M., Ginn B.R., Haack E.A., Szymanowski J.E., Fein J.B. Cd adsorption onto *Pseudomonas putida* in the presence and absence of extracellular polymeric substances //Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2008. - Vol. 72, № 24. - P. 5885-5895.
95. González A. G., Shirokova L.S., Pokrovsky O.S., Emnova E.E., Martínez R.E., Santana-Casiano J.M., Pokrovski G.S. Adsorption of copper on *Pseudomonas aureofaciens*: protective role of surface exopolysaccharides //Journal of colloid and interface science. - 2010. - Vol. 350, № 1. - P. 305-314.
96. Zeng W., Li F., Wu C., Yu R., Wu X., Shen L., Li J. Role of extracellular polymeric substance (EPS) in toxicity response of soil bacteria *Bacillus sp.* S3 to multiple heavy metals //Bioprocess and biosystems engineering. - 2020. - Vol. 43, - P. 153-167.
97. Dalai S., Pakrashi S., Bhuvaneshwari M., Iswarya V., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Toxic effect of Cr (VI) in presence of n-TiO₂ and n-Al₂O₃ particles towards freshwater microalgae //Aquatic Toxicology. - 2014. - Vol. 146, - P. 28-37.
98. Kumar A., Pandey A.K., Singh S.S., Shanker R., Dhawan A. Cellular uptake and mutagenic potential of metal oxide nanoparticles in bacterial cells //Chemosphere. - 2011. - Vol. 83, № 8. - P. 1124-1132.
99. Brayner R., Ferrari-Iliou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti M.F., Fiévet F. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine

- ZnO nanoparticles colloidal medium //Nano letters. - 2006. - Vol. 6, № 4. - P. 866-870.
100. Hu X., Cook S., Wang P., Hwang H.M. In vitro evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles //Science of the Total Environment. - 2009. - Vol. 407, № 8. - P. 3070-3072.
 101. Wahab R., Mishra A., Yun S.I., Hwang I.H., Mussarat J., Al-Khedhairi A.A., Shin H.S. Fabrication, growth mechanism and antibacterial activity of ZnO micro-spheres prepared via solution process //Biomass and Bioenergy. - 2012. - Vol. 39, - P. 227-236.
 102. Baek Y.W., An Y.J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus* //Science of the total environment. - 2011. - Vol. 409, № 8. - P. 1603-1608.
 103. Charrier B., Abreu M.H., Araujo R., Bruhn A., Coates J.C., De Clerck O., Wichard T. Furthering knowledge of seaweed growth and development to facilitate sustainable aquaculture //New Phytologist. - 2017. - Vol. 216, № 4. - P. 967-975.
 104. Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource //NPJ climate and atmospheric science. - 2019. - Vol. 2, № 1. - P. 35.
 105. Leong Y.K., Chang J.S. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms //Bioresource technology. - 2020. - Vol. 303, - P. 122886.
 106. Vasconcelos M.T.S.D., Leal M.F.C. Antagonistic interactions of Pb and Cd on Cu uptake, growth inhibition and chelator release in the marine algae *Emiliania huxleyi* //Marine chemistry. - 2001. - Vol. 75, № 1-2. - P. 123-139.
 107. Stauber J.L., Florence T.M. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae //Marine biology. - 1987. - Vol. 94, - P. 511-519.
 108. Ma M., Zhu W., Wang Z., Witkamp G.J. Accumulation, assimilation and growth inhibition of copper on freshwater alga (*Scenedesmus subspicatus* 86.81 SAG) in the presence of EDTA and fulvic acid //Aquatic Toxicology. - 2003. - Vol. 63, № 3. - P. 221-228.
 109. Lombardi A.T., Hidalgo T.M.D.R., Vieira A.A.H., Sartori A.L. Toxicity of ionic copper to the freshwater microalga *Scenedesmus acuminatus* (*Chlorophyceae*, *Chlorococcales*) //Phycologia. - 2007. - Vol. 46, № 1. - P. 74-78.
 110. Satoh A., Vudikaria L. Q., Kurano N., Miyachi S. Evaluation of the sensitivity of marine microalgal strains to the heavy metals, Cu, As, Sb, Pb and Cd //Environment international. - 2005. - Vol. 31, № 5. - P. 713-722.
 111. Dos Reis L.L., Alho L.D.O.G., de Abreu C.B., Melão M.D.G.G. Using multiple endpoints to assess the toxicity of cadmium and cobalt for

- Chlorophyce* and *Raphidocelis subcapitata* //Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2021. - Vol. 208, - P. 111628.
112. El-Sheekh M.M., El-Naggar A.H., Osman M.E.H., El-Mazaly E. Effect of cobalt on growth, pigments and the photosynthetic electron transport in *Monoraphidium minutum* and *Nitzschia perminuta* //Brazilian Journal of Plant Physiology. - 2003. - Vol. 15, - P. 159-166.
113. Lukavský J.F., Cepák V. Toxicity of metals, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on microalgae, using microplate bioassay 1: *Chlorella kessleri*, *Scenedesmus quadricauda*, *Sc. subspicatus* and *Raphidocelis subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*) //Algological Studies/Archiv für Hydrobiologie, Supplement Volumes. - 2003. - P. 127-141.
114. Cheng P., Zhou C., Wang Y., Xu Z., Xu J., Zhou D., Fan J. Comparative transcriptome analyses of oleaginous *Botryococcus braunii* race A reveal significant differences in gene expression upon cobalt enrichment //Biotechnology for biofuels. - 2018. - Vol. 11, № 1. - P. 1-19.
115. Sánchez-Fortün S., López-Rodas V., Navarro M., Marvá F., D'ors A., Rouco M., Costas E. Toxicity and adaptation of *Dictyosphaerium chlorelloides* to extreme chromium contamination //Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal. - 2009. - Vol. 28, № 9. - P. 1901-1905.
116. Rai D., Lee B.K., Dalman C., Golding J., Lewis G., Magnusson C. Parental depression, maternal antidepressant use during pregnancy, and risk of autism spectrum disorders: population based case-control study //Bmj. - 2013. - Vol. 346.
117. Seragadam P., Rai A., Ghanta K.C., Srinivas B., Lahiri, S.K., Dutta S. Bioremediation of hexavalent chromium from wastewater using bacteria- a green technology //Biodegradation. - 2021. - Vol. 32, № 4. - P. 449-466.
118. Boer L., Pescatori M.A., Stuermer M. Energy transition metals. – International Monetary Fund. - 2021.
119. Martínez-Ruiz E.B., Martínez-Jerónimo F. Nickel has biochemical, physiological, and structural effects on the green microalga *Ankistrodesmus falcatus*: an integrative study //Aquatic Toxicology. - 2015. - Vol. 169, - P. 27-36.
120. Santos F.M., Mazur L.P., Mayer D.A., Vilar V.J., Pires J.C. Inhibition effect of zinc, cadmium, and nickel ions in microalgal growth and nutrient uptake from water: An experimental approach //Chemical Engineering Journal. - 2019. - Vol. 366, - P. 358-367.
121. Yong W.K., Sim K.S., Poong S.W., Wei D., Phang S.M., Lim P.E. Physiological and metabolic responses of *Scenedesmus quadricauda* (*Chlorophyceae*) to nickel toxicity and warming //3 Biotech. - 2019. - Vol. 9, - P. 1-11.
122. Nordin N., Abdulla R., Ahmad S.A., Sabullah M.K. Acetylcholinesterase (AChE) of *Diodon hystrix* brain as an alternative

- biomolecule in heavy metals biosensing //Journal of Applied Science and Engineering. - 2021. - Vol. 25, № 3. - P. 573-580.
123. Pillai S., Behra R., Nestler H., Suter M.J.F., Sigg L., Schirmer K. Linking toxicity and adaptive responses across the transcriptome, proteome, and phenotype of *Chlamydomonas reinhardtii* exposed to silver //Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2014. - Vol. 111, № 9. - P. 3490-3495.
 124. Zhao Z., Bermudez S.C., Ilyas A., Muylaert K., Vankelecom I.F. Optimization of negatively charged polysulfone membranes for concentration and purification of extracellular polysaccharides from *Arthrospira platensis* using the response surface methodology //Separation and Purification Technology. - 2020. - Vol. 252, - P. 117385.
 125. Safi C., Zebib B., Merah O., Pontalier P.Y., Vaca-Garcia C. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2014. - Vol. 35, - P. 265-278.
 126. Kołodyńska D., Hałas P., Franus M., Hubicki Z. Zeolite properties improvement by chitosan modification—Sorption studies //Journal of industrial and engineering chemistry. - 2017. - Vol. 52, - P. 187-196.
 127. Ayele A., Godeto Y.G. Bioremediation of chromium by microorganisms and its mechanisms related to functional groups //Journal of Chemistry. - 2021. - Vol. 2021, - P. 1-21.
 128. Foroutan R., Peighambaroust S.J., Amarzadeh M., Korri A.K., Peighambaroust N.S., Ahmad A., Ramavandi B. Nickel ions abatement from aqueous solutions and shipbuilding industry wastewater using ZIF-8-chicken beak hydroxyapatite //Journal of Molecular Liquids. - 2022. - Vol. 356, - P. 119003.
 129. Hosseini S. S., Hamadi A., Foroutan R., Peighambaroust S.J., Ramavandi B. Decontamination of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution using a magnetic nanocomposite of eggshell/starch/Fe₃O₄ //Journal of Water Process Engineering. - 2022. - Vol. 48, - P. 102911.
 130. Fawzy M.A., Alharthi S. Cellular responses and phenol bioremoval by green alga *Scenedesmus abundans*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies //Environmental Technology & Innovation. - 2021. - Vol. 22, - P. 101463.
 131. Teimouri A., Esmaeili H., Foroutan R., Ramavandi B. Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg (II) and As (III) from synthetic and real wastewaters //Korean Journal of Chemical Engineering. - 2018. - Vol. 35, - P. 479-488.
 132. Zhou X. Correction to the calculation of Polanyi potential from Dubinnin-Rudushkevich equation //Journal of hazardous materials. - 2020. - Vol. 384, - P. 121101.

133. Dubinin M.M. Surface and porosity of adsorbents //Russian Chemical Reviews. - 1982. - Vol. 51, № 7. - P. 605.
134. Alaswad S.O., Lakshmi K.B., Sudha P.N., Gomathi T., Arunachalam, P. Toxic heavy metal cadmium removal using chitosan and polypropylene based fiber composite //International Journal of Biological Macromolecules. - 2020. - Vol. 164, - P. 1809-1824.
135. Fraga T.J.M., Ghislandi M.G., Carvalho M.N., da Motta Sobrinho M.A. One step forward: How can functionalization enhance the adsorptive properties of graphene towards metallic ions and dyes? // Environmental Research. - 2020. - Vol. 184, - P. 109362.
136. Foroutan R., Mohammadi R., Ramavandi B. Treatment of chromium-laden aqueous solution using CaCl₂-modified *Sargassum oligocystum* biomass: characteristics, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies //Korean Journal of Chemical Engineering. - 2018. - Vol. 35, - P. 234-245.
137. Zhao Z., Bermudez S.C., Ilyas A., Muylaert K., Vankelecom I.F. Optimization of negatively charged polysulfone membranes for concentration and purification of extracellular polysaccharides from *Arthrospira platensis* using the response surface methodology //Separation and Purification Technology. - 2020. - Vol. 252, - P. 117385.
138. Bulgariu D., Bulgariu L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass //Bioresource technology. - 2012. - Vol. 103, № 1. - P. 489-493.
139. König-Péter A., Kilar F., Felinger A., Pernyeszi T. Biosorption characteristics of *Spirulina* and *Chlorella* cells to accumulate heavy metals //Journal of the Serbian Chemical Society. - 2015. - Vol. 80, № 3. - P. 407-419.
140. Pahlavanzadeh H., Keshtkar A.R., Safdari J., Abadi Z. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies //Journal of hazardous materials. - 2010. - Vol. 175, № 1-3. - P. 304-310.
141. Jencarova J., Luptakova A. The elimination of heavy metal ions from waters by biogenic iron sulphides //Chemical engineering transactions. - 2012. - Vol. 28, - P. 205-210.
142. Hu Q., Liu Y., Gu X., Zhao Y. Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous MnFe₂O₄ magnetic nanoparticles //Chemosphere. - 2017. - Vol. 181, - P. 328-336.
143. Tavengwa N.T., Cukrowska E., Chimuka L. Synthesis of bulk ion-imprinted polymers (IIPs) embedded with oleic acid coated Fe₃O₄ for selective extraction of hexavalent uranium //Water Sa. - 2014. - Vol. 40, - № 4. - P. 623-630.
144. Tounsadi H., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N. Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the

- removal of Cd (II) and Co (II) from aqueous solutions //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2015. - Vol. 3, № 2. - P. 822-830.
145. Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H. Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process //Chemosphere. - 2005. - Vol. 59, № 1. - P. 75-84.
146. Bishnoi N.R., Kumar R., Kumar S., Rani S. Biosorption of Cr (III) from aqueous solution using algal biomass *Spirogyra spp.* //Journal of Hazardous Materials. - 2007. - Vol. 145, № 1 – 2. - P. 142-147.
147. Ali H.S., Kandil N., Ibraheem I.B.M. Biosorption of Pb²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solution by two brown marine macroalgae: an equilibrium and kinetic study //Desalination and water treatment. - 2020. - Vol. 206, - P. 250-262.
148. Murphy V., Hughes H., McLoughlin P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass //Chemosphere. - 2008. - Vol. 70, № 6. - P. 1128-1134.
149. Aravindhan R., Fathima A., Selvamurugan M., Raghava Rao J., Balachandran U.N. Adsorption, desorption, and kinetic study on Cr (III) removal from aqueous solution using *Bacillus subtilis* biomass //Clean technologies and environmental policy. - 2012. - Vol. 14, - P. 727-735.
150. Lugo-Lugo V., Barrera-Díaz C., Ureña-Núñez F., Bilyeu B., Linares-Hernández I. Biosorption of Cr (III) and Fe (III) in single and binary systems onto pretreated orange peel //Journal of Environmental Management. - 2012. - Vol. 112, - P. 120-127.
151. Kang O.L., Ramli N., Said M., Ahmad M., Yasir S.M., Ariff A. *Kappaphycus alvarezii* waste biomass: a potential biosorbent for chromium ions removal //Journal of Environmental Sciences. - 2011. - Vol. 23, № 6. - P. 918-922.
152. Ferreira L.S., Rodrigues M.S., De Carvalho J.C.M., Lodi A., Finocchio E., Perego P., Converti A. Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems //Chemical Engineering Journal. - 2011. - Vol. 173, № 2. - P. 326-333.
153. Peng S.H., Wang R., Yang L.Z., He L., He X., Liu X. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell //Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2018. - Vol. 165, - P. 61-69.
154. García-Reyes R.B., Rangel-Méndez J.R. Chromium (III) Sequestration by Oats Straw and Agave Baggasse: Sorption Mechanism.
155. Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects //Environmental engineering research. - 2015. - Vol. 20, № 1. - P. 1-18.
156. Rezaei H. Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* //Arabian journal of chemistry. - 2016. - Vol. 9, № 6. - P. 846-853.

157. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – Москва: Наука, 1979. -214 с.
158. Gagrai M.K., Das C., Golder A.K. Reduction of Cr (VI) into Cr (III) by *Spirulina* dead biomass in aqueous solution: kinetic studies //Chemosphere. - 2013. - Vol. 93, № 7. - P. 1366-1371.
159. Zhang R., Tian Y. Characteristics of natural biopolymers and their derivative as sorbents for chromium adsorption: a review //Journal of Leather Science and Engineering. - 2020. - Vol. 2, - P. 1-15.
160. Lodi A., Soletto D., Solisio C., Converti A. Chromium (III) removal by *Spirulina platensis* biomass //Chemical engineering journal. - 2008. - Vol. 136, № 2-3. - P. 151-155.
161. Ertugay N., Bayhan Y.K. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus* //Journal of hazardous materials. - 2008. - Vol. 154, № 1-3. - P. 432-439.
162. Jobby R., Jha P., Yadav A.K., Desai N. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: a comprehensive review //Chemosphere. - 2018. - Vol. 207, - P. 255-266.
163. Tang X., Huang Y., Li Y., Wang L., Pei X., Zhou D., Hughes S.S. Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms //Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2021. - Vol. 208, - P. 111699.
164. Ramadoss R., Subramaniam D. Removal of divalent nickel from aqueous solution using blue-green marine algae: adsorption modeling and applicability of various isotherm models //Separation Science and Technology. - 2019. - Vol. 54, № 6. - P. 943-961.
165. Jayakumar R., Rajasimman M., Karthikeyan C. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2014. - Vol. 2, № 3. - P. 1261-1274.
166. Aid A., Amokrane S., Nibou D., Mekatel E., Trari M., Hulea V. Modeling biosorption of Cr (VI) onto *Ulva compressa* L. from aqueous solutions //Water Science and Technology. - 2018. - Vol. 77, № 1. - P. 60-69.
167. Javadian H., Ahmadi M., Ghiasvand M., Kahrizi S., Katal R. Removal of Cr (VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2013. - Vol. 44, № 6. - P. 977-989.
168. Shobier A.H., El-Sadaawy M.M., El-Said G.F. Removal of hexavalent chromium by ecofriendly raw marine green alga *Ulva fasciata*: kinetic, thermodynamic and isotherm studies //The Egyptian Journal of Aquatic Research. - 2020. - Vol. 46, № 4. - P. 325-331.

169. Kayalvizhi K., Vijayaraghavan K., Velan M. Biosorption of Cr (VI) using a novel microalga *Rhizoclonium hookeri*: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies //Desalination and Water Treatment. - 2015. - Vol. 56, № 1. - P. 194-203.
170. Babu D. J., Sumalatha B., Venkateswarulu T.C., Das K.M., Kodali V.P. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions using *Azolla Filiculoidus* //Journal of Pure and Applied Microbiology. - 2014. - Vol. 8, № 4. - P. 3107-3116.
171. Bazzazzadeh R., Soudi M.R., Valinassab T., Moradlou O. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of hexavalent chromium from leather tanning wastewater by *Sargassum tenerrimum* from Chabahar-Bay Iran //Algal research. - 2020. - Vol. 48, - P. 101896.
172. Kumaraguru K., Saravanan P., Rajesh kannan R., Saravanan V. A systematic analysis of hexavalent chromium adsorption and elimination from aqueous environment using brown marine algae (*Turbinaria ornata*) //Biomass Conversion and Biorefinery. - 2021. - P. 1-16.
173. Saravanan A., Kumar P.S., Varjani S., Karishma S., Jeevanantham S., Yaashikaa P.R. Effective removal of Cr (VI) ions from synthetic solution using mixed biomasses: kinetic, equilibrium and thermodynamic study //Journal of Water Process Engineering. - 2021. - Vol. 40, - P. 101905.
174. Tattibayeva Z., Tazhibayeva S., Kujawski W., Zayadan B., Musabekov K. Peculiarities of adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBSI algae cells //Heliyon. - 2022. - Vol. 8, № 9. - P. e10468.
175. Iqbal M.J., Farhan C., Khalil A., Munawar I., Mushtaq M., Naeem M. A., Bokhari T.H. Kinetic study of Cr (III) and Cr (VI) biosorption using *Rosa damascena* phytomass: a rose waste biomass //Asian Journal of Chemistry. - 2013. - Vol. 25, № 4. - P. 2099-2103.
176. Sun J., Cheng J., Yang Z., Li K., Zhou J., Cen K. Microstructures and functional groups of *Nannochloropsis* sp. cells with arsenic adsorption and lipid accumulation //Bioresource Technology. - 2015. - Vol. 194, - P. 305-311.
177. Ayangbenro A.S., Babalola O.O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents //International journal of environmental research and public health. - 2017. - Vol. 14, № 1. - P. 94.
178. Foroutan R., Mohammadi R., Ramavandi B., Bastanian M. Removal characteristics of chromium by activated carbon/CoFe₂O₄ magnetic composite and *Phoenix dactylifera* stone carbon //Korean Journal of Chemical Engineering. - 2018. - Vol. 35, - P. 2207-2219.
179. Wang L., Chen M., Li J., Jin Y., Zhang Y., Wang Y. A novel substitution-based method for effective leaching of chromium (III) from

- chromium-tanned leather waste: The thermodynamics, kinetics and mechanism studies //Waste Management. - 2020. - Vol. 103, - P. 276-284.
180. Sarı A., Tuzen M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies //Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol. 160, № 2-3. - P. 349-355.
181. Gupta V.K. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent //Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1998. - Vol. 37, № 1. - P. 192-202.
182. Gupta V.K., Rastogi A., Nayak A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models //Journal of colloid and interface science. - 2010. - Vol. 342, № 2. - P. 533-539.
183. Naeimi B. et al. Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solution, shipyard wastewater, and landfill leachate by modified *Rhizopus oryzae* biomass //Materials Research Express. - 2018. - Vol. 5, № 4. - P. 045501.
184. Mirza S.S., Eida M., Jabeen F., Iqtedar M., Mahmood A., Akmal M., Sabir M. Biosorption of chromium from tannery effluent using carbon-activated algae granules of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus* //International Journal of Environmental Science and Technology. - 2021. - P. 1-10.
185. Bahador F., Foroutan R., Esmaeili H., Ramavandi B. Enhancement of the chromium removal behavior of *Moringa oleifera* activated carbon by chitosan and iron oxide nanoparticles from water //Carbohydrate Polymers. - 2021. - Vol. 251, - P. 117085.
186. Dehghani M.H., Tajik S., Panahi A., Khezri M., Zarei A., Heidarinejad Z., Yousefi M. Adsorptive removal of noxious cadmium from aqueous solutions using poly urea-formaldehyde: a novel polymer adsorbent //MethodsX. - 2018. - Vol. 5. - P. 1148-1155.
187. Xie Y., Li H., Wang X., Ng I.S., Lu Y., Jing K. Kinetic simulating of Cr (VI) removal by the waste *Chlorella vulgaris* biomass //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2014. - Vol. 45, № 4. - P. 1773-1782.
188. Mitrogiannis D., Markou G., Çelekli A., Bozkurt H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2015. - Vol. 3, № 2. - P. 670-680.
189. Rahman M., Sathasivam K.V. Heavy metal adsorption onto *Kappaphycus sp.* from aqueous solutions: the use of error functions for validation of isotherm and kinetics models //BioMed research international. - 2015. - Vol. 2015.

190. Dmytryk A., Saeid A., Chojnacka K. Biosorption of microelements by *Spirulina*: towards technology of mineral feed supplements //The Scientific World Journal. - 2014. - Vol. 2014.
191. Ivánová D., Kaduková J., Kavuličová J., Horváthová H. Determination of the functional groups in algae *parachlorella kessleri* by potentiometric titrations //Nova Biotechnologica et Chimica. - 2012. - Vol. 11, № 2. - P. 93-99.
192. Marzbali M.H., Mir A.A., Pazoki M., Pourjamshidian R., Tabeshnia M. Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto *Spirulina* algae as a high-efficiency adsorbent //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2017. - Vol. 5, № 2. - P. 1946-1956.
193. Rezaei H. Biosorption of chromium by using *Spirulina sp* //Arabian journal of chemistry. - 2016. - Vol. 9, № 6. - P. 846-853.
194. Leusbrock I., Metz S.J., Rexwinkel G., Versteeg G.F. The solubilities of phosphate and sulfate salts in supercritical water //The Journal of Supercritical Fluids. - 2010. - Vol. 54, № 1. - P. 1-8.
195. Lunk H. J. Discovery, properties and applications of chromium and its compounds //ChemTexts. - 2015. - Vol. 1, № 1. - P. 6.
196. Mustafa S., Murtaza S., Naeem A., Farina K. Ion exchange sorption of Pb²⁺ ions on CrPO₄ //Environmental technology. - 2005. - Vol. 26, № 4. - P. 353-360.
197. Maignan A., Bréard Y., Guilmeau E., Gascoin F. Transport, thermoelectric, and magnetic properties of a dense Cr₂S₃ ceramic // Journal of Applied Physics. - 2012. - Vol. 112, № 1. - P. 013716.
198. Tattibayeva Z., Tazhibayeva S., Kujawski W., Zayadan B., Musabekov K., Adilbekova A. Analysis of Cr (III) ions adsorption on the surface of algae: implications for the removal of heavy metal ions from water //Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2021. - Vol. 4, № 10. - P. 112.
199. Suparmaniam U., Lam M.K., Uemura Y., Lim J.W., Lee K.T., Shuit S.H. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2019. - Vol. 115, - P. 109361.
200. Chen Z., Huang Z., Cheng Y., Pan D., Pan X., Yu M., Wu Z. Cr (VI) uptake mechanism of *Bacillus cereus* //Chemosphere. - 2012. - Vol. 87, № 3. - P. 211-216.
201. Ben Smail R., Chebbi H., Srinivasan B.R., Zid M.F. Spectroscopic characterization and room-temperature structure of bis (4-aminopyridinium) dichromate //Journal of Structural Chemistry. - 2017. - Vol. 58, - P. 724-733.
202. Khoo K.S., Ahmad I., Chew K.W., Iwamoto K., Bhatnagar A., Show P.L. Enhanced microalgal lipid production for biofuel using different strategies including genetic modification of microalgae: A review //Progress in Energy and Combustion Science. - 2023. - Vol. 96, - P. 101071.

203. Sarkhosh S., Kahrizi D., Darvishi E., Tourang M., Haghghi-Mood S., Vahedi P., Ercisli S. Effect of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) on seed germination characteristics in two Brassicaceae family species: *Camelina sativa* and *Brassica napus L* //Journal of Nanomaterials. - 2022. - Vol. 2022, - P. 1-15.
204. Comotto M., Casazza A.A., Aliakbarian B., Caratto V., Ferretti M., Perego P. Influence of TiO₂ nanoparticles on growth and phenolic compounds production in photosynthetic microorganisms //The Scientific World Journal. - 2014. - Vol. 2014.
205. Gunasundari E. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu (II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina platensis*) //Journal of industrial and engineering chemistry. -2017. - Vol. 56, - P. 129-144.
206. Rehman A., Shakoory F.R., Shakoory A.R. Heavy metal resistant freshwater ciliate, *Euplotes mutabilis*, isolated from industrial effluents has potential to decontaminate wastewater of toxic metals //Bioresource technology. - 2008. - Vol. 99, № 9. - P. 3890-3895.
207. Sivakumar S., Subbhuraam C.V. Toxicity of chromium (III) and chromium (VI) to the earthworm *Eisenia fetida* //Ecotoxicology and environmental safety. - 2005. - Vol. 62, № 1. - P. 93-98.
208. Bamba B.S.B., Lozano P., Ouattara A., Elcik H. Pilot-scale microalgae harvesting with ceramic microfiltration modules: evaluating the effect of operational parameters and membrane configuration on filtration performance and membrane fouling //Journal of Chemical Technology & Biotechnology. - 2021. - Vol. 96, № 3. - P. 603-612.
209. Liu H., Gu T., Asif M., Zhang G., Liu H. The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria //Corrosion Science. - 2017. - Vol. 114, - P. 102-111.
210. Volland S., Lütz C., Michalke B., Lütz-Meindl U. Intracellular chromium localization and cell physiological response in the unicellular alga *Micrasterias* //Aquatic toxicology. - 2012. - Vol. 109, - P. 59-69.
211. Kováčik J., Babula P., Hedbavny J., Kryštofová O., Provazník I. Physiology and methodology of chromium toxicity using alga *Scenedesmus quadricauda* as model object //Chemosphere. - 2015. - Vol. 120, - P. 23-30.
212. Goswami R.K., Agrawal K., Shah M.P., Verma P. Bioremediation of heavy metals from wastewater: a current perspective on microalgae-based future //Letters in Applied Microbiology. - 2022. - Vol. 75, № 4. - P. 701-717.
213. Gouda S.A., Taha A. Biosorption of Heavy Metals as a New Alternative Method for Wastewater Treatment: A Review //Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries. - 2023. - Vol. 27, № 2. - P. 135-153.
214. Gojkovic Z., Shchukarev A., Ramstedt M., Funk C. Cryogenic X-ray photoelectron spectroscopy determines surface composition of algal cells

- and gives insights into their spontaneous sedimentation //Algal Research. - 2020. - Vol. 47, - P. 101836.
215. Hadjoudja S., Deluchat V., Baudu M. Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris* //Journal of colloid and interface science. - 2010. - Vol. 342, № 2. - P. 293-299.
 216. Maleckar M.M., Martín-Vasallo P., Giles W.R., Mobasheri A. Physiological effects of the electrogenic current generated by the Na⁺/K⁺ pump in mammalian articular chondrocytes //Bioelectricity. - 2020. - Vol. 2, № 3. - P. 258-268.
 217. Lavaisse L.M., Hollmann A., Nazareno M.A., Disalvo E.A. Zeta potential changes of *Saccharomyces cerevisiae* during fermentative and respiratory cycles //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2019. - Vol. 174, - P. 63-69.
 218. Vandamme D., Foubert I., Muylaert K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production //Trends Biotechnol. - 2013. - Vol. 31, - P. 233-239.
 219. Banerjee M., Basu R.K., Das S.K. Cr (VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility //Process Safety and Environmental Protection. - 2018. - Vol. 116, - P. 693-702.
 220. Suparmaniam U., Lam M.K., Uemura Y., Lim J.W., Lee K.T., Shuit S.H. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2019. - Vol. 115, - P. 109361.
 221. Mallick S., Dash S.S., Parida K.M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH₃-SO₂ leaching //J Colloid Interface Sci. - 2006. - Vol. 297, - P. 419-425.
 222. Kwak H. W., Kim M.K., Lee J.Y., Yun H., Kim M.H., Park Y.H., Lee K.H. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal //Algal Research. - 2015. - Vol. 7, - P. 92-99.
 223. Park D., Yun Y.S., Park J.M. Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons //Journal of Hazardous Materials. - 2006. - Vol. 137, № 2. - P. 1254-1257.
 224. Park D., Yun Y.S., Kim J.Y., Park J.M. How to study Cr (VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr (VI) in aqueous solution //Chemical Engineering Journal. - 2008. - Vol. 136, № 2-3. - P. 173-179.
 225. Chen M., He F., Hu D., Bao C., Huang Q. Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr (VI) using biochar from directly treated jute (*Corchorus capsularis L.*) fibers by H₃PO₄ //Chemical Engineering Journal. - 2020. - Vol. 381, - P. 122739.

226. Yen H.W., Chen P.W., Hsu C.Y., Lee L. The use of autotrophic *Chlorella vulgaris* in chromium (VI) reduction under different reduction conditions //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2017. - Vol. 74, - P. 1-6.
227. Pagnanelli F., Jbari N., Trabucco F., Martínez M. E., Sánchez S., Toro L. Biosorption-mediated reduction of Cr (VI) using heterotrophically-grown *Chlorella vulgaris*: Active sites and ionic strength effect //Chemical engineering journal. - 2013. - Vol. 231, - P. 94-102.
228. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment //Chemical engineering journal. - 2010. - Vol. 156, № 1. - P. 11-24.
229. Shi Q.H., Tian Y., Dong X.Y., Bai S., Sun Y. Chitosan-coated silica beads as immobilized metal affinity support for protein adsorption //Biochemical engineering journal. - 2003. - Vol. 16, № 3. - P. 317-322.
230. Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis //Microporous and Mesoporous Materials. - 2010. - Vol. 134, № 1-3. - P. 29-43.
231. Tattibayeva Z.A., Tursynbetov M.T., Tazhibayeva S.M., Kujawski W., Musabekov K.B. Adsorption modification of the zeolite surface with chitosan //Bulletin of the Kazakh National University. Chemical series. - 2019. № 4. - P. 20-26.
232. Таттибаева Ж., Тәжібаева С., Мұсабеков Қ., Заядан Б. *Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композиті көмегімен Cr (III) иондарын сулы ерітінділерден бөлу //Промышленность Казахстана. - 2021. № 3, 40-43 б.
233. Hein M., Pedersen M. F., Sand-Jensen K. Size-dependent nitrogen uptake in micro-and macroalgae //Marine ecology progress series. Oldendorf. - 1995. - Vol. 118, № 1. - P. 247-253.
234. Таттибаева Ж.А., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Тастамбек Қ.Т., Заядан Б.Қ., Жұбанова А.А. *Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларын Cr³⁺ иондарының адсорбенті ретінде қолдану //Известия научно-технического общества «КАХАК». - 2019. № 3 (66). - С. 85-90.
235. Quigg A., Reinfelder J.R., Fisher N.S. Copper uptake kinetics in diverse marine phytoplankton //Limnology and oceanography. - 2006. - Vol. 51, № 2. - P. 893-899.
236. Levy J.L., Stauber J.L., Jolley D.F. Sensitivity of marine microalgae to copper: the effect of biotic factors on copper adsorption and toxicity //Science of the Total Environment. - 2007. - Vol. 387, № 1-3. - P. 141-154.
237. Lakhbayeva Z., Kurmangazhy G., Tazhibayeva S., Artykova D., Musabekov K. Possibility of water purification from Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ by

- using vermiculite //Journal of Chemical Technology & Metallurgy. - 2019. - Vol. 54, № 3.
238. Akhtar N., Iqbal M., Zafar S.I., Iqbal J. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III) //Journal of Environmental Sciences. - 2008. - Vol. 20, № 2. - P. 231-239.
239. Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., Elbougarrani O. Decontamination of a solution of chromium IV by marine algae (*Ulvalactuca*) //International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering. - 2014. - Vol. 1, № 6. - P. 62-67.
240. Mahmoud M.E., Osman M.M., Hafez O.F., Elmelegy E. Removal and preconcentration of lead (II), copper (II), chromium (III) and iron (III) from wastewaters by surface developed alumina adsorbents with immobilized 1-nitroso-2-naphthol //Journal of Hazardous Materials. - 2010. - Vol. 173, № 1-3. - P. 349-357.
241. Momina M., Shahadat M., Ismail S. Regeneration potential of bentonite-based Paintosorp™ for removal of industrial dye //Arabian Journal for Science and Engineering. - 2020. - Vol. 45, - P. 551-561.
242. Azam M., Wabaidur S.M., Khan M.R., Al-Resayes S.I., Islam M.S. Removal of Chromium (III) and Cadmium (II) Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Treated Date Seeds: An Eco-Friendly Method //Molecules. - 2021. - Vol. 26, № 12. - P. 3718.
243. Cheng Q., Li C., Xu L., Li J., Zhai M. Adsorption of Cr (VI) ions using the amphiphilic gels based on 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate modified with 1-bromoalkanes //Chemical engineering journal. - 2011. - Vol. 173, № 1. - P. 42-48.
244. Nakagawa T., Kokubo K., Moriwaki H. Application of fullerene-extracted soot modified with ethylenediamine as a novel adsorbent of hexavalent chromium in water //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2014. - Vol. 2, № 2. - P. 1191-1198.
245. Akram M., Bhatti H.N., Iqbal M., Noreen S., Sadaf S. Biocomposite efficiency for Cr (VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies //Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2017. - Vol. 5, № 1. - P. 400-411.
246. Bhaumik M., Maity A., Srinivasu V.V., Onyango M.S. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers //Chemical Engineering Journal. - 2012. - Vol. 181, - P. 323-333.
247. Jing G., Zhou Z., Song L., Dong M. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin //Desalination. - 2011. - Vol. 279, №. 1-3. - P. 423-427.
248. ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность».