

МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ДОКТОРСКАЯ ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Консорциум: Молдавский Государственный Университет, Институт Развития Информационного
Общества, Государственный Университет им. Богдана Петричейку Хашдеу в Кагуле

На правах рукописи:

УДК 579.66:582.232.2:546.302:579.222.4(043.3)

ЮШИН НИКИТА

**ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИИ
*ARTHROSPIRA PLATENSIS***

167.01. БИОТЕХНОЛОГИЯ, БИОНАНОТЕХНОЛОГИЯ

Автореферат диссертации на соискание степени доктора биологических наук

КИШИНЕВ, 2024

Диссертация была выполнена в Молдавском Государственном Университете, в рамках Докторской школы Естественных Наук, Департамента Биологии и Экологии, а также в Институте Микробиологии и Биотехнологии Технического Университета Молдовы.

Научный руководитель:

ЧЕПОЙ Лилиана Доктор хабилитат биологических наук, конференциар-исследователь, Докторская Школа Естественных Наук Молдавского Государственного Университета

Состав комиссии по публичной защите диссертации:

ВОЛОЩУК Леонид доктор хабилитат биологических наук, профессор, Молдавский Государственный Университет - *председатель*

ЧЕПОЙ Лилиана доктор хабилитат биологических наук, конференциар-исследователь, Докторская Школа Естественных Наук, Молдавский Государственный Университет — *научный руководитель*

КИРИЯК Татьяна доктор биологических наук, конференциар-исследователь Технический Университет Молдовы — *референта*

СТУРЗА Родика доктор хабилитат технических наук, профессор, член корреспондент Академии Наук Молдовы, Технический Университет Молдовы — *референт*

КОРОПЧАНУ Эдуард доктор химических наук, профессор, Государственный Педагогический Университет им. И. Крянгэ — *референт*

Защита состоится **15 октября 2024**, в **15:00** на Заседании Комиссии по Публичной защите диссертации на соискание ученой степени доктора наук в рамках Докторской Школы Естественных Наук, по адресу: Молдавский Государственный Университет (<http://www.usm.md>), ул. М. Когэлничану 65 А, здание 3, аудитория 332, MD-2009, Кишинев, Молдова.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Национальной Библиотеке Республики Молдова, Центральной Библиотеке Государственного Университета Молдовы (MD 2009, мун. Кишинев, ул. Алексея Матеевича, 60), на сайте ANACEC (<http://www.anaces.md>), и на сайте МГУ (<http://www.usm.md>).

Автореферат был разослан " ____ " _____ 2024

**Председатель Комиссии по Публичной
Защите**

доктор хабилитат биологических наук,
профессор

ВОЛОЩУК Леонид

Научный руководитель

доктор хабилитат биологических наук,
конференциар-исследователь

ЧЕПОЙ Лилиана

Автор:

ЮШИН Никита

СОДЕРЖАНИЕ

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	4
1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ РЗЭ	7
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	7
3. БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ <i>A. PLATENSIS</i>	7
3.1. Характеристика биосорбента	8
3.2. Влияние различных параметров на биосорбцию РЗЭ биомассой <i>A. platensis</i>	9
3.2. Описание экспериментальных данных при помощи кинетических, равновесных и термодинамических моделей	12
4. БИОАККУМУЛЯЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ <i>A. PLATENSIS</i>	14
4.1. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ биомассой <i>A. platensis</i>	14
4.2. Влияние концентрации РЗЭ на продуктивность биомассы <i>A. platensis</i>	15
4.3. Влиянием РЗЭ на изменение содержания белков и углеводов в биомассе <i>A. platensis</i>	16
4.4. Содержание липидов и МДА в биомассе <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ.....	17
4.5. Содержание пигментов в биомассе <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ	18
4.6. Антиоксидантная активность экстрактов биомассы <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ.....	20
5. ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИИ <i>A. PLATENSIS</i>	21
5.1. Технология удаления РЗЭ с использованием сухой биомассы <i>A. platensis</i>	21
5.2. Технология извлечения РЗЭ путем биоаккумуляции <i>A. platensis</i>	22
5.3. Применение разработанных технологий к другим РЗЭ — Dy и Tb	23
ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	25
БИБЛИОГРАФИЯ	27
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	29
АННОТАЦИЯ.....	31
ADNOTARE	32
ANNOTATION.....	33

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность и важность исследуемой темы:

Редкоземельные элементы (РЗЭ) приобретают все большее значение для экономики ввиду их уникальных химических и физических свойств. Однако, не смотря на их широкое использование в промышленности, добыча и обогащение РЗЭ сложный и дорогостоящий процесс, ввиду низкого содержания металлов в руде и трудностей, возникающих при отделении примесей. Кроме того, в процессе извлечения возникает опасность загрязнения окружающей среды. Токсическое воздействие РЗЭ на почву, водные организмы, и на здоровье человека подробно описано в ряде публикаций [1–3].

В настоящее время для извлечения и концентрирования РЗЭ используются различные физико-химические методы, включая: осаждение, экстракцию растворителем, ионный обмен, твердофазную экстракцию и т.д. [4, 5]. Однако традиционные методы имеют целый ряд недостатков, среди которых стоит отметить высокое потребление реагентов и энергии, низкую селективность, высокие эксплуатационные расходы. В связи с этим существует потребность в разработке экономически эффективных и экологически безопасных способов извлечения РЗЭ из обедненных руд и отходов производства.

В последние годы внимание исследователей сосредоточено на применении биологических методов для извлечения металлов. Среди них стоит отметить биосорбцию и биоаккумуляцию. Биосорбция является экономически эффективной, быстрой, обратимой, и экологически чистой технологией извлечения РЗЭ [6]. Биосорбция обладает рядом преимуществ: низкие эксплуатационные расходы, высокая эффективность удаления ионов металлов, в том числе из стоков с низкими концентрациями элементов, возможность регенерации сорбентов. Процесс биосорбции более привлекателен для промышленного применения ввиду использования неживой биомассы. В качестве биосорбентов используют грибы, бактерии, дрожжи, водоросли и т.д.

Биоаккумуляция — более сложный и дорогостоящий процесс, который может быть применен для биоремедиации больших загрязненных территорий, а также для описания механизма действия ионов металлов на живые организмы [7]. Биоаккумуляция, сочетает в себе как биосорбцию, так и внутриклеточное поглощение. Процесс зависит от вида микроорганизмов, а также от уровня их адаптации и токсичности металлов [8]. В случае применения биоаккумуляции в промышленных целях необходимо обеспечить условия для роста микроорганизмов, что приводит к удорожанию процесса. Также важен подбор микроорганизмов, устойчивых к высоким концентрациям поллютантов [9].

Цианобактерии являются полиэкстремофильными организмами, способными справляться с высокой щелочностью, температурой, концентрацией солей и наличием различных загрязнителей в питательной среде. Среди цианобактерий *Arthrospira platensis* (*A. platensis*, *Spirulina platensis*, спирулина) привлекает внимания благодаря уникальному химическому составу, а также ввиду высокой способности к накоплению металлов [10].

В ранее проведенных исследованиях была доказана эффективность извлечения тяжелых металлов и редкоземельных элементов из растворов и сточных вод спирулиной. Из редкоземельных элементов, наиболее изученными являются La и Ce, в то время как лишь небольшое число исследований, посвящено извлечению Nd, Yb, Sm, Dy, Tb [11–18]. Определенное число редкоземельных элементов остается малоизученным с точки зрения их извлечения их стоков, что побудило нас выбрать не используемые ранее в исследованиях РЗЭ, в том числе применительно к цианобактерии *Arthrospira platensis*. Такими элементами являются иттрий (Y), празеодим (Pr), европий (Eu), гадолиний (Gd) и эрбий (Er). Данные РЗЭ широко используются в различных областях промышленности, в частности для производства люминофоров, магнитов, лазеров, сплавов металлов, стекла и керамики, а также являются важными компонентами замедлителей потока нейтронов и т.д. В то же время существует подтвержденная опасность, которую соединения данных металлов представляют для живых организмов, следовательно их извлечение из стоков является исключительно важной задачей [19, 20].

Цель работы: Разработка эффективных технологий извлечения Y, Pr, Eu Gd, Er из сточных вод, используя в качестве биосорбента и биоаккумулятора цианобактерию *Arthrospira platensis*.

Основные задачи работы:

- Определить оптимальные параметры сорбции Y, Pr, Eu Gd, Er биомассой *A. platensis*;
- Выявить особенности биоаккумуляции РЗЭ биомассой *Arthrospira platensis*;
- Оценить изменения биохимических параметров биомассы спирулины в процессе биоаккумуляции РЗЭ;
- Разработать технологические схемы биосорбции и биоаккумуляции РЗЭ из растворов.

Гипотеза исследования:

Так как цианобактерия спирулина, обладает высоким биоремедиационным потенциалом по отношению к ионам тяжелых металлов, предполагается, что *Arthrospira platensis* CNMN-СВ-02 является эффективным биосорбентом и биоаккумулятором редкоземельных элементов (Y, Pr, Eu Gd, Er) из растворов и может быть применена в составе технологии по удалению данных и других РЗЭ из различных сред.

Синтез методологии исследования и обоснование выбранных методов исследования: Набор методов, применяемых в исследовании, используется в современной биотехнологии и включает ряд методических приемов и аналитических процедур, оптимизированных для применения в отношении объекта исследования.

Для определения элементного состава биомассы был использован метод нейтронного активационного анализа (НАА) на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ), позволяющий определить одновременно до 45 элементов. Морфологию поверхности цианобактерии определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D FEG (FEI, Hillsboro, OR, USA), обладающим разрешением до 1,5 нм при работе в режиме низкого вакуума. Функциональные группы на поверхности цианобактерии определяли с помощью инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha Platinum-ATR (Bruker Optics, Ettingen, Germany).

Концентрации РЗЭ, в полученных в ходе экспериментов растворах, определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Jena, Germany). Данный метод обладает низким пределом обнаружения и высокой скоростью определения элементного состава.

Определение количества биомассы проводили на спектрофотометре T60 Visible Spectrophotometer (PG Instruments Limited, United Kingdom), путем измерения оптической плотности суспензии спирулины и количественном расчете по калибровочной кривой. Для определения биохимического состава биомассы спирулины (белок, углеводы, липиды, водо- и спирторастворимые пигменты, конечные продукты распада липидов, антиоксидантная активность биомассы) были применены биохимические методы, адаптированные для работы с *Arthrospira platensis* [21].

Для описания кинетики, равновесия и термодинамики сорбции, использовали классические модели, применяемые в физической химии. Для установления достоверности полученных данных применяли инструменты статистического анализа.

Научная новизна и оригинальность исследования: впервые цианобактерия *Arthrospira platensis* была применена для очистки сточных вод, содержащих редкоземельные элементы (иттрий, празеодим, европий, гадолиний, эрбий). Были определены параметры сорбции, позволяющие достичь максимальной эффективности извлечения редкоземельных элементов. Получены уникальные данные по влиянию изучаемых редкоземельных элементов на биохимический состав *Arthrospira platensis* в результате аккумуляции редкоземельных элементов.

1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ РЗЭ

Глава 1 «Особенности получения, использования и переработки РЗЭ» посвящена анализу состояния знаний в области исследования и включает в себя данные о использовании РЗЭ, формах нахождения и запасах, способах их получения и переработки. Также представлена информация о токсичности этих элементов. Обзор литературы по теме диссертации обеспечил важную теоретическую поддержку проведенным исследованиям и позволил выявить пробелы в современных знаниях, правильно выбрать элементы для исследования и сформулировать цель и задачи работы.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной главе представлены объект исследования, материалы и методы, использованные при выполнении работы. Работа проводилась в Секторе нейтронного активационного анализа Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований, и лаборатории Фикобиотехнологии Института микробиологии и биотехнологии Технического Университета Молдовы. В качестве объекта исследования был выбран штамм цианобактерии *Arthrospira platensis* CNMN-SB-02. Для культивирования цианобактерии использовали питательную среду SP-1.

Описаны методы, используемые для оценки количества и качества биомассы *Arthrospira platensis*. Представлен метод определения элементного состава экспериментальных растворов, а также процедуры определения содержания биомассы спирулины и биохимического состава биомассы.

Приведены формулы для расчета эффективности биосорбции, определения количества вещества, извлеченного из раствора, а также формулы для описания равновесия, кинетики и термодинамики процесса сорбции.

3. БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ *A. PLATENSIS*

В данной главе представлены результаты применения цианобактерии *A. platensis* в качестве биосорбента для извлечения Y, Pr, Eu, Gd и Er из модельных систем. Были исследованы параметры, влияющие на эффективность биосорбции, такие как начальный pH, концентрация металлов и температура раствора, а также время контакта. Для понимания природы биосорбции были рассчитаны равновесные, кинетические и термодинамические модели. На рисунке 3.1 представлена схема проведения

экспериментов по изучению влияния различных параметров на биосорбцию Y, Pr, Eu, Gd и Er биомассой *A. platensis*.

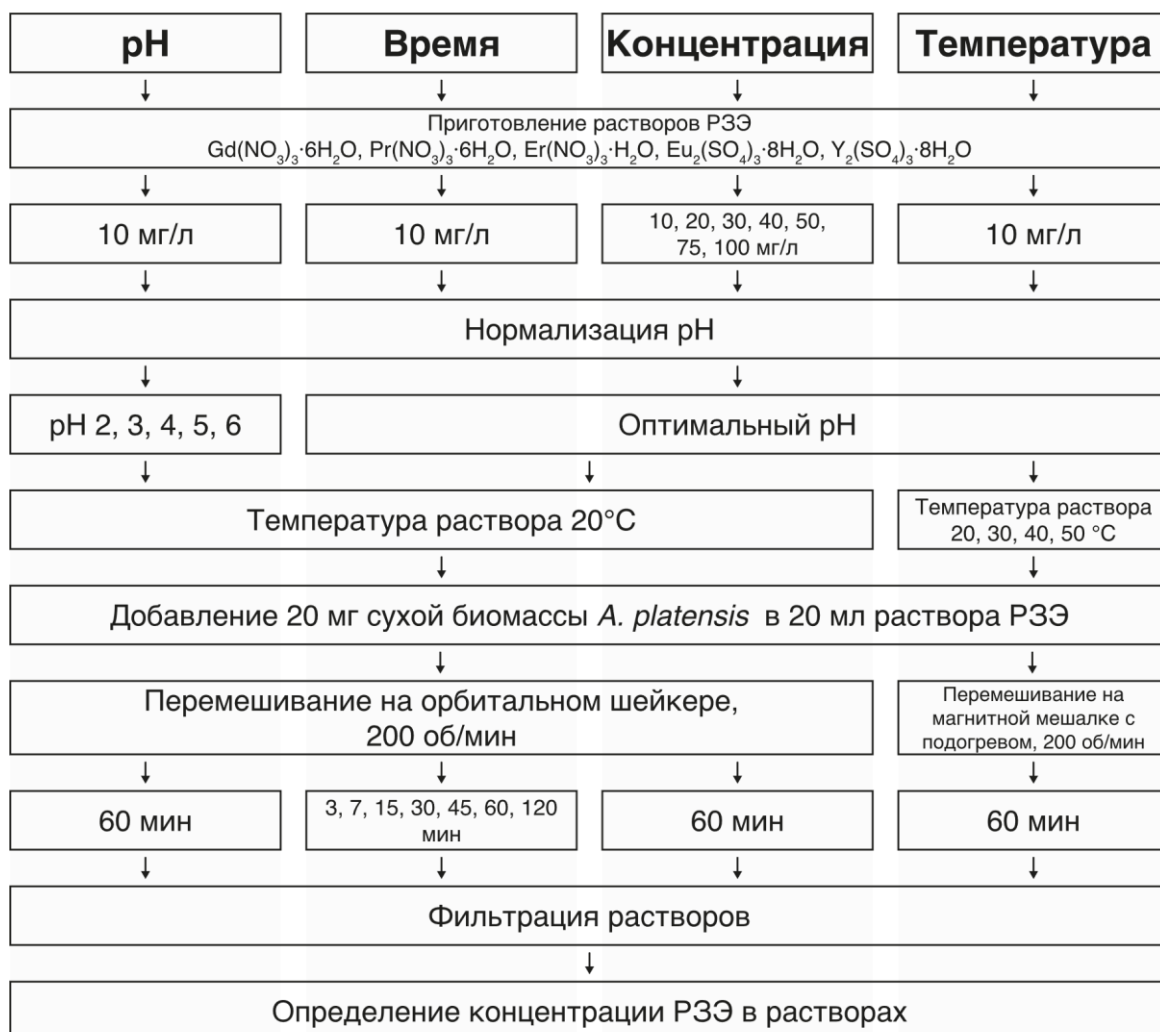


Рисунок 3.1. Схема экспериментов по оценке влияния различных параметров на биосорбцию РЗЭ биомассой *A. platensis*

3.1. Характеристика биосорбента

Цианобактерия *A. platensis*, используемая в качестве биосорбента, была охарактеризована с использованием нескольких аналитических методов. Визуализацию морфологии поверхности биомассы осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Длина нитей цианобактерии составила 20–30 мкм, диаметр — 1,5–2,5 мкм. По большей части нити цианобактерии были целы, что свидетельствует о минимальном повреждении биомассы в процессе сушки и гомогенизации. Однако фрагментарные включения также наблюдаются в незначительном количестве. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье позволила идентифицировать функциональные группы на поверхности *A. platensis*, которые могут

участвовать в связывании ионов металлов. К ним относятся $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{O}$, $-\text{C}-\text{C}$, $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{P}-\text{O}$, $-\text{S}-\text{O}$ и $-\text{CH}$ группы.

С помощью нейтронно-активационного анализа (НАА) было измерено содержание 22 элементов в биомассе *A. platensis*, включая макроэлементы Na, K, Ca, Mg, и Cl, микроэлементы Fe, Zn, Se, Br, Cr, Ni и I, играющие важную роль в обмене веществ и жизнедеятельности живых организмов, а также других элементы, таких как Al, Sc, As, Rb, Sb, Ba, Cs и U, не имеющих известной биологической функции. Основным источником этих элементов в биомассе можно считать соли, используемые для приготовления питательной среды. Следует отметить, что содержание редкоземельных элементов в биомассе *A. platensis* было ниже предела обнаружения метода НАА [22].

3.2. Влияние различных параметров на биосорбцию РЗЭ биомассой *A. platensis*

Было изучено влияние pH, времени контакта, начальной концентрации и температура раствора на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*. Среди факторов, влияющих на биосорбцию, кислотность (pH) является одним из наиболее важных. Были проведены эксперименты в диапазоне pH 2,0–6,0 для определения оптимального pH, при котором достигается максимальное извлечение РЗЭ из стоков (рис. 3.2).

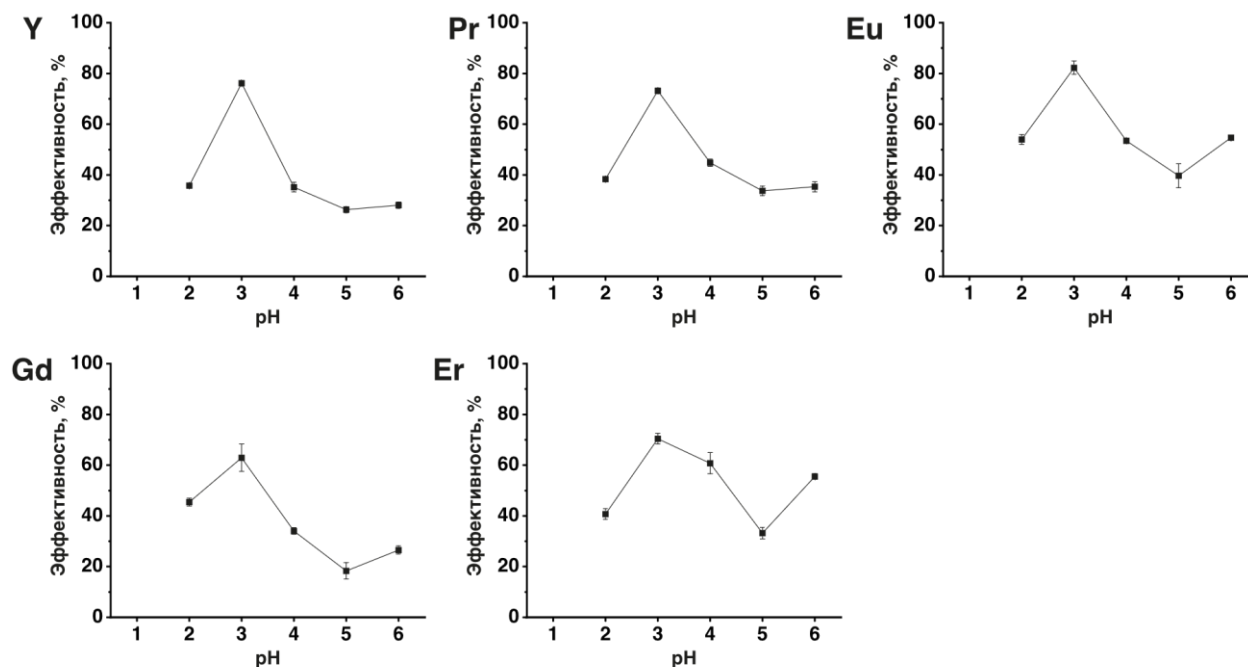


Рисунок 3.2. Влияние pH на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. Platensis*

В экспериментах по биосорбции ионов РЗЭ, при повышении pH от 2,0 до 3,0, эффективность биосорбции всех металлов возрастала и достигала максимума, а при

дальнейшем увеличении pH отмечено снижение сорбции. Максимальное извлечение составило 76% для Y, 73% для Pr, 82% для Eu, 62% для Gd и 70% для Er [22–26]. Так как, максимальная эффективность извлечения РЗЭ из растворов сухой биомассой спирулины была достигнута при pH 3,0, дальнейшие исследования биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis* проводили при данном значении pH.

Время контакта биомассы с раствором РЗЭ оказывает большое влияние на процесс биосорбции. Временные эксперименты проводили в диапазоне от 3 до 120 мин. Экспериментальные данные представлены на рисунке 3.3.

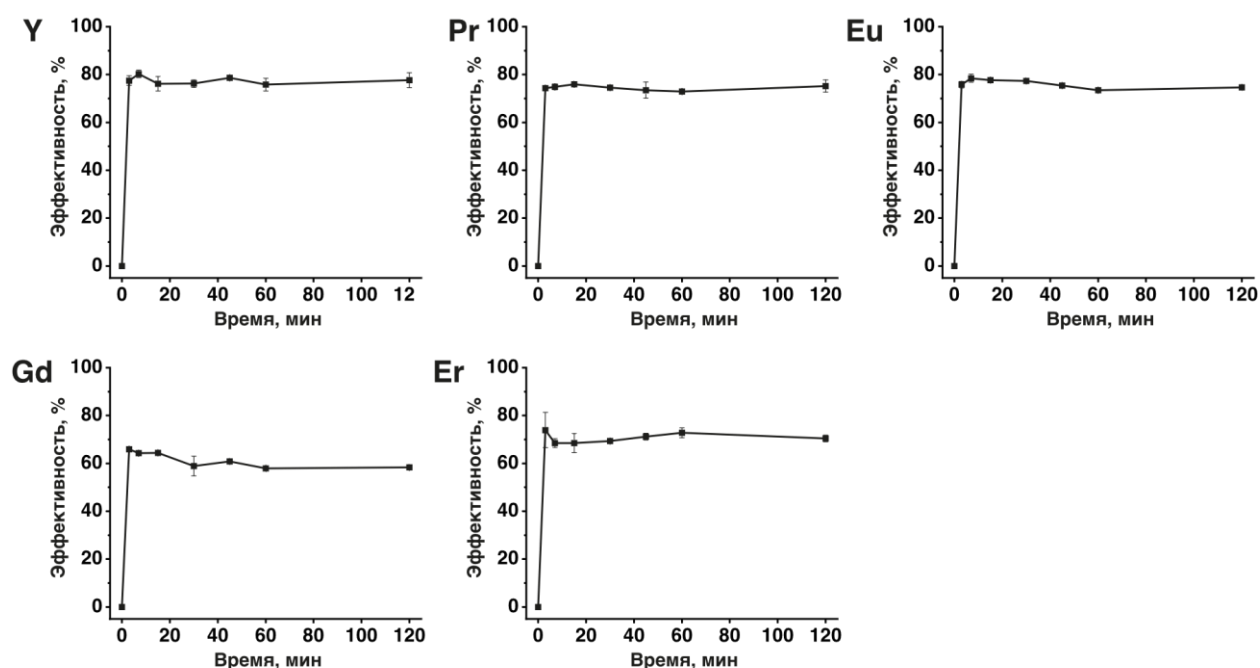


Рисунок 3.3. Влияние времени контакта биомассы с раствором РЗЭ на эффективность биосорбции цианобактерией *A. platensis*

Процесс биосорбции был очень быстрым. Максимальное удаление металла достигалось в течение 3–7 минут взаимодействия сорбента с сорбатом, после чего устанавливалось равновесие. Увеличение времени биосорбции до 120 мин не оказало заметного влияния на адсорбционную способность *A. platensis*. Максимальная эффективность удаления ионов Y, Pr и Eu наблюдалась после семи минут взаимодействия и составила 80, 74,8 и 78,4% соответственно [23–25]. В экспериментах с Gd и Er максимальное извлечение я (65,8 и 73,9%) было достигнуто спустя 3 минуты взаимодействия биомассы цианобактерии с раствором [22, 26]. Быструю адсорбцию в первые минуты взаимодействия можно объяснить обилием функциональных групп на поверхности биомассы, а последующее снижение адсорбции обычно связано с насыщением последних и наступлением равновесия.

Эксперименты по влиянию начальной концентрации раствора на биосорбцию проводили в диапазоне концентраций от 10 до 100 мг/л. На рисунке 3.4 показано содержание РЗЭ, сорбированных биомассой цианобактерии *A. platensis* при различных начальных концентрациях металлов в растворах.

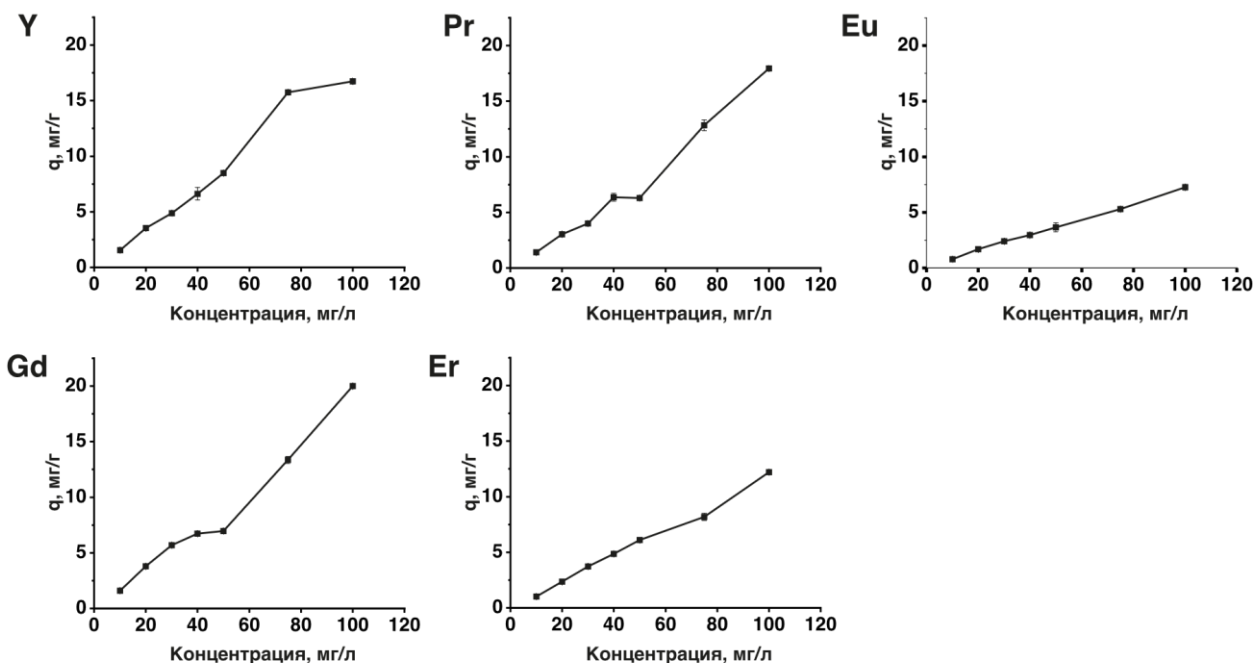


Рисунок 3.4. Влияние концентрации элементов в растворе на биосорбцию РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

Сорбция Y биомассой *A. platensis* была прямо пропорциональна его исходной концентрации в растворе; адсорбционная емкость 1,6 мг/г, определенная при концентрации Y 10 мг/л, увеличивалась до 16,7 мг/г при концентрации 100 мг/л [23]. Наибольшая адсорбционная емкость спирулины по отношению к Pr (17,0 мг/г) была достигнута при концентрации 100 мг/л [24]. Биосорбционная емкость *A. platensis* увеличивалась с увеличением концентрации Eu в растворе с 0,8 до 7,25 мг/г [25]. Увеличение концентрации Gd в растворе с 10 до 100 мг/л привело к увеличению сорбционной емкости биомассы с 1,6 до 20 мг/г [26]. Увеличение исходной концентрации ионов Er привело к увеличению сорбционной емкости биомассы с 1,0 до 12,1 мг/г [22].

В настоящем исследовании эксперименты по влиянию температуры на сорбцию проводили в диапазоне температур 20–50°C (рис. 3.5).

Максимальная эффективность биосорбции была достигнута при 20°C и составила 79,4% для Y, 70,5% для Pr, 77,5% для Eu, 60% для Gd и 68,2% для Er [23–25]. Снижение адсорбционной емкости *A. platensis* по отношению ко всем ионам РЗЭ с увеличением температуры указывает на экзотермический характер процесса.

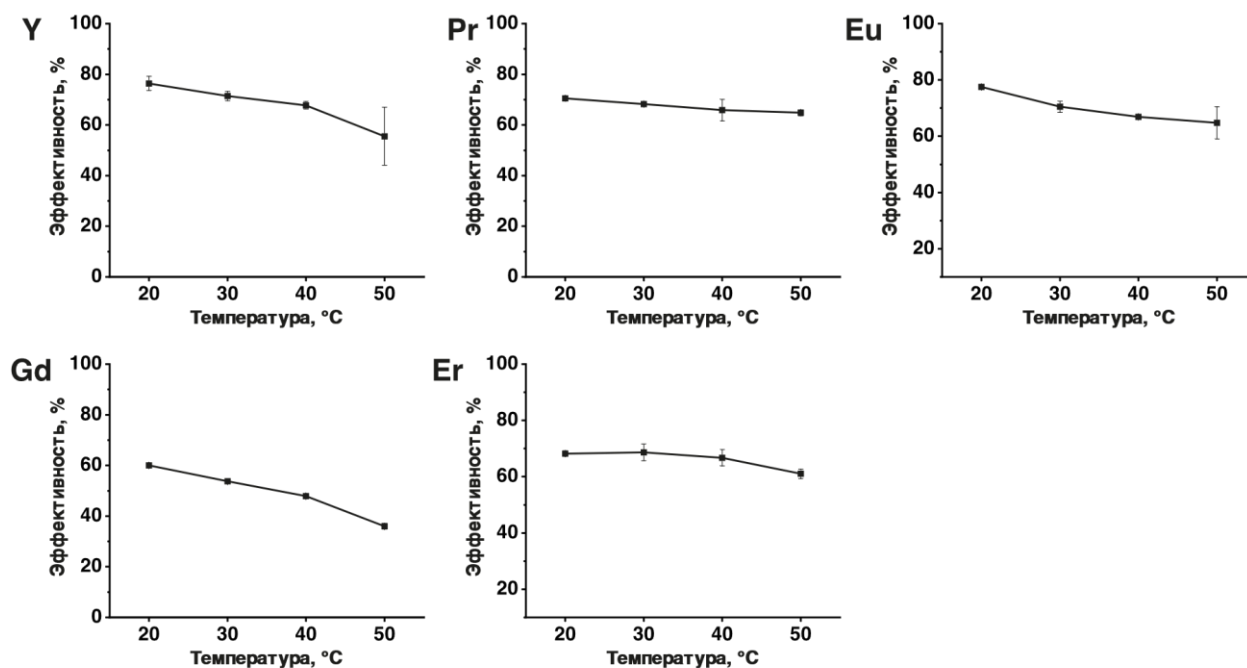


Рисунок 3.5. Влияние температуры на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

3.2. Описание экспериментальных данных при помощи кинетических, равновесных и термодинамических моделей

Для описания экспериментальных данных и установления характера биосорбции были применены кинетические, равновесные и термодинамические модели. Модели кинетики адсорбции коррелируют со скоростью поглощения растворенных веществ, поэтому эти модели важны при разработке методов очистки воды, в том числе от РЗЭ. Были использованы модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модель Еловича. Параметры применяемых моделей, полученные при описании экспериментальных данных приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой спирулины

Элемент	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка			Модель Еловича		
	q_e , мг/г	k_1 , 1/мин	R^2	q_e , мг/г	k_2 , г/мг·мин	R^2	α , г/мг·мин	β , г/мг	R^2
Y	1,53	1,79	0,99	1,53	-2,54	0,99	$1,15 \cdot 10^{43}$	69,4	0,99
Pr	1,43	2,13	0,99	1,43	26,5	0,99	$3,96 \cdot 10^{43}$	75,2	0,99
Eu	0,99	1,79	0,99	0,99	$2,83 \cdot 10^{44}$	0,99	$1,07 \cdot 10^{44}$	108	0,99
Gd	1,24	19,8	0,98	1,24	-0,6	0,97	$2,98 \cdot 10^{43}$	86,29	0,97
Er	2,5	0,67	0,99	2,5	1,18	0,98	$1,19 \cdot 10^{43}$	90,9	0,99

Экспериментальные данные, полученные для всех пяти РЗЭ, лучше описываются кинетической моделью псевдо-первого порядка, которая предполагает, что скорость

адсорбции на функциональных группах пропорциональна количеству свободных функциональных групп сорбента [21-25].

Для изучения равновесия биосорбции были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные константы изотерм приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Изотермы биосорбции РЗЭ биомассой *A. platensis*

Элемент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	q_m , мг/г	b , л/мг	R^2	K_F	n	R^2
Y	719	0,0002	0,97	0,17	0,99	0,97
Pr	99	0,0019	0,95	0,06	1,2	0,99
Eu	89	0,0009	0,99	0,09	1,06	0,99
Gd	101	0,0081	0,97	0,09	0,84	0,98
Er	30	0,006	0,96	0,1	0,87	0,98

Модель Фрейндлиха хорошо отражают данные по биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*, так как коэффициенты детерминации превышают 0,97. Применимость модели Фрейндлиха предполагает, что адсорбция происходит на гетерогенных поверхностях как многослойная адсорбция [21-25]. В случае Pr и Eu значения коэффициента n было больше 1,0, что указывает на то, что хемосорбция может быть основным механизмом биосорбции этих металлов [27]. Максимальная адсорбционная емкость Y , рассчитанная по модели Ленгмюра, составила 719,8 мг/г, что значительно превышает значения, полученные для других металлов (таблица 3.2).

Для оценки осуществимости процесса и подтверждения характера процесса адсорбции были рассчитаны термодинамические константы, а именно изменение свободной энергии (ΔG°), изменение энтальпии (ΔH°) и изменение энтропии (ΔS°).

Отрицательные значения ΔG° полученные для всех РЗЭ указывают на спонтанность процесса биосорбции и ее самопроизвольный характер, а также свидетельствуют о том, что адсорбция является физическим процессом [28]. Отрицательное значение ΔH° свидетельствует об экзотермическом типе сорбции. Поскольку ΔH° были меньше 25 кДж/моль, сорбцию можно считать физической [29]. Отрицательные значения ΔS° , наблюдающиеся для Y, Eu и Gd, свидетельствуют о уменьшении хаотичности на границе твердое тело/раствор, а положительное значение ΔS° , применительно к Pr и Er указывает на хаотичность на границе твердого тела и раствора [22–26].

4. БИОАККУМУЛЯЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ

A. PLATENSIS

Эксперименты по биоаккумуляции проводили при концентрациях РЗЭ в питательной среде 10, 20 и 30 мг/л. На рисунке 4.1 представлена схема эксперимента по биоаккумуляции Y, Pr, Eu, Gd, Er биомассой *A. platensis*.

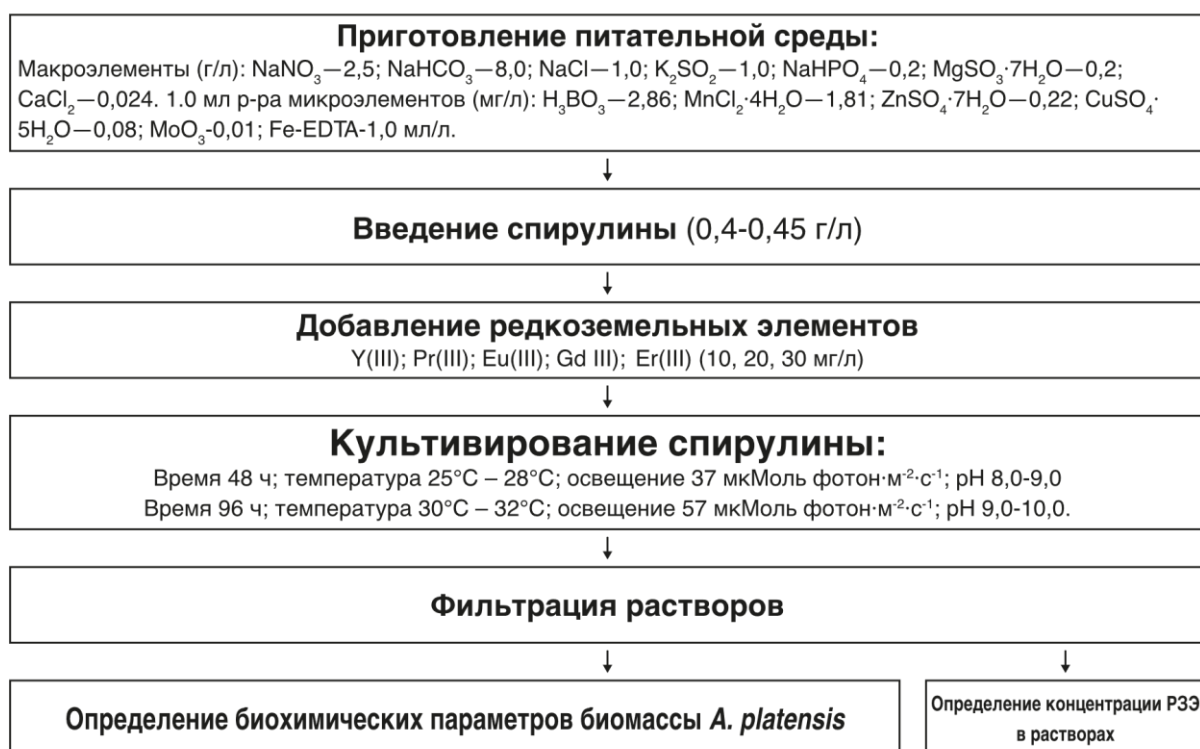


Рисунок 4.1. Схема экспериментов по биоаккумуляции и оценке влияния РЗЭ на биохимический состав биомассы *A. platensis*

4.1. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ биомассой *A. platensis*

В экспериментах по биоаккумуляции оценивали влияние РЗЭ на эффективность их накопления спирулиной. Полученные результаты представлены на рисунке 4.2.

При воздействии ионов Y на *A. platensis* наименьшая эффективность удаления 29% наблюдалась при концентрации Y 10 мг/л. При более высоких концентрациях эффективность удаления Y была примерно на уровне 60–70%. В то же время, независимо от применяемой концентрации эффективность накопления Pr биомассой превышала 99% [24]. Эффективность удаления Eu составляла 98–99% при всех исследованных концентрациях [25]. Цианобактерия *A. platensis* аккумулировала 96–98% ионов Gd [26]. Добавление Er привело к накоплению 45–78% ионов из раствора [22].

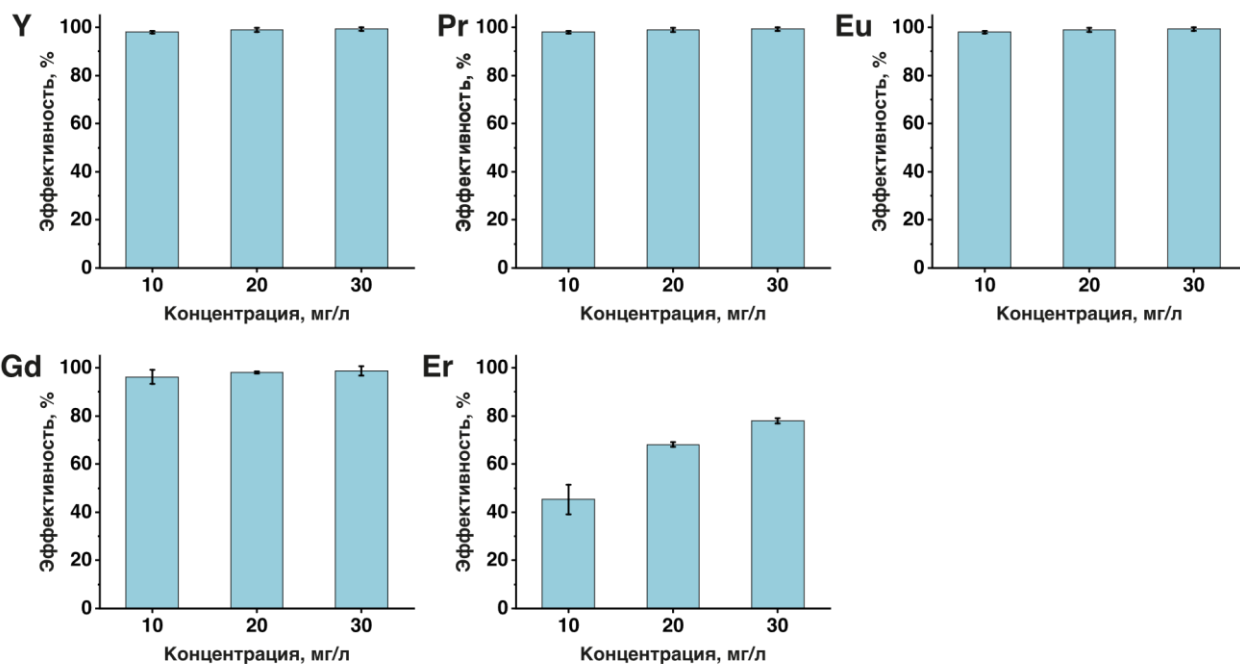


Рисунок 4.2. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ цианобактерией *A. platensis* в зависимости от концентрации элемента

4.2. Влияние концентрации РЗЭ на продуктивность биомассы *A. platensis*

Накопление биомассы цианобактерии *A. platensis* в цикле культивирования в закрытой системе отслеживали как в стандартных условиях (контроль), так и при применении РЗЭ в концентрациях 10–30 мг/л. Результаты представлены на рисунке 4.3.

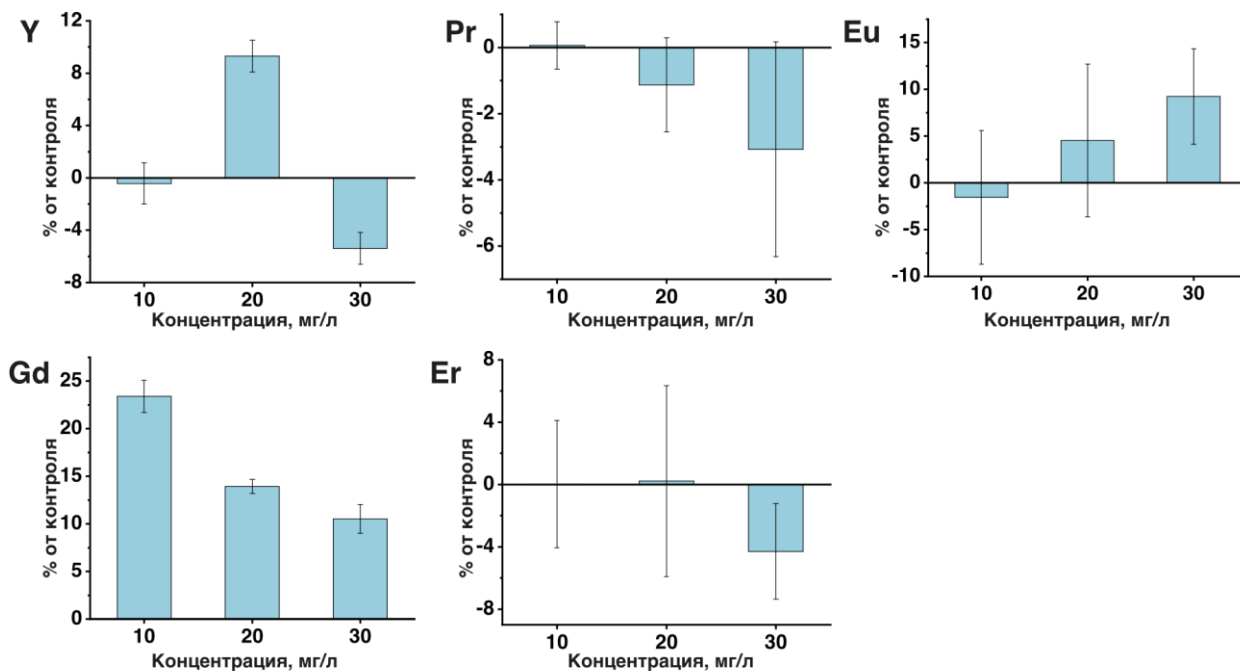


Рисунок 4.3. Влияние концентрации начального раствора на количество биомассы *A. platensis*

При концентрации Y 10 мг/л разницы между продуктивностью биомассы в контрольных и экспериментальных образцах не наблюдалось. Концентрация 20 мг/л вызывала увеличение количества биомассы на 9,3 %, а 30 мг/л — снижение на 4,6 % по сравнению с контролем [23].

Концентрации Pr 10 и 20 мг/л не влияли на количество биомассы, накапливаемой в культуре *A. platensis* [24]. При концентрации металла 30 мг/л наблюдалось незначительное снижение этого показателя. В случае с Eu количество накопленной биомассы в контрольных и опытных образцах было очень близким [25]. Gd не ингибировал накопление биомассы *A. platensis*, а, наоборот, даже усиливал ее рост. Так, при концентрации 10 мг/л количество биомассы *A. platensis* было на 23,4% больше по сравнению с контролем и далее уменьшалось, но все же оставалось значительно выше по сравнению с контролем. [26]. Применяемые концентрации Er не влияли на накопление биомассы *A. platensis* [22]. Количество биомассы находилось в пределах характерной для *A. platensis* физиологической нормы во всех вариантах эксперимента.

4.3. Влиянием РЗЭ на изменение содержания белков и углеводов в биомассе *A. platensis*

Биохимический состав биомассы *A. platensis* подвергался изменениям под влиянием ионов РЗЭ. Было изучено влияние РЗЭ на содержание белков и углеводов в биомассе спирулины. Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.4.

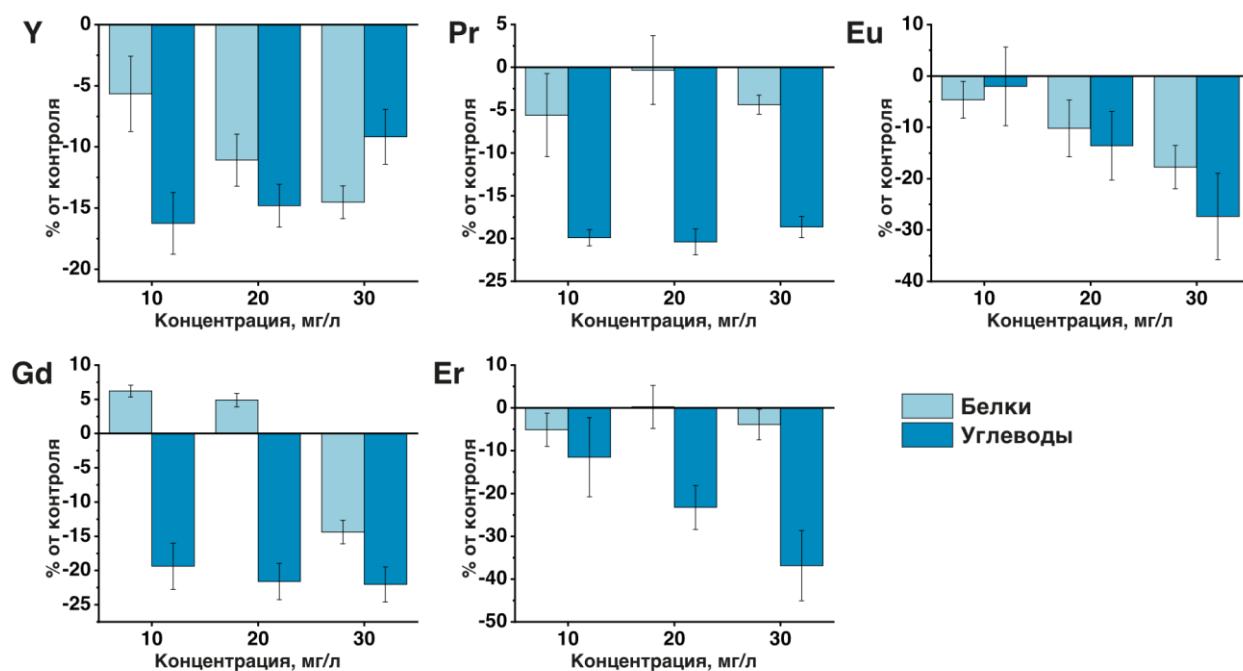


Рисунок 4.4. Влияние концентрации РЗЭ в начальном растворе на содержание белков и углеводов в биомассе *A. platensis*

В эксперименте с Y содержание белков в контрольной биомассе составило 63,65 % от сухой биомассы, а в экспериментальных вариантах 54,4–60,05 %, что соответствует снижению на 5,7–14,5 % по сравнению с контролем [23]. Присутствие Pr в питательной среде не влияло на содержание белка в биомассе *A. platensis*, которое варьировало от 58,95 до 61,65% от сухой биомассы [24]. Токсический эффект Eu был прямо пропорционален увеличению его концентрации в среде и при 30 мг/л достигал значений, близких к критическому уровню для *A. platensis*. Так, при концентрации Eu 30 мг/л содержание белка в биомассе составило 50,7 % биомассы, что на 17,7 % меньше, чем в контроле [25]. В случае с ионами Gd наблюдалось незначительное увеличение содержания белка — с 66,1 % от сухой биомассы в контрольном образце до 70,2 и 69,3 % соответственно при концентрациях 10 и 20 мг/л. Однако при концентрации Gd 30 мг/л количество белка составило 56,6% от сухой биомассы [26]. Применение различных концентраций ионов Er привело к незначительному изменению содержания белков в биомассе *A. platensis* — 58,5–61,8 %, в то время как в контроле значение составило 61,65 % от сухой биомассы [22].

Содержание углеводов в биомассе *A. platensis* при воздействии Y варьировало от 13,18 до 11,03% и снижалось на 17–16,25 % по сравнению с контролем [23]. При применяемых концентрациях Pr наблюдалось снижение углеводов на 18,7–20,4% по сравнению с контролем без существенных различий [24]. При концентрациях Eu 10 и 20 мг/л содержание углеводов в биомассе *A. platensis* существенно не отличалось от контрольного значения, а при 30 мг/л снижалось на 27,4% [25]. Количества углеводов в биомассе *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением Gd во всех вариантах опыта снижалось по сравнению с контролем — на 19,4–22,0%. [26]. Концентрации Er 10 и 20 мг/л не повлияли на количество углеводов в биомассе *A. platensis*, а при концентрации 30 мг/л этот показатель снизился на 36,7% по сравнению с контролем [22].

4.4. Содержание липидов и МДА в биомассе *A. platensis* под влиянием РЗЭ

A. platensis представляет собой организм с низким содержанием липидов, которые в основном находятся в мембранах и обеспечивают функционирование клетки в целом. В экспериментах с добавлением в питательную среду Y и Gd в концентрациях 10 и 20 мг/л содержание липидов было на уровне контроля, а в концентрации 30 мг/л — увеличивали содержание липидов на 30,7 и 12,9%, соответственно (рис. 4.5) [23, 26]. Количество липидов в биомассе, выращенной на среде, содержащей Pr, Eu и Er было значительно ниже, чем в контрольной пробе. Внесение Pr привело к снижению концентрации липидов

на 7,5–22,7% по сравнению с контролем [24]. Под воздействием Eu снижение составило 24,2–36,9% [25]. В экспериментах с Eg наблюдались признаки токсичности для культуры *A. platensis*. Содержание липидов в контрольной биомассе составило 4,4 % от сухой биомассы, тогда как в экспериментальных вариантах — до 1,5% [22]. В экспериментах с Y количество малондиальдегида (МДА) в контрольной биомассе составляло 9,35 нмоль/г сухой биомассы, а в экспериментальных образцах содержание этого маркера окислительного стресса было выше в 1,78–2,38 раза. При этом была получена четкая зависимость типа «доза-эффект», что доказывало токсическое действие Y по отношению к *A. platensis* [23]. Количество МДА увеличивалось под влиянием Pr на 38,2–89,8% по сравнению с контролем [24], а в случае Eu и Gd на 41–73 % и 58,0–79,0%, соответственно [22]. В экспериментах с Eg количество МДА опытных вариантах было в 1,3–2,0 раза выше контроля, что свидетельствует о состоянии окислительного стресса.

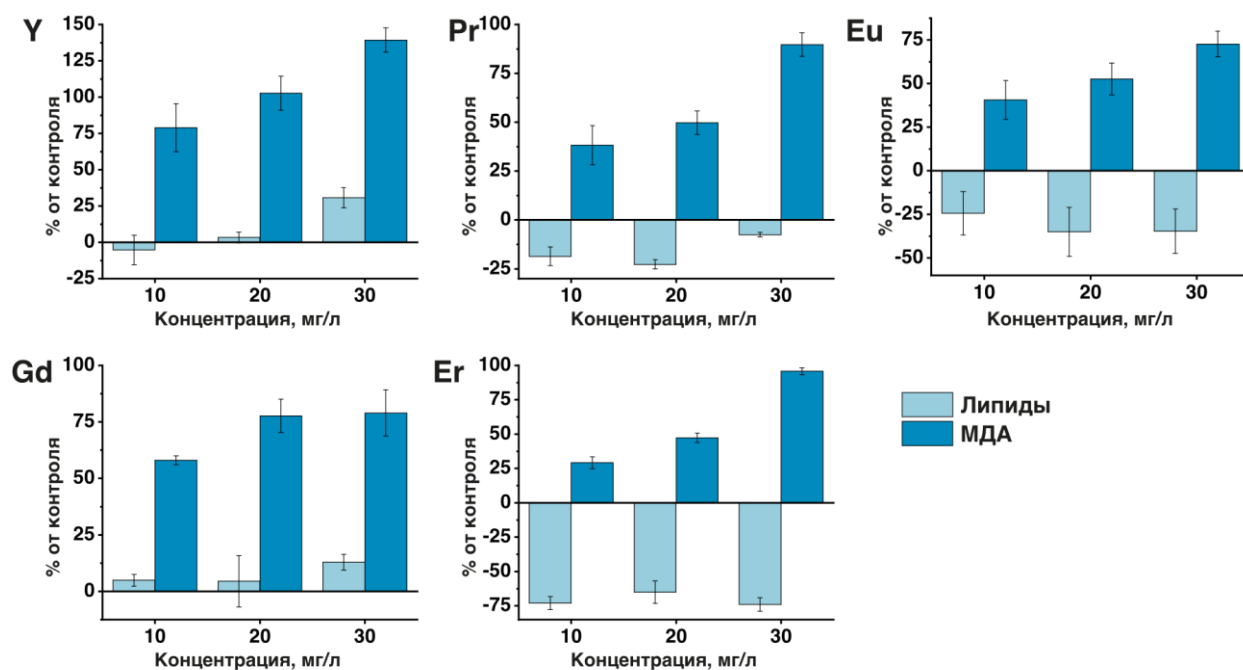


Рисунок 4.5. Влияние концентрации РЗЭ в начальном растворе на содержание липидов и МДА в биомассе *A. platensis*

4.5. Содержание пигментов в биомассе *A. platensis* под влиянием РЗЭ

Было оценено влияние разных концентраций РЗЭ на содержание основных фотосинтетических пигментов. Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.6.

При добавлении в питательную среду 10 мг/л Y сумма фикобилипротеинов в биомассе составила 17,93 %, что практически не отличалось от контрольного значения, а при увеличении концентрации снижалась на 18–27% по сравнению с контролем [23]. В экспериментах с Pr содержание общих фикобилипротеинов в контрольной биомассе *A.*

platensis составляло 17,3% от сухой биомассы, а в экспериментальных вариантах значения составили 16,4 – 17,7% [24]. Применяемые концентрации Eu изменяли содержание фикобилипротеинов в биомассе спирулины на 5–10 % по сравнению с контролем [25]. Добавление Gd значительно снижало содержание пигмента (на 11,2–27,9 % по сравнению с контролем) [26], в то время как в экспериментах с Er значимых изменений под влиянием РЗЭ не произошло [22].

В контрольных образцах цианобактерии *A. platensis* содержание α -хлорофилла варьировалось от 1 до 1,25 % от сухой биомассы. При введении в питательную среду Y содержание хлорофилла α в экспериментальных образцах варьировало от 1,05 до 1,28% от сухой биомассы [23]. Количество хлорофилла α в биомассе *A. platensis* увеличилось на 13,2% по сравнению с контролем при концентрации Pr 10 мг/л, в то время как при других концентрациях значение этого показателя существенно не менялось [24]. Добавление Eu привело к увеличению концентрации хлорофилла α на 2,5–13.4% [25]. В присутствии Gd количество хлорофилла α не менялось [26]. Под влиянием Er наблюдался рост содержания пигмента от 2 до 10% по сравнению с контролем [22].

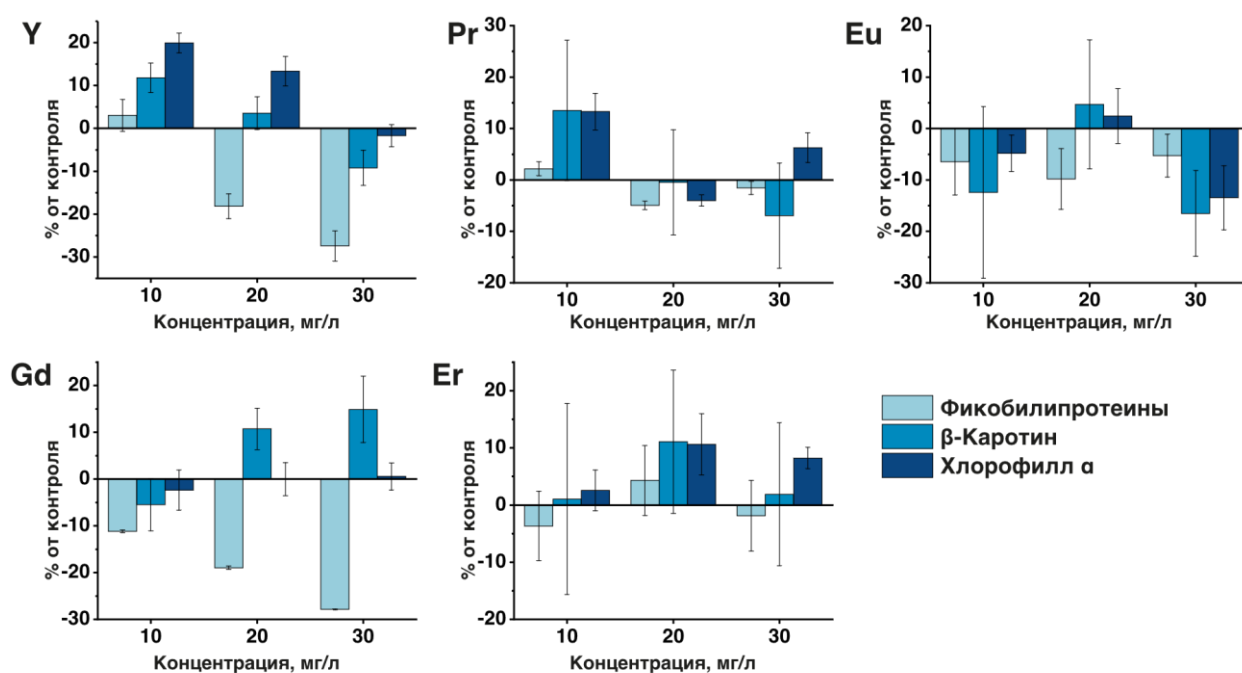


Рисунок 4.6. Влияние концентраций РЗЭ на содержание пигментов в биомассе *A. platensis*

Внесение ионов Y, в концентрациях 10 и 20 мг/л, в питательную среду *A. platensis* привело к росту количества β -каротина на 11,2 и 3,5% процента соответственно, а концентрация 30 мг/л снизила его содержание на 9,2 % по сравнению с контролем [23]. В экспериментах с Pr содержание β -каротина существенно не изменялось [24]. Уменьшение

количество β -каротина наблюдалось при концентрации Eu 30 мг/л и составило 16,4 % от контрольного значения [25]. В опытах с Gd количество β -каротина в контроле составляло 0,25 % от сухой биомассы, а при внесении металла варьировало от 0,24 до 0,29 % [26]. В случае с Er содержание пигмента в опытных образцах было близко к контрольным значениям (0,24–0,27% от биомассы), что является характерными физиологическими значениями для *A. platensis*.

Результаты, полученные для фотосинтетических пигментов в биомассе *A. platensis*, показывают, что их содержание в клетках спирулины оставалось на уровне, характерном для нормального физиологического состояния культуры.

4.6. Антиоксидантная активность экстрактов биомассы *A. platensis* под влиянием РЗЭ

Была измерена активность спиртового и водного экстрактов, в отношении катион-радикала ABTS⁺, полученных из биомассы *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением РЗЭ. На рисунке 4.7 в качестве примера представлены данные эксперимента с внесением РЗЭ в питательную среду.

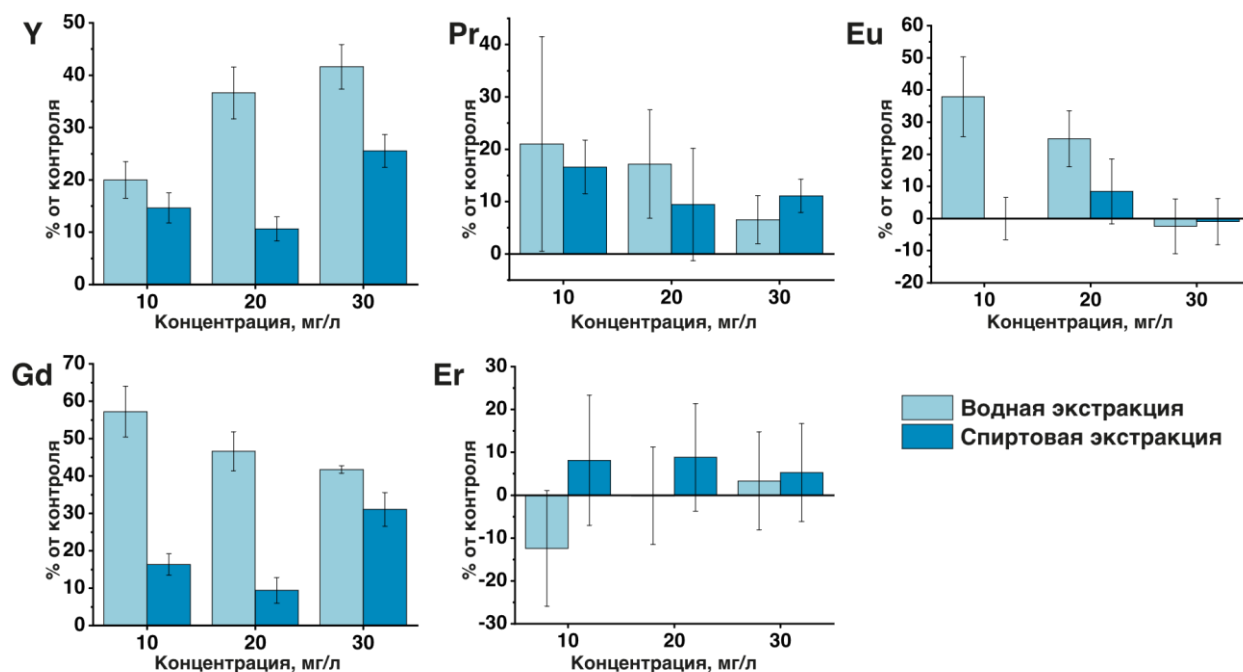


Рисунок 4.7. Влияние концентрации РЗЭ в начальном растворе на антиоксидантную активность экстракта биомассы *A. platensis*

В опытах с Y водный экстракт, полученный из биомассы, выращенной на среде с 10 мг/л Y, был на 19,97 % активнее в отношении катион-радикала ABTS⁺ по сравнению с контролем. При увеличении концентрации металла активность экстракта увеличивалась. Спиртовые экстракты в опытных вариантах были активнее на 10,63–25,53 % по

сравнению с контролем. [23]. В опытах с Pr оба типа экстрактов обладали очень похожей антирадикальной активностью. Водные экстракты Pr превышали контроль на 6,5–32,7% в зависимости от концентрации РЗЭ. Для спиртовых экстрактов также наблюдалось увеличение активности на 11–18,8% по сравнению с контролем [24]. Активность спиртового экстракта была на уровне контроля для всех концентраций Eu. Активность водной вытяжки при концентрациях Eu 10 мг/л была выше контрольного значения на 37,9 % и далее снижалась до уровня контроля [25]. Установлено значительное увеличение активности водной вытяжки под влиянием различных концентраций Gd. Так максимальное увеличение активности водной вытяжки составило 57,2 %, при 10 мг/л, а спиртовой — на 32,1 % при 30 мг/л Gd [26]. Активность спиртового и водного экстрактов биомассы *A. platensis*, выращенной в среде, содержащей Er, была на уровне контроля при всех концентрациях. Насколько нам известно, это первый редкоземельный элемент, который не вызывает изменения ингибирующей способности катион-радикала ABTS⁺. Сохранение антиоксидантной активности на уровне, характерном для контрольной биомассы, свидетельствует о адаптации *A. platensis* к Er [22].

5. ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИИ *A. PLATENSIS*

В соответствии с двумя механизмами, лежащими в основе удаления РЗЭ — биосорбцией и биоаккумуляцией, и исходя из результатов, описанных в главах 3 и 4, исследования были продолжены для разработки технологии удаления РЗЭ путем (1) биосорбции на сухой биомассе спирулины. и (2) биоаккумуляции живой культурой спирулины. Разработанные технологии включают в себя операционные последовательности целостного технологического потока с описанием промежуточных и финальных точек контроля качества и эффективности процессов.

5.1. Технология удаления РЗЭ с использованием сухой биомассы *A. platensis*

Данная технология полностью основана на использовании сухой биомассы спирулины в качестве сорбента. Таким образом, одним из основных этапов технологии является получение сорбента. Сюда входит подготовка питательной среды, подача ее в биореактор, инокуляция спирулины, выращивание спирулины (один цикл выращивания культуры в закрытой системе), сбор, стандартизация и сушка биомассы. После этого сухая биомасса используется для удаления редкоземельных элементов по механизму биосорбции. На рисунке 5.1 представлены этапы внедрения технологии.

Разработанная технология удаления редкоземельных элементов показала высокую эффективность по отношению к четырем изученным элементам (Y, Pr, Gd, Eu) и среднюю эффективность по отношению к Er.

5.2. Технология извлечения РЗЭ путем биоаккумуляции *A. platensis*

Живая культура *A. platensis* обладает способностью накапливать РЗЭ за счет механизмов, основанных на их сходстве с элементами, незаменимыми для культуры цианобактерий. При этом концентрации этих элементов должны быть низкими, чтобы не влиять на жизненные процессы в клетках спирулины. Таким образом, спирулина является биоремедиатором, который можно использовать в процессах последующей очистки сточных вод, где интересующие элементы обнаруживаются в количествах, которые невозможно удалить традиционными методами очистки.

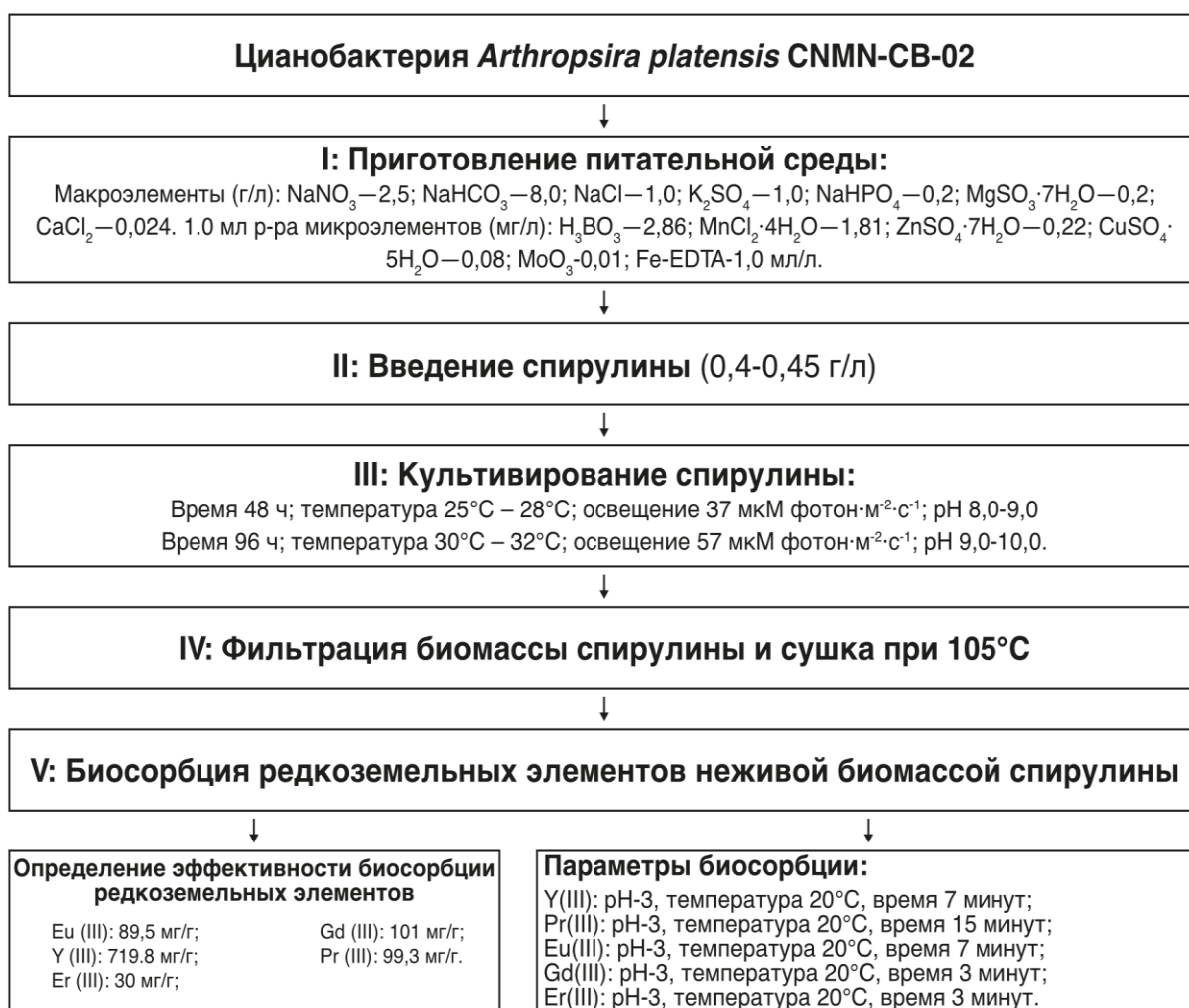


Рисунок 5.1. Технология извлечения редкоземельных элементов методом биосорбции высушенной биомассой *A. platensis*

На основании данных, полученных в 4 главе, разработана технология биоаккумуляции РЗЭ спирулиной, включающая в себя подгонку содержащих РЗЭ вод под нужды культуры *A. platensis*, культивирование цианобактерии в условиях, максимально приближенных к оптимальным для цианобактерий, отделение биомассы спирулины, оценка эффективности процесса биоаккумуляции. Этапы реализации технологической схемы представлены на рисунке 5.2.

5.3. Применение разработанных технологий к другим РЗЭ — Dy и Tb

Была проведена апробация разработанной технологии, применительно к другим редкоземельным элементам — Dy и Tb. Изначально были выявлены оптимальные условия, при которых процесс протекает наиболее эффективно. С этой целью были проведены эксперименты по биосорбции.

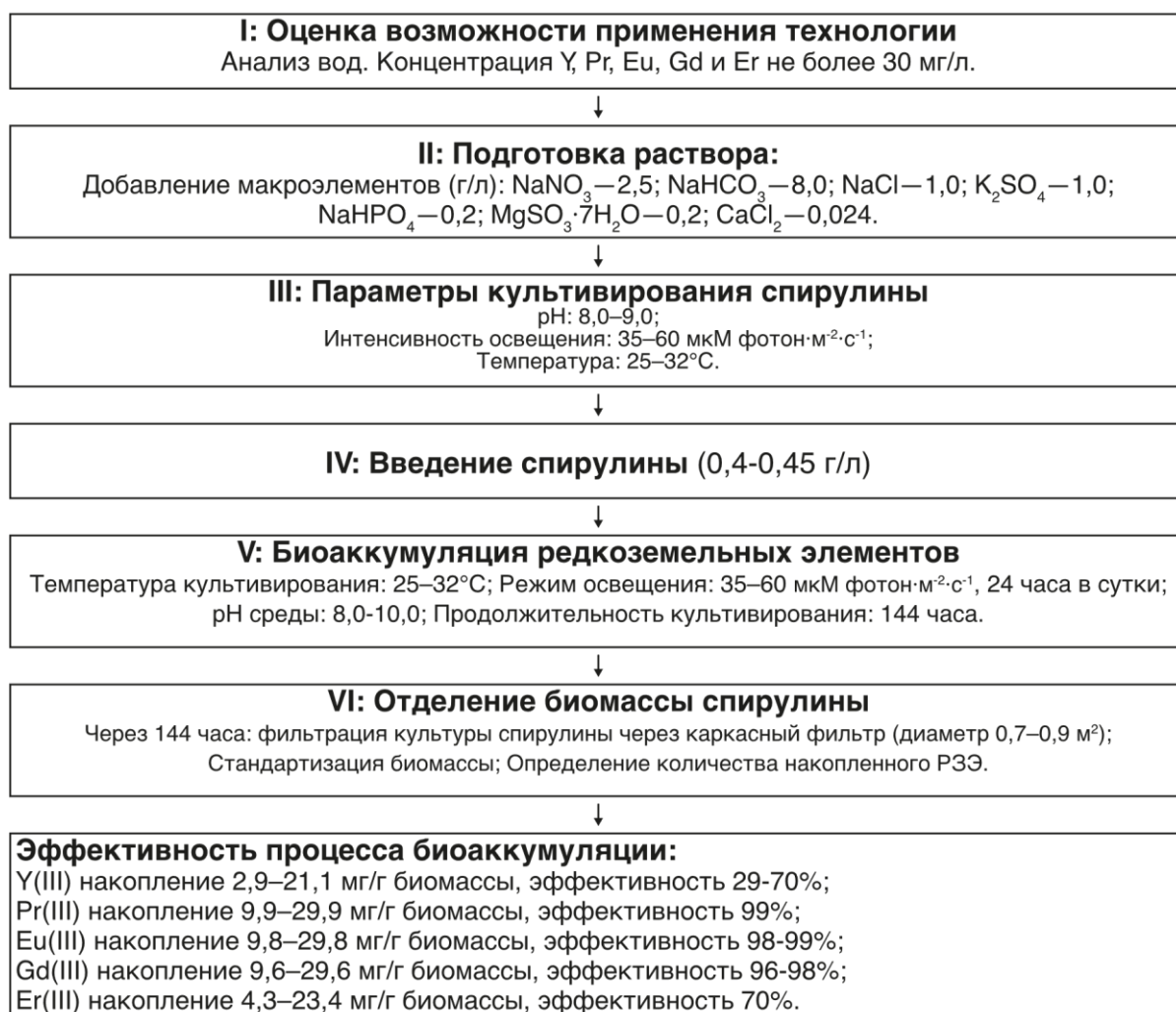


Рисунок 5.2. Технология извлечения редкоземельных элементов из жидких сред путем биоаккумуляции *A. Platensis*

Максимальная адсорбция при pH 3,0 для обоих металлов: 50 % Dy и 66% Tb [1, 2]. Дальнейшее увеличение pH привело к снижению эффективности биосорбента. Наибольшая адсорбция Dy достигалась через 60 минут контакта, достигая 66% [1]. Применительно к Tb, эффективность удаления резко возросла в первые 3 мин взаимодействия сорбента с сорбатом, достигнув 60%, после чего устанавливалось равновесие [2]. Самая высокая адсорбционная емкость спирулины была достигнута при концентрации Dy(III) 50 мг/л (2,3мг/г) и оставалась постоянной даже при увеличении концентрации металла в растворе [1]. При увеличении начальной концентрации Tb от 10 до 100 мг/л количество адсорбированных элементов увеличивалось от 5,7 до 85,8 мг/г [2]. Эффективность биосорбции Dy в диапазоне температур 20–50°C составила 59% [1]. Эффективность удаления Tb достигала максимума 56% при 20°C и с увеличением температуры снижалась до 52% [2].

Применение данной технологии дало следующие результаты по отношению к биосорбции Dy и Tb:

- Достигнутая сорбционная емкость по Dy составила 3.24 мг/г (максимальная эффективность процесса — 66%);
- Достигнутая сорбционная емкость по Tb составила 212 мг/г (максимальная эффективность процесса — 66%);

Таким образом, разработанная технология удаления редкоземельных элементов показала среднюю эффективность по отношению к Dy и Tb.

Для Dy и Tb также применена технологическая схема биоаккумуляции редкоземельных элементов. Полученные результаты были следующими:

- Dy накапливался в количестве 8,9 до 25,5 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах 10–30 мг/л, эффективность процесса составляла 85–90% и возрастала при увеличении концентрации металла в растворе [3];
- Tb накапливался в количестве 0,7–1,5 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, эффективность процесса не превышала 19% [3].

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Полученные результаты, которые соответствуют цели и задачам, обозначенным в диссертации, позволили сформулировать следующие общие выводы:

1. Были определены оптимальные параметры биосорбции иттрия, празеодима, европия, гадолиния и эрбия биомассой цианобактерией *Arthrospira platensis*. Наибольшая эффективность извлечения ионов металлов наблюдалась при pH 3, температуре растворов 20°C и времени сорбции 3 минуты для Gd, Er, 7 минут для Y, Eu и 15 минут для Pr (глава 3).

2. Полученные термодинамические параметры указывают, что биосорбция изучаемых РЗЭ является самопроизвольным и экзотермическим процессом. Экспериментальные данные лучше описывались кинетической моделью псевдо-первого порядка, которая предполагает, что скорость адсорбции на функциональных группах пропорциональна количеству свободных функциональных групп сорбента. Применимость модели равновесия Фрейндлиха свидетельствует о том, что адсорбция происходит на гетерогенной поверхности как многослойная адсорбция (глава 3).

3. Биоаккумуляция изучаемых РЗЭ носит дозозависимый характер. Максимальная эффективность накопления варьировала от 70 до 99%, в зависимости от элемента и его концентрации (глава 4).

4. Были выявлены особенности влияния редкоземельных элементов на продуктивность и биохимический состав биомассы *Arthrospira platensis* в процессе их биоаккумуляции. Внесение РЗЭ в питательную среду цианобактерии в значительной степени не повлияло на продуктивность биомассы. В тоже время наблюдался токсический эффект, выражающийся в снижении содержания белков, липидов и углеводов и повышении уровня малондиальдегида. При этом содержание пигментов позволило поддержать жизнедеятельность цианобактерии на нормальном уровне (глава 4).

5. Согласно экспериментальным данным при биоаккумуляции, извлечение изучаемых РЗЭ из раствором было выше по сравнению с биосорбционными экспериментами, что указывает на высокую эффективность данного процесса. Однако, ввиду высокой ценности *Arthrospira platensis* и расходов на ее культивирование для промышленных целей целесообразнее использовать биомассу (отходы биотехнологических производств) в качестве сорбента (глава 3, 4).

6. Были разработаны технологические схемы биосорбции и биоаккумуляции редкоземельных элементов из растворов, позволяющие внедрить описанную технологию

очистки в цикл очистки сточных вод предприятий как для изученных в работе элементов, так и для других РЗЭ.

Полученный результат, способствовавший решению важной научной задачи, поставленной перед данной работой, заключается в научном обосновании применимости штамма цианобактерий *Arthrospira platensis* CNMN-CB-02 для биосорбции и биоаккумуляции иттрия, празеодима, европия гадолиния и эрбия из водных растворов, что привело к разработке новых технологий очистки сточных вод содержащих РЗЭ.

В теоретическом аспекте накоплены новые данные о эффективности и условиях биосорбции иттрия, празеодима, европия, гадолиния и эрбия биомассой цианобактерии *Arthrospira platensis*. Определены оптимальные условия извлечения РЗЭ и описаны основные механизмы сорбции. Также впервые получены данные о воздействии редкоземельных элементов на продуктивность биомассы, а также о уровне их накопления в биомассе в процессе биоаккумуляции. Выявлены изменения биохимического состава, содержания продуктов окислительной деградации липидов и уровня антиоксидантной активности биомассы в процессе накопления РЗЭ цианобактерией.

Практические рекомендации:

1. Рекомендуется использовать цианобактерию *Arthrospira platensis* CNMN-CB-02 для очистки и доочистки сточных вод промышленных предприятий, содержащих редкоземельные элементы.

2. Рекомендуется использовать цианобактерию *Arthrospira platensis* CNMN-CB-02 на предприятиях по переработке вторичного сырья, содержащего редкоземельные металлы, для их извлечения и вторичного использования.

Предложения для будущих исследований:

1. Необходимо продолжить изучение эффективности извлечения других редкоземельных металлов, а также провести эксперименты по извлечению металлов из многоэлементных сточных вод.

2. Необходимо продолжить эксперименты по разработке технологии очистки сточных вод с использованием биомассы спирулины после получения из нее лекарственных и косметических средств в качестве биологического сорбента.

3. Необходимо провести эксперименты по биосорбции в неподвижном слое. Полученные данные позволят внедрить предложенный способ очистки в технологический цикл промышленных предприятий.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Malhotra, N. et al. An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms. In: *Animals*. 2020, vol. 10, nr. 9, p.1663. ISSN 2076-2615.
2. Laveuf, C., Cornu, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. In: *Geoderma*. 2009, vol. 154, nr. 1–2, pp.1-12. ISSN 0016-7061.
3. Brouziotis, A.A. et al. Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact. In: *Frontiers in Environmental Science*. 2022, vol. 10, p.948041. ISSN 2296-665X.
4. Dev, S. et al. Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review. In: *J. Chem. Eng.* 2020, vol. 397. p.124596. ISSN 1385-8947.
5. Binnemans, K. et al. Recycling of rare earths: A critical review. In: *Journal of Cleaner Production*. 2013, vol. 51. pp.1-22. ISSN 0959–6526.
6. Chen, Qing: Study on the adsorption of lanthanum(III) from aqueous solution by bamboo charcoal. In: *Journal of Rare Earths*. 2010, vol. 28, pp.125-131. ISSN 1002–0721.
7. Filote, C. et al. Sustainable application of biosorption and bioaccumulation of persistent pollutants in wastewater treatment: Current practice. In: *Processes*. 2021, vol. 9, p.1696. ISSN 2227–9717.
8. Timková, I., Sedláková-Kaduková, J., Pristaš, P. Biosorption and bioaccumulation abilities of actinomycetes/streptomycetes isolated from metal contaminated sites. In: *Separations*. 2018, vol. 5, nr. 4, p.54. ISSN 2297–8739.
9. Chojnacka, K. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. In: *Environment International*. 2010, vol. 36, nr. 3, pp.299-307. ISSN 1873–6750.
10. Zinicovscaia, I. et al. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira (spirulina) platensis* for radionuclides. In: *Algal Research*. 2020, vol. 51, p.102075. ISSN 2211–9264.
11. Sadovsky, D. et al. Biosorption potential of cerium ions using *Spirulina* biomass. In: *Journal of Rare Earths*. 2016, vol. 34, nr. 6, pp.644-652. ISSN 1002–0721.
12. Lima, É.C. et al. Biosorption of Neodymium (Nd) from Aqueous Solutions Using *Spirulina platensis* sp. Strains. In: *Polymers*. 2022, vol. 14, nr. 21, p.4585. ISSN 2073–4360.
13. Paper, M. et al. Rare earths stick to rare cyanobacteria: Future potential for bioremediation and recovery of rare earth elements. In: *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023, vol. 11, p.1130939. ISSN 2296–4185.
14. Fritz, M. et al. High-resolution particle size and shape analysis of the first Samarium nanoparticles biosynthesized from aqueous solutions via cyanobacteria *Anabaena cylindrica*. In: *NanoImpact*. 2022, vol. 26, p.100398. ISSN 2452–0748.
15. Okajima, M.K. et al. Cyanobacterial polysaccharide gels with efficient rare-earth-metal sorption. In: *Biomacromolecules*. 2010, vol. 11, nr. 7, pp. 1773-1778. ISSN 1525–7797.
16. Koval, E., Olkova, A. Determination of the sensitivity of cyanobacteria to rare earth elements La and Ce. In: *Pol. J. Environ. Stud.* 2022, vol. 31, nr. 1, pp.985-988. ISSN 1230–1485.

17. Fischer, C.B. et al. Cyanobacterial promoted enrichment of rare earth elements europium, samarium and neodymium and intracellular europium particle formation. In: *RSC Advances*. 2019, vol. 9, nr. 56, pp. 32581-32593. ISSN 2046–2069.
18. Zinicovscaia, I. et al. Accumulation of dysprosium, samarium, terbium, lanthanum, neodymium and ytterbium by *Arthrospira platensis* and their effects on biomass biochemical composition. In: *Journal of Rare Earths*. 2021, vol. 39, nr. 9, pp.1133-1143. ISSN 1002–0721.
19. Barry, M.J., Meehan, B.J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. In: *Chemosphere*. 2000, vol. 41, nr. 10, pp.1669-1674. ISSN 0045–6535.
20. Vítová, M., Čížková, M., Zachleder, V. Lanthanides and Algae. In: Awwad N.S., Mubarak A. *Lanthanides*. IntechOpen. 2019, pp. 87-111. ISBN 978-1-78985-010-9.
21. Rudi, L. et al. Metode de analiză în ficobiotehnologie. Ghid metodic. Chisinau : S.n., 2020, (Tipogr. ”Artpoligraf”), 101 p. ISBN 978-9975-3462-9-0
22. Yushin, N. et al. Application of cyanobacteria *Arthrospira platensis* for bioremediation of erbium-contaminated wastewater. In: *Materials*. 2022, vol. 15, nr. 17, p. 6101. ISSN 1996–1944.
23. Yushin, N. et al. Biosorption and Bioaccumulation Capacity of *Arthrospira platensis* toward Yttrium Ions. In: *Metals*. 2022, vol. 12, MDPI, nr. 9, p. 1465. ISSN 2075–4701.
24. Yushin, N. et al. Praseodymium(III) removal from aqueous solutions using living and non-living *Arthrospira platensis* biomass. In: *Water*. 2023, vol. 15, nr. 11, p. 2064. ISSN 2073–4441.
25. Yushin, N. et al. Biosorption and bioaccumulation capacity of *Arthrospira platensis* toward europium ions. In: *Water*. 2022, vol. 14, nr. 13, p. 2128. ISSN 2073–4441.
26. Yushin, N. et al. Cyanobacteria *Arthrospira platensis* as an Effective Tool for Gadolinium Removal from Wastewater. In: *Clean Technologies*. 2023, vol. 5, pp. 638–651. ISSN 2571-8797.
27. Cadogan, E.I., Lee, C.H., Popuri, S.R. Facile synthesis of chitosan derivatives and *Arthrospira* sp. biomass for the removal of europium(III) ions from aqueous solution through biosorption. In: *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2015, vol. 102, pp.286-297. ISSN 0964–8305.
28. El-Dessouky, S.I., El-Sofany, E.A., Daoud, J.A. Studies on the sorption of praseodymium (III), holmium (III) and cobalt (II) from nitrate medium using TVEX-PHOR resin. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 143, nr. 1–2, pp.17-23. ISSN 0304–3894.
29. Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Lima, E.C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 221, pp.954-962. ISSN 0167–7322.
30. Zinicovscaia, I. et al. The remediation of dysprosium-containing effluents using cyanobacteria *Spirulina platensis* and yeast *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Microorganisms*. 2023, vol. 11, nr. 8. ISSN 2076–2607.
31. AL-BAGAWI, A.H. et al. Terbium removal from aqueous solutions using a In₂O₃ nanoadsorbent and *Arthrospira platensis* biomass. In: *Nanomaterials*. 2023, vol. 13, nr. 19 ISSN 2079–4991.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

2. Статьи в научных журналах

2.1. в журналах индексируемых в базах Web of Science и SCOPUS

1. **Yushin, N.**, Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., Grozdov, D. Biosorption and Bioaccumulation Capacity of *Arthrospira platensis* toward Europium Ions. *Water*. 2022, 14(13), pp. 1-13. ISSN 2073-4441. DOI: 10.3390/w14132128.
2. **Yushin, N.**, Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., Grozdov, D. Biosorption and Bioaccumulation Capacity of *Arthrospira platensis* toward Yttrium Ions. *Metals*. 2022, 12(9), pp. 1-17. ISSN 2075-4701. DOI: 10.3390/met12091465.
3. **Yushin, N.**, Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., & Grozdov, D. Application of Cyanobacteria *Arthrospira platensis* for Bioremediation of Erbium-Contaminated Wastewater. *Materials*. 2022, 15(17), p. 6101. ISSN 1996-1944 DOI: 10.3390/ma15176101.
4. **Yushin, N.**, Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., & Grozdov, D. Cyanobacteria *Arthrospira platensis* as an Effective Tool for Gadolinium Removal from Wastewater. *Clean Technologies*. 2023, 5(2), pp. 638-651. ISSN 2571-8797. DOI: 10.3390/cleantechnol5020032.
5. **Yushin, N.**, Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., & Grozdov, D. Praseodymium (III) Removal from Aqueous Solutions Using Living and Non-Living *Arthrospira platensis* Biomass. *Water*. 2023, 15(11), p. 2064. ISSN 2073-4441. DOI: 10.3390/w15112064.
6. Zinicovscaia, I., **Yushin, N.**, Grozdov, D., Peshkova, A., Vergel, K., & Rodlovskaya, E. The Remediation of Dysprosium-Containing Effluents Using Cyanobacteria *Spirulina platensis* and Yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Microorganisms*. 2023, 11(8), p. 2009. ISSN 2076-2607. DOI: 10.3390/microorganisms11082009.
7. Al-Bagawi, A. H., **Yushin, N.**, Hosny, N. M., Gomaa, I., Ali, S., Boyd, W. C., Kalil, H., Zinicovscaia, I. Terbium Removal from Aqueous Solutions Using a In₂O₃ Nano-adsorbent and *Arthrospira platensis* Biomass. *Nanomaterials*. 2023, 13(19), p. 2698. ISSN 2079-4991. DOI: 10.3390/nano13192698.

3. Статьи в сборниках работ конференций и других научных мероприятий

3.3. в работах научных мероприятий, включенных в Реестр материалов, опубликованных на основе научных мероприятий, организованных в Республике Молдова

1. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L., Grozdov D. Biosorption and bioaccumulation capacity of *Arthrospira platensis* toward yttrium ions. In: Abstract Book "Natural sciences in the dialogue of generations", national conference. The National Conference with international participation, September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldova, p. 195. ISBN 978-9975-3430-9-1. 082 N 26 UDC: 582.232:591.5
2. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L., Grozdov D. Cyanobacteria *Arthrospira platensis* as an effective tool for gadolinium removal from wastewater. In: Abstract Book "Natural sciences in the dialogue of generations", national conference.

The National Conference with international participation, September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldova, p. 196. ISBN 978-9975-3430-9-1. 082 N 26 UDC: 582.232:628.16:546.662

3а. Тезисы в материалах конференций и других научных мероприятий

3.2а. в работах научных мероприятий, включенных в другие базы данных, признанных НАОКОН (ANACEC)

1. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Grozdov D. Biosorption of europium by *Spirulina platensis* biomass. In: Book of Abstracts – RAD 2022 Conference (Spring Edition), June 13-17, 2022, Herceg Novi, Montenegro, p. 49. ISBN: 978-86-901150-4-4. <https://doi.org/10.21175/rad.spr.abstr.book.2022.13.4>
2. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L., Grozdov D. Cyanobacteria *Arthospira platensis* as an effective tool for gadolinium removal from wastewater. In: Fundamental Interactions & Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics, 30th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-30), 14 – 18 April 2024. Sharm El Sheikh, Egypt, p. 132. ISBN 978-5-9530-0613-2

3.3а. в работах научных мероприятий, включенных в Реестр материалов, опубликованных на основе научных мероприятий, организованных в Республике Молдова

3. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L. Europium bioaccumulation by *Arthrospira platensis* and its effect on biomass. In: Abstract book Life sciences in the dialogue of generations: Connections between Universities, Academia and Business Community", national conference with international participation, September 29-30, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 199. ISBN 978-9975-159-80-7. CZU: 546.661:620.925
4. **Yushin N.**, Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L. and Grozdov D. Metal removal from erbium -containing wastewater using *Arthospira platensis*. In: International Scientific Conference on Microbial Biotechnology 5th edition, 12-13 October 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 65. ISBN 978-9975-3555-6-8. – ISBN 978-9975-3555-7-5 (PDF). CZU:628.35:582.232 <https://doi.org/10.52757/imb22.43>

АННОТАЦИЯ

Юшин Никита, Технологии извлечения редкоземельных элементов с использованием цианобактерий *Arthrospira platensis*. Диссертация кандидата биологических наук, Кишинев, 2024

Структура диссертации: Аннотация (на русском, румынском и английском языках), введение, пять глав, выводы и рекомендации, библиография из 272 источников, 21 рисунка, 7 таблиц и 112 страниц основного текста. Результаты диссертации отражены в 13 научных публикациях, включая 7 статей в реферируемых Scopus и WoS журналах.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, иттрий, празеодим, европий, гадолиний, эрбий, *Arthrospira platensis*, спирулина, биоремедиация, загрязнение; биосорбция, биоаккумуляция, кинетика, равновесие, термодинамика, биомасса, белки, углеводы, липиды, малондиальдегид, пигменты, антиоксидантная активность.

Цель работы: целью работы является разработка эффективных технологий извлечения иттрия, празеодима, европия, гадолиния и эрбия из сточных вод, используя в качестве биосорбента и биоаккумулятора цианобактерию *Arthrospira platensis*. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: определить оптимальные параметры сорбции иттрия, празеодима, европия, гадолиния и эрбия биомассой *Arthrospira platensis*; выявить особенности биоаккумуляции редкоземельных элементов биомассой *Arthrospira platensis*; оценить изменения биохимических параметров биомассы *Arthrospira platensis* в процессе биоаккумуляции РЗЭ; разработать технологические схемы биосорбции и биоаккумуляции редкоземельных элементов из растворов.

Научная новизна и оригинальность исследования: впервые цианобактерия *Arthrospira platensis* была применена для очистки сточных вод, содержащих редкоземельные элементы (иттрий, празеодим, европий, гадолиний, эрбий). Были определены параметры сорбции, позволяющие достичь максимальной эффективности извлечения редкоземельных элементов. Получены уникальные данные по влиянию изучаемых редкоземельных элементов на биохимический состав *Arthrospira platensis* в результате аккумуляции редкоземельных элементов

Результат, который способствует решению научной проблемы: получены принципиально новые данные по биосорбции и накоплению редкоземельных элементов биомассой *Arthrospira platensis*. Предложены новые технологии извлечения редкоземельных элементов из загрязненных вод.

Теоретическая значимость работы: определены оптимальные физико-химические параметры (рН, время, температура, концентрация элемента) извлечения редкоземельных элементов. Установлена природа биосорбционных процессов. Собраны сведения о влиянии редкоземельных элементов на жизнедеятельность *Arthrospira platensis* и ее биохимический состав.

Практическая значимость работы: разработанные подходы могут быть использованы для очистки и доочистки сточных вод промышленных предприятий, содержащих редкоземельные металлы в производственном цикле, а также извлечения металлов из концентратов редкоземельных элементов. На основе полученных данных могут быть разработаны новые технологии извлечения других металлов.

Внедрение полученных результатов: полученные результаты были использованы для разработки технологий извлечения редкоземельных элементов из промышленных сточных вод, используя *Arthrospira platensis* в качестве сорбента. Технологии были внедрены в ООО «Ангениум».

ADNOTARE

Iushin Nikita, Tehnologii de recuperare an elementelor de pământuri rare cu utilizarea cianobacteriei *Arthrospira platensis*. Teză de doctor în științe biologice, Chișinău, 2024.

Structura tezei: Adnotare (în rusă, română și engleză), introducere, cinci capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 272 surse, 21 figuri, 7 tabele și 112 pagini ale textului principal. Rezultatele expuse în teză sunt reflectate în 13 publicații științifice, inclusiv 7 articole în reviste din bazele de date WoS și Scopus.

Cuvinte-cheie: elemente de pământuri rare, ytriu, praseodim, europiu, gadoliniu, erbiu, *Arthrospira platensis*, spirulina, bioremediere, poluare; biosorbție, bioacumulare, cinetică, echilibru, termodinamică, biomasă, proteine, carbohidrați, lipide, malondialdehidă, pigmenți, activitate antioxidantă.

Scopul și obiectivele tezei: scopul lucrării constă în dezvoltarea tehnologiilor eficiente de îndepărtare a ytriului, praseodimului, europiului, gadoliniului și erbiului din apele uzate, utilizând cianobacteria *Arthrospira platensis* ca biosorbent și bioacumulator. Pentru atingerea scopului, au fost specificate următoarele obiective: determinarea parametrilor optimi pentru sorbția ytriului, praseodimului, europiului, gadoliniului și erbiului de către biomasa *Arthrospira platensis*; evidențierea particularităților bioacumulării elementelor pământurilor rare de către biomasa *Arthrospira platensis*; evaluarea modificării parametrilor biochimici ai biomasei *Arthrospira platensis* în procesul de bioacumulare a EPR; elaborarea unor scheme tehnologice pentru biosorbția și bioacumularea elementelor pământurilor rare din soluții.

Noutatea și originalitatea științifică: pentru prima dată, cianobacteria *Arthrospira platensis* a fost folosită pentru tratarea apelor reziduale care conțin elemente de pământuri rare (itriu, praseodim, europiu, gadoliniu, erbiu). Au fost determinați parametrii sorbției, care permit îndepărtarea maximă a elementelor pământurilor rare. Au fost obținute date unice cu privire la influența elementelor pământurilor rare studiate asupra compoziției biochimice a *Arthrospira platensis* ca rezultat al bioacumulării pământurilor rare.

Rezultatul obținut care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: au fost obținute date fundamentale noi despre biosorbția și acumularea elementelor pământurilor rare de către biomasa *Arthrospira platensis*. Au fost propuse tehnologii noi pentru îndepărtarea elementelor pământurilor rare din apele poluate.

Semnificația teoretică a tezei: au fost determinați parametrii fizico-chimici optimi (pH-ul, timpul, temperatura, concentrația elementului) pentru îndepărtarea elementelor de pământuri rare. A fost stabilită natura proceselor de biosorbție. A fost studiat impactul elementelor pământurilor rare asupra activității vitale a *Arthrospira platensis* și a compoziției ei biochimice.

Valoarea aplicativă a tezei: abordările dezvoltate pot fi utilizate pentru tratarea și post-tratarea apelor reziduale de la întreprinderile industriale care conțin metale de pământuri rare în ciclul de producție, precum și extracția metalelor din concentrate de elemente de pământuri rare. Pe baza datelor obținute pot fi dezvoltate tehnologii noi pentru extracția altor metale.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele obținute au fost folosite pentru elaborarea tehnologiilor de îndepărtare a elementelor pământurilor rare din apele reziduale industriale folosind *Arthrospira platensis* ca sorbent. Tehnologiile au fost implementate de către compania „Anghenium”.

ANNOTATION

Iushin Nikita, Technologies for the extraction of rare earth elements using cyanobacteria *Arthrospira platensis*. PhD thesis in biological sciences, Chisinau, 2024

Structure of the thesis: Abstract (in Russian, Romanian and English), introduction, five chapters, conclusions and recommendations, bibliography from 272 sources, 21 figures, 7 tables and 112 pages of main text. The results of the dissertation are reflected in 13 scientific publications, including 7 articles in peer-reviewed Scopus and WoS journals.

Keywords: REEs, yttrium, praseodymium, europium, gadolinium, erbium, *Arthrospira platensis*, spirulina, bioremediation, pollution; biosorption, bioaccumulation, kinetics, equilibrium, thermodynamic, biomass, proteins, carbohydrates, lipids, malondialdehyde, pigments, antioxidant activity.

The aim and objectives of the thesis: the purpose of the thesis is to develop effective technologies for the extraction of yttrium, praseodymium, europium, gadolinium and erbium from wastewater, using the cyanobacterium *Arthrospira platensis* as a biosorbent and bioaccumulator. To achieve the goal, it is necessary to complete the following tasks: to determine the optimal parameters for the sorption of yttrium, praseodymium, europium, gadolinium and erbium by *Arthrospira platensis* biomass; to identify the features of rare earth elements bioaccumulation by *Arthrospira platensis* biomass; to evaluate changes in the biochemical parameters of *Arthrospira platensis* biomass during the process of REEs bioaccumulation; and to develop technological schemes for the biosorption and bioaccumulation of rare earth elements from solutions.

The novelty and scientific originality: for the first time, the cyanobacterium *Arthrospira platensis* was used to treat wastewater containing rare earth elements (yttrium, praseodymium, europium, gadolinium, erbium). Sorption parameters which allow maximum efficiency of rare earth elements removal were determined. Unique data on the influence of the studied rare earth elements on the biochemical composition of *Arthrospira platensis* as a result of the accumulation of rare earth elements were obtained.

A result that contributes to the solution of a scientific problem: fundamentally new data on the biosorption and accumulation of rare earth elements by *Arthrospira platensis* biomass were obtained. New technologies for recovery of rare earth elements from polluted waters have been proposed.

The theoretical importance of the work: the optimal physicochemical parameters (pH, time, temperature, element concentration) for the recovery of rare earth elements were determined. The nature of biosorption processes has been established. Information about the influence of rare earth elements on the life activity of *Arthrospira platensis* and its biochemical composition was obtained.

The applied value of the work: the developed approaches can be used for the treatment and post-treatment of wastewater from industrial enterprises containing rare earth metals in the production cycle, as well as the recovery of metals from concentrates of rare earth elements. Based on the data obtained, new technologies for the extraction of other metals can be developed.

The implementation of the results: the obtained results were used to develop technologies for extracting rare earth elements from industrial wastewater using *Arthrospira platensis* as a sorbent. The technology was implemented at Angenium LLC.

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlul de manuscript:
C.Z.U. 579.66:582.232.2:546.302:579.222.4(043.3)

IUSHIN NIKITA

**TEHNOLOGII DE RECUPERARE A ELEMENTELOR DIN
PĂMÂNTURI RARE CU UTILIZAREA CIANOBACTERIEI
*ARTHROSPIRA PLATENSIS***

167.01 BIOTEHNOLOGIE, BIONANOTEHNOLOGIE

Rezumatul tezei de doctor în științe biologice

CHIȘINĂU, 2024

НИКИТА ЮШИН

**ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИИ *ARTHROSPIRA
PLATENSIS***

167.01 БИОТЕХНОЛОГИЯ, БИОНАНОТЕХНОЛОГИЯ

Автореферат диссертации на соискание степени кандидата
биологических наук

Утверждено к печати: 05.09.2024

Формат бумаги

Офсетная бумага. Офсетная печать.

Тираж 25 экз.

Печатных листов: 1,0

Номер заказа **225608**

Tipografia Artpoligraf SRL

str. Henri Coanda 7, MD 2004

office@artpoligraf.md