

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***

Диссертация на соискание степени кандидата биологических наук
167.01. Биотехнология, бионанотехнология

Научный руководитель:



ЧЕПОЙ Лилиана,

Доктор биологических наук,
конференциар-исследователь
хабилитат наук,

Автор:



ЮШИН Никита

КИШИНЕВ, 2024

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cons
orțiu: Universitatea Stat din Moldova, Institutul de Dezvoltare a Societății
Informaționale, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hașdeu” din Cahul


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

IUSHIN NIKITA

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

Teză de doctor în științe biologice
167.01. Biotehnologie, bionanotehnologie

Conducător științific:



CEPOI Liliana,
Doctor habilitat în științe
biologice, conferențiar
cercetător

Autor:



IUSHIN Nikita

CHIȘINĂU, 2024

©Iushin Nikita, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	7
СПИСОК ТАБЛИЦ	10
СПИСОК РИСУНКОВ	11
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	13
ВВЕДЕНИЕ.....	14
1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ РЗЭ.....	21
1.1. Общее представление, история открытия и применение РЗЭ.....	21
1.2. Нахождение в природе и месторождения РЗЭ	27
1.3. Классические технологии извлечения РЗЭ и их вторичная переработка.....	30
1.4. Биосорбция и биоаккумуляция как основа биотехнологии извлечения РЗЭ из различных сред.....	35
1.5. Влияние РЗЭ на живые организмы.....	38
1.6. Выводы по первой главе.....	44
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	46
2.1. Материалы	46
2.1.1. Реагенты.....	46
2.1.2. Объект исследований — цианобактерия <i>Arthrospira platensis</i>	46
2.2. Схемы экспериментов.....	46
2.2.1 Эксперименты по биосорбции	46
2.2.2 Эксперименты по биоаккумуляции	47
2.3. Методы исследований	48
2.3.1. Нейтронно-активационный анализ	48
2.3.2. Инфракрасная спектрометрия	48
2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия	48
2.3.4. Оптико-эмиссионная спектрометрия.....	49
2.3.5. Определение биохимических параметров <i>A. platensis</i>	49

2.3.6. Математическая обработка экспериментальных данных	51
2.3.7. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	53
2.4. Выводы к главе 2.....	54
3. БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ <i>A. PLATENSIS</i>	55
3.1. Характеристика биосорбента.....	56
3.2. Влияние рН на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	58
3.3. Влияние времени контакта на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	61
3.4. Влияние начальной концентрации раствора РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	63
3.5. Влияние температуры раствора на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	64
3.6. Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	66
3.7. Равновесные модели биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	68
3.8. Термодинамика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	72
3.9. Выводы к главе 3	75
4. БИОАККУМУЛЯЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ <i>A. PLATENSIS</i>	76
4.1. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ биомассой <i>A. platensis</i>	76
4.2. Влияние концентрации РЗЭ на продуктивность биомассы	79
4.3. Изменение содержания белков и углеводов в биомассе <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ	82
4.4. Содержание липидов и МДА в биомассе <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ	86
4.5. Содержание пигментов в биомассе <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ.....	89
4.6. Антиоксидантная активность экстрактов биомассы <i>A. platensis</i> под влиянием РЗЭ.....	95
4.7. Выводы к Главе 4	97
5. ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИИ <i>A. PLATENSIS</i>	99

5.1. Технология удаления редкоземельных элементов из жидких сред с использованием сухой биомассы спирулины	99
5.2. Технология удаления редкоземельных элементов путем биоаккумуляции <i>Arthrospira Platensis</i>	103
5.3. Применение разработанных технологий к другим РЗЭ — Dy и Tb.....	106
5.4. Выводы к главе 4.....	109
ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.....	110
БИБЛИОГРАФИЯ.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	137
ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ.....	138
РЕЗЮМЕ.....	139

АННОТАЦИЯ

Юшин Никита, Технологии извлечения редкоземельных элементов с использованием цианобактерий *Arthrospira platensis*. Диссертация на соискание степени 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.

СПИСОК ТАБЛИЦ

Номер	Название	Страница
1.1	Содержание РЗЭ в земной коре и океанах, основные минералы	28
1.2	Мировая добыча и запасы РЗЭ	30
3.1	Элементный состав биомассы <i>A. platensis</i>	57
3.2	Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	67
3.3	Изотермы биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	70
3.4	Термодинамические параметры биосорбции РЗЭ цианобактерией <i>A. platensis</i>	74
4.1	Соотношение хлорофилл α/β -каротин в биомассе <i>A. Platensis</i> выращенной на среде с добавлением РЗЭ	94

СПИСОК РИСУНКОВ

Номер	Название	Страница
3.1	Схема экспериментов по оценке влияния различных параметров на биосорбцию РЗЭ биомассой <i>A. platensis</i>	55
3.2	Изображение биомассы цианобактерии <i>A. Platensis</i> , полученное с помощью СЭМ	56
3.3	ИК-Фурье спектр биомассы <i>A. Platensis</i>	57
3.4	Влияние pH на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией <i>A. Platensis</i>	58
3.5	Влияние времени на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией <i>A. platensis</i>	62
3.6	Влияние концентрации начального раствора на биосорбцию РЗЭ цианобактерией <i>A. platensis</i>	64
3.7	Влияние температуры на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией <i>A. platensis</i>	65
3.8	Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии <i>A. platensis</i>	68
3.9	Изотермы биосорбции РЗЭ цианобактерией <i>A. platensis</i>	69
3.10	Графики зависимости $\ln K_d$ от $1/T$ для процесса сорбции РЗЭ биомассой <i>A. platensis</i>	73
4.1	Схема экспериментов по биоаккумуляции и оценке влияния РЗЭ на биохимический состав биомассы <i>A. platensis</i>	77
4.2	Эффективность биоаккумуляции РЗЭ цианобактерией <i>A. Platensis</i> в зависимости от концентрации элемента	78
4.3	Влияние концентрации начального раствора на количество биомассы <i>A. platensis</i>	80
4.4	Влияние концентрации начального раствора на содержание белков и углеводов в биомассе <i>A. platensis</i>	83
4.5	Влияние концентрации РЗЭ в начальном растворе на содержание липидов и МДА в биомассе <i>A. platensis</i>	87
4.6	4.6. Влияние концентрации начального раствора на содержание пигментов в биомассе <i>A. platensis</i>	91
4.7	Влияние концентрации начального раствора на антиоксидантную активность экстракта биомассы <i>A. platensis</i>	96
5.1	Технология извлечения редкоземельных элементов методом биосорбции высушенной биомассой <i>A. platensis</i>	103
5.2	Технология извлечения редкоземельных элементов из жидких сред путем биоаккумуляции <i>A. Platensis</i>	105

5.3	Определение оптимальных условий биосорбции Dy и Tb высушенной биомассой <i>A. platensis</i>	107
5.4	Технологическая схема удаления редкоземельных элементов, применяемая для Dy и Tb.	109

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ABTS⁺ — 2,2-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоная кислота

Arthrospira platensis — *A. platensis*, *Spirulina platensis*, спирулина

pH — водородный показатель

АФК — активные формы кислорода

ИСП-ОЭС — оптико-эмиссионной спектрометр с индуктивно связанной плазмой

МДА — малондиальдегид

НАА — нейтронный активационный анализ

РЗЭ — редкоземельные элементы

СЭМ — сканирующий электронный микроскоп

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и важность затронутой темы:

Редкоземельные элементы (РЗЭ) ввиду их уникальных физико-химических свойств играют важную роль в экономике. На сегодняшний день РЗЭ получают широко используются в машиностроении, ядерной энергетике металлургии, оптике, а также в производстве магнитов, люминофоров, лазеров, сверхпроводников, батарей, и др. [1–3]. Не смотря на широкое использование, добыча и обогащение РЗЭ сложный и дорогостоящий процесс, ввиду низкого содержания металлов в руде и трудностей, возникающих при отделении примесей.

Кроме того, возникает опасность загрязнения окружающей среды РЗЭ, которое может оказать негативное влияние на водные организмы и даже здоровье человека [4–7]. Токсическое воздействие РЗЭ на почву, водные организмы, а также на здоровье человека подробно описано в ряде публикаций [7–9].

В настоящее время для извлечения и концентрирования РЗЭ используются различные физико-химические методы, такие как: осаждение, экстракция растворителем, ионный обмен, твердофазная экстракция и т.д. [10, 11]. Однако традиционные методы имеют ряд недостатков, такие как высокое потребление реагентов и энергии, низкая селективность, высокие эксплуатационные расходы [12–14]. Поэтому существует потребность в разработке экономичного и экологически безопасного способа извлечения редкоземельных металлов из обедненных руд и отходов производства.

В последние годы внимание исследователей сосредоточено на применении биологических методов извлечения металлов. Среди них выделяются биосорбция и биоаккумуляция.

Биосорбция является экономически эффективной, быстрой, обратимой, экономичной и экологически чистой технологией извлечения редкоземельных металлов [15]. По сравнению с традиционными методами биосорбция обладает рядом преимуществ, таких как: низкие эксплуатационные расходы, высокая эффективность удаления ионов металлов, в том числе из стоков с низкими концентрациями элементов. Биосорбция более привлекательна для промышленного применения за счет использования неживой биомассы. Неживая биомасса не требует питательных веществ для поддержания ее жизнедеятельности и не подвержена токсическому воздействию металлов и изменению параметров окружающей среды. Кроме того, биосорбент можно хранить в течение длительного времени, повторно использовать в течение нескольких циклов [16–18]. В

качестве биосорбентов используют грибы, бактерии, дрожжи, водоросли и т.д. [19] Данный метод является безопасным, так как микроорганизмы, чаще всего, находятся в равновесии с окружающей средой и отражают ее состояние.

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 [20, 21]. Биоаккумуляция, сочетающая в себе как биосорбцию, так и внутриклеточное поглощение, представляет собой процесс, протекающий в две стадии: независимая от метаболизма сорбция ионов металлов и их внутриклеточное поглощение [22, 23]. Таким образом, процесс зависит от вида микроорганизмов, а также от уровня их адаптации и токсичности металлов [20]. В случае применения биоаккумуляции в промышленных целях необходимо обеспечить условия для роста микроорганизмов, что приведет к удорожанию процесса. Также важен подбор видов, устойчивых к высоким концентрациям поллютантов и не обладающих механизмами, защищающими их от избыточного накопления ксенобиотиков внутри клетки [24].

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 больше внимания благодаря своему уникальному химическому составу, характеризующемуся высоким содержанием белков и углеводов, витаминов, минералов и каротиноидов, а также ввиду высокой способности к накоплению металлов [25–28]. *Arthrospira platensis* — известный модельный объект, используемый в биоремедиационных исследованиях для разработки эффективных методов удаления загрязняющих веществ из водных сред [29–34]. Спирулина представляет собой удобный для работы организм, который легко использовать как в лабораторных, так и в промышленных условиях, что существенно облегчает внедрение разработанной технологии на промышленный уровень [35].

В проведенных ранее исследованиях была доказана эффективность применения спирулины для извлечения металлов, в том числе РЗЭ, из сточных вод и растворов [30, 31, 36–43]. Из редкоземельных элементов, наиболее изученными в этом смысле являются La и Ce. Небольшое число исследований, проведенных как в Молдове, так и за рубежом, относятся к извлечению Nd, Yb, Sm, Dy, Tb [44–51]. Определенное число редкоземельных элементов остается неизученными с точки зрения их извлечения из различных растворов, что побудило нас выбрать для исследования РЗЭ, не используемые ранее в исследованиях,

в том числе применительно к цианобактерии *Arthrospira platensis*. Такими элементами являются иттрий (Y), празеодим (Pr), европий (Eu), гадолиний (Gd) и эрбий (Er).

Содержание выбранных элементов в земной коре составляет 33 г/т для Y, 9,2 г/т для Pr, 2 г/т для Eu, 6,2 г/т для Gd, и 3,5 г/т для Er [52]. Эти редкоземельные элементы широко используются в различных областях промышленности, в частности для производства люминофоров, магнитов, лазеров, сплавов металлов, стекла и керамики, а также являются важным компонентом замедлителей потока нейтрона 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 [53, 54].

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 *Arthrospira platensis*;
- выявить особенности биоаккумуляции редкоземельных элементов биомассой *Arthrospira platensis*;
- оценить изменения биохимических параметров биомассы спирулины в процессе биоаккумуляции РЗЭ;
- разработать технологические схемы биосорбции и биоаккумуляции редкоземельных элементов из растворов.

Гипотеза исследования:

Так как цианобактерия обладает высоким биоремедиационным потенциалом по отношению к ионам тяжелых металлов, предполагается, что цианобактерия *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 этих 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 объекта исследования. Эти методы относятся к определению характеристик биомассы, ее элементного состава, определению эффективности

биосорбции и биоаккумуляции, а также содержанию биомассы, основных показателей качества этой биомассой (белков, углеводов, липидов, пигментов), антиоксидантной активности.

Для определения элементного состава биомассы был использован метод нейтронного активационного анализа (НАА) на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия), 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 расчета в соответствии с 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* [55–61].

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

Краткое содержание разделов диссертации:

Диссертация состоит из вводной части и 5 глав. Первая глава представляет собой аналитический обзор научной литературы, применительно к проблеме, рассматриваемой в диссертации. Во второй главе представлены материал и методы исследования. В третьей и четвертой главах описана и проанализирована экспериментальная часть. Пятая глава описывает технологию удаления РЗЭ из различных растворов. Работа завершается общими выводами и рекомендациями, списком процитированных библиографических источников, содержит раздел с приложениями.

Глава 1 «Особенности получения, использования и переработки РЗЭ» посвящена анализу состояния знаний в области исследования и включает в себя данные о использовании редкоземельных элементов, 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.

В главе 2 «Материалы и методы» 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 исследования (ОИЯИ), и лаборатории фикобиотехнологии Института микробиологии и биотехнологии Технического университета Молдовы, г. Кишинев. В качестве объекта исследования был выбран штамм цианобактерии *Arthrospira platensis* CNMN-SB-02. Для культивирования цианобактерии использовали питательную среду SP-1.

Приведены методы, используемые для оценки количества и качества биомассы *Arthrospira platensis*. Описан метод определения элементного состава растворов, полученных в ходе выполнения экспериментов, а также процедура определения содержания биомассы спирулины.

Даны формулы для расчета эффективности биосорбции, определения количества вещества, извлеченного из раствора, а также упомянуты формулы для расчета моделей, применяемых для описания экспериментальных данных.

Глава 3 «Биосорбция ионов РЗЭ цианобактерией *Arthrospira platensis*» содержит описание биомассы, на основании полученных результатов о элементном составе, морфологии поверхности, функциональных группах, участвующих в связывании металлов на поверхности спирулины, а также данных, полученных в биосорбционных экспериментах. Эффективность биосорбции была оценена в зависимости от значения pH, времени контакта биомассы с растворами РЗЭ, начальной концентрации металлов. Влияние pH рассматривали в диапазоне от 2 до 6. Во временных экспериментах варьировали время контакта. Были выбраны временные интервалы 3, 7, 15, 30, 45, 60, 120 минут. На основании полученных данных были рассчитаны кинетические модели: модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича. Применимость данных моделей позволила сделать вывод о характере биосорбции. Влияние начальных концентраций

металлов в растворах на биосорбцию оценивали при 10, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 мг/л. На основании полученных значений был произведен расчет равновесных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, которые позволяют сделать вывод о процессах, имеющих место на поверхности сорбента. Кроме того, значения коэффициента Ленгмюра указывают на максимальное количество ионов металла, адсорбируемого единицей биомассы. Для расчёта термодинамических параметров эксперимент проводили при температурах 20, 30, 40 и 50°C.

Глава 4 «Биоаккумуляция ионов РЗЭ цианобактерией *Arthrospira platensis*» посвящена оценке эффективности биоаккумуляции ионов РЗЭ спирулиной. Эксперименты проводились при концентрациях РЗЭ 10, 20 и 30 мг/л в питательной среде.

Оценивалось количество накопленной в цикле культивирования биомассы *Arthrospira platensis*. Результаты позволили сделать предварительные выводы о токсичности применяемых РЗЭ для цианобактерии. Было определено изменение биохимического состава цианобактерии *Arthrospira platensis* под влиянием различных концентраций РЗЭ. Измерение содержания белков и углеводов позволило получить важную информацию о влиянии металлов на микроорганизм. Было определено содержание как липидов, а также продукта их окисления — малондиальдегида (МДА).

В условиях стресса, вызванного влиянием РЗЭ, пигменты, являясь частью защитной системы организма, помогают справиться с негативными последствиями. Было определено содержание общих фикобилипротеинов, β -каротина и α -хлорофилла. Рассчитано соотношение α -хлорофилл / β -каротин, являющееся показателем уровня стресса культуры. Также проводилось определение антиоксидантной активности спиртового и водного экстрактов биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной на среде с добавлением РЗЭ.

Глава 5. «Технологии удаления РЗЭ из водной среды с применением цианобактерии *A. platensis*». В данной главе полученные результаты обобщены в целях разработки технологий извлечения пяти РЗЭ путем биосорбции и биоаккумуляции. Описаны все этапы технологического процесса от подготовки сорбента/биоаккумулятора и до расчета эффективности. Была также проверена возможность применения данных технологии в случае других РЗЭ, в частности диспрозия и тербия.

В разделе «Выводы и рекомендации» подводятся итоги по экспериментальным результатам, полученным в работе. Сформулированы рекомендации, отражающие практическую значимость работы. Выделены основные, принципиально новые,

результаты исследований, способствующие решению научной проблемы. Представлены данные о внедрении результатов кандидатской диссертации.

В раздел «Библиография» включены 272 источника, цитируемых в диссертации.

В разделе «Приложения» размещена копия акта о внедрении разработанной технологии (Приложение 1).

1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ РЗЭ

1.1. Общее представление, история открытия и применение РЗЭ

Согласно Международному союзу теоретической и прикладной химии (IUPAC), к РЗЭ, относятся скандий (Sc), иттрий (Y) и 15 лантаноидов: лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu) [62].

Согласно определению IUPAC, по атомной массе лантаноиды разделяются на легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) и тяжелые РЗЭ (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Иттрий ведет себя как тяжелые РЗЭ.

По нахождению в природе выделяют две группы РЗЭ: цериевую и иттриевую. К цериевой группе относятся Ce, Pr, Nd, Pm, Sm и Eu, которые, как правило, наиболее распространены и имеют широкое применение. К иттриевой группе относят Y, La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu.

Иттрий, первый редкоземельный элемент, выделенный в 1794 году, является важным элементом и широко используется в промышленности. Иттрий был выделен из куска черного минерала, найденного Карлом Акселем Аррениусом в каменоломне недалеко от деревни Иттербю, ныне являющейся частью Стокгольмского архипелага. Предположив, что это вольфрамовая руда, Аррениус передал этот кусок породы профессору Гадолину из Университета Або (Турку, Финляндия). В 1794 году Гадолин объявил, что образец содержит новый элемент, который был назван иттрия по местонахождению Иттербю. Однако данный оксид иттрия содержал примеси других металлов. Карл Густав Мосандер (1843 г.) проанализировал другой образец иттрия и обнаружил три оксида: тербия, эрбия и иттербия. Все эти названия связаны с деревней Иттербю. 1860 году шведский химик Нильс Берлин извлек соединение розового цвета, которое он записал как тербия (тербий) (в отличие от номенклатуры Мосандера). В 1862 году Марк Делафонтен доказал работу Мосандера, но обратился к берлинским названиям земель. Металлический иттрий был впервые получен немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1828 году путем нагревания иттрия с калием [63]. Между 1843 и 1905 годами многие химики получили чистые соединения эрбия. В 1905 году американский химик Чарльз Джеймс и французский химик Жорж Урбен независимо друг от друга получили

чистый оксид эрбия. В 1934 г. химики Вильгельм Клемм и Генрих Боммер восстановили безводный ErCl_3 парами калия и получили металлический Er [63].

В 1882 году Богуслав Брауэр на основе атомной спектроскопии заподозрил, что дидимий не является чистым соединением. Карлу Ауэру фон Вельсбаху удалось расщепить дидимий на оксиды празеодима и неодима. Оксид имел зеленый оттенок и был назван празеодимом, что означает зеленый дидим. Металлический празеодим был впервые получен в 1931 году [63]. В 1880 г. Галиссар де Мариньяк и в 1886 г. Лекок де Буабодран выделили из дидима другой редкоземельный элемент, для которого последний предложил название гадолиний, по имени минерала гадолинита [63].

Европий был впервые обнаружен сэром Уильямом Круксом в спектре Sm(III) в 1885 году и подтвержден Полем-Эмилем Лекоком де Буабодраном в 1892 году [64]. В 1901 году Эжен Демарсе выделил самарий-магниево-нитрат в ходе кропотливой последовательности кристаллизаций, тем самым выделив новый элемент, который он назвал европием в честь европейского континента [63].

Иттрий: свойства и применение

Иттрий — серебристо-белый, довольно инертный металл [52]. Применения иттрия многочисленны, например, в качестве люминофора в люминесцентных лампах. Также он используется для создания драгоценных камней, в двигателях истребителей, в качестве лазера в промышленных, медицинских, графических технологиях, в радарх, датчиках кислорода, сверхпроводниках [65, 66].

Люминофоры преобразуют попадающее на них излучение в свет заданного цвета на основе свойств элементов, входящих в состав люминофора. Оксид иттрия применяется в составе люминофора красного цвета [66]. На иттрий приходится 69% общего потребления люминофоров во всем мире, и не было обнаружено никаких других элементов, способных его заменить в красных люминофорах. Иттрий используется в люминофорах для цветных телевизоров, мониторах, дисплеях, пигментах [67]. Для изготовления белых светодиодов используются кристаллы иттрий-алюминиевого граната (YAG: Ce) [67].

Иттрий служит добавкой при изготовлении керамики [68]. Это повышает стойкость изделия к большинству агрессивных сред. Эти продукты также используются в износостойких и коррозионностойких режущих инструментах, абразивах [69], подшипниках [70], высокотемпературных драгоценных камнях [66], зубных коронках [71], огнеупорах в реактивных двигателях, термобарьерных покрытиях в газовых турбинах [72].

Иттрий используется в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах, представляющих многообещающую экологически чистую энергетическую технологию для двигателей транспортных средств, вспомогательной энергии и распределенного производства электроэнергии. Иттрий также может быть использован в качестве электрокерамики благодаря своим ионопроводящим свойствам, например, для определения содержания кислорода в выхлопных газах или для измерения pH в высокотемпературной воде [66].

Оксид иттрия применяется в металлургии. Добавление иттрия в сталь меняет ее структуру и улучшает ее механические, электрические и магнитные свойства [73]. Внесение небольшого количества металла в чугун увеличивает его твердость и эксплуатационную стойкость в несколько раз. Легкий магниево-иттриевый сплав обладает высокой коррозионной стойкостью и используется для изготовления различных деталей и узлов летательных аппаратов [66]. В коммерческих целях абразивы, произведенные с использованием иттрия, можно использовать в качестве материала для лезвий ножей. Оксид иттрия также используется для изготовления железоиттриевых гранатов, которые являются очень эффективными микроволновыми фильтрами [74]. Иттрий-алюминиевые гранаты находят широкое применение в твердотельных лазерах, легирующих примесях и драгоценных камнях [75].

Иттрий имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов и рассматривался как материал для трубок жидкосолевых реакторов. Гидриды иттрия применяются в качестве замедлителей нейтронов [76].

Празеодим: свойства и применение

Празеодим — мягкий серебристый металл с желтоватым оттенком. Он окисляется во влажном воздухе и образует зеленый оксид. Также празеодим образует трехвалентные соли зеленого цвета [52].

Основное применение празеодима — изготовление мощных магнитов. Для каждого постоянного генератора с прямым приводом на 1 МВт электроэнергии требуется от 160 до 650 кг постоянных магнитов из Nd, Pr и Dy [77]. Такие генераторы все чаще используются на морских и крупных наземных установках из-за их высокой энергоэффективности [77, 78]. Редкоземельные постоянные магниты также используются в двигателях гибридных и электромобилей [79, 80].

Празеодим является стратегическим материалом, более устойчивым к коррозии на воздухе, чем европий, лантан, церий или неодим [81]. Празеодим и его соединения в настоящее время используются в керамической промышленности, атомных батареях,

фотокаталитически активных материалах и металлургии [82, 83]. Использование празеодима связано с его влиянием на свет и его цветовые свойства. Празеодим придает яркие цвета стеклу и керамике. Наиболее важным применением празеодима является производство устойчивых к высоким температурам лимонно-желтых пигментов для керамической промышленности [76].

Празеодим часто используется для улучшения механических свойств алюминиевых и магниевых сплавов [84]. Кроме того празеодим, наряду с другими редкоземельными металлами, используется в материале электродов дуговых ламп прожекторов киностудий [85]. Желтое дидимовое стекло, содержащее празеодим, поглощает инфракрасное тепловое излучение и поэтому используется в очках для защиты глаз сварщиков и стеклодувов [52].

Европий: свойства и применение

Европий — наиболее реакционноспособный из редкоземельных металлов. Он быстро окисляется на воздухе и воспламеняется при температуре около 150°C [52].

Европий используется в первую очередь из-за его уникального люминесцентного поведения. Возбуждение атома европия путем поглощения ультрафиолетового излучения может привести к определенным переходам энергетических уровней внутри атома, вызывающим видимое излучение [86]. В энергосберегающем люминесцентном освещении европий обеспечивает не только необходимый красный, но и синий цвет [87]. Некоторые коммерческие красные люминофоры для цветных телевизоров, компьютерных экранов и люминесцентных ламп производятся на основе европия. Его люминесценция также полезна в медицине, хирургии и биохимии [86].

Оксид Eu используют для улучшения светостойкости пигментов хромата свинца и диоксида титана, а также для придания естественной флуоресценции искусственным зубам [86].

Для каждого экрана цветного телевизора с электронно-лучевой трубкой требовалось 0,5–1 г оксида европия [88]. С 1964 года в телеиндустрии тоннами используются высокоочищенные оксиды Y и Eu [86]. В настоящее время на смену электронно-лучевым трубкам пришли плоские дисплеи, в которых для генерации цвета используются органические бораты европия, тербия и церия [52].

В энергосберегающих лампах так называемого трихроматического типа синий цвет обусловлен фосфатом стронция, легированным европием, а красный — смесью иттрия с европием. В ртутных лампах высокого давления для уличного освещения на стекло

наносится ванадат иттрия, легированный европием. Это делает свет ярко-белым и более естественным [52].

Европий имеет высокое сечение захвата нейтронов [86]. Это свойство ценно для использования европия в компактных ядерных реакторах, например, на атомных подводных лодках [76]. Гексаборид европия используется в качестве поглотителя в реакторах на быстрых нейтронах [86].

Банкноты евро имеют в качестве меры безопасности зеленые, синие и красные люминесцентные полосы видимые под УФ-излучением. Красные полосы, принадлежат комплексу Eu^{3+} , вероятно, с β -дикетонатом или подобным лигандом. Существуют комплексы Eu^{2+} , которые могут вызывать зеленое и синее свечение. Исследователи из Университета Твенте в Нидерландах предполагают, что вероятным кандидатом на источник зеленого цвета является $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, а синий цвет может быть вызван $(\text{BaO})_x\text{6Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [89].

Гадолиний: свойства и применение

Гадолиний — серебристо-белый металл, мягкий и ковкий. Он обладает стабильностью в сухом воздухе, но тускнеет при воздействии с парами воды и медленно реагирует с водой [52].

Гадолиний широко используется в промышленности благодаря его магнитным свойствам, а также в люминофорах и сцинтилляционных материалах. В смеси с легирующими добавками ЭДТА он используется в качестве инъекционного контрастного вещества для пациентов, проходящих магнитно-резонансную томографию. Гадолиний может выступать в качестве носителя для рентгеновских кассет и сцинтилляционных материалов для компьютерной томографии [86].

Среди методов рентгеновской визуализации более широко используется метод непрямого обнаружения, состоящий из сцинтилляционной пленки и устройств двумерного электрического изображения [90]. Сцинтилляционные материалы, такие как экран со столбчатой структурой, окисульфид гадолиния, легированный тербием и оксид гадолиния, легированный европием, обычно используются из-за их высокой эффективности люминесценции и длины волны излучения, хорошо соответствующей кремнию [90–92].

В смеси с легирующими добавками ЭДТА гадолиний используется в качестве контрастного вещества при магнитно-резонансной томографии с целью повышения видимости внутренних структур организма, т. е. для усиления относительных различий интенсивности сигнала между двумя соседними тканями. Gd(III) является парамагнитным

агентом с неспаренными внешними электронами. Его называют положительным контрастным веществом. Обычно он используется в виде органического комплекса гадолиния и вводится во время обследования [86, 87].

Металлический гадолиний и его сплавы использовали в качестве рабочего вещества в циклах магнитного охлаждения [93]. Основным принципом магнитного охлаждения заключается в том, что твердое вещество на основе гадолиния нагревается в сильном магнитном поле и охлаждается при удалении из него. Эта система работает даже при комнатной температуре, но наибольшие перспективы имеет в криогенных приложениях [86]. В результате получается компактная установка, которая работает практически бесшумно и без вибрации, без использования разрушающих озонный слой газов, что кардинально отличается от используемой сегодня технологии охлаждения с компрессией [52].

Гадолиний имеет самое высокое сечение захвата тепловых нейтронов среди всех элементов и используется в качестве компонента регулирующих стержней в ядерных реакторах [52].

Оксид гадолиния смешивается непосредственно с оксидом урана, и его присутствие в топливе помогает добиться однородного потока нейтронов в течение всего срока службы топливного элемента. Гадолиний не только имеет высокое сечение поглощения нейтронов, но и скорость выгорания, аналогичную скорости выгорания ^{235}U . Кроме того, оксид гадолиния по своим физическим и химическим свойствам очень похож на UO_2 . [86].

Железо-гадолиниевые гранаты используются во многих микроволновых приборах, таких как циркуляторы, фазовращатели, изоляторы и т. д. Они характеризуются экономичностью и низкими потерями [94]. Применение гадолиниевых гранатов и его легированных соединений в оптических материалах в основном включает люминофоры, сцинтилляторы и твердотельные лазеры [95].

Эрбий: свойства и применение

Эрбий — мягкий и ковкий металл с ярким серебристым блеском. Оксид эрбия, имеющий розовый цвет, хорошо растворим в кислотах [52].

Эрбий обладает особенными характеристиками поглощения света. Ион эрбия имеет узкую полосу поглощения, окрашивающую соли данного металла в розовый цвет [86]. Тем самым он окрашивает стекло и глазурь. Это стекло поглощает инфракрасное излучение [52]. Его используют в производстве очков и декоративной посуды. Эрбий

может нейтрализовывать обесцвечивающие примеси, такие как ионы железа, и создать нейтральный серый оттенок [86].

Эрбий применяется в качестве усилителя в волоконной оптике, а также в лазерах для медицинского и стоматологического использования. Волоконные усилители, легированные эрбием, используются для оптической связи в наземных длинных магистральных и подводных кабелях [96]. Они содержат отрезки волокна, легированные эрбием в низких концентрациях (на уровне ppm), вмонтированные в оптическое волокно через равные промежутки времени. Вместе с энергией сигнала по волокну передается и энергия накачки. Эрбий в лазерах EDFA усиливает длинноволновой световой сигнал, который также распространяется по всему волокну [86]. Лазеры на основе Er:YAG идеально подходят для хирургического применения благодаря способности доставлять энергию без накопления тепла в тканях [86, 97].

Оксид эрбия (Er_2O_3) был признан подходящим поглотителем нейтронов из-за его благоприятных свойств нейтронно-физической и ядерной безопасности [98]. Эрбий является перспективным материалом для использования в качестве поглотителя нейтронов в ядерном топливе благодаря его относительно небольшому сечению захвата [99]. Недавние исследования показали, что изотопы эрбия обладают благоприятными свойствами для нейтронной-физики и ядерной безопасности, включая уменьшение набухания топлива и улучшение механических свойств топлива [98, 100]. Изотоп ^{167}Er используется для поглощения нейтронов. Он обеспечивает высокий срок службы ядерного топлива специализированных реакторов. [86].

Поскольку ионы Er^{3+} имеют множество применений в электротехнической и атомной промышленности, их удаление имеет большое значение при переработке и удалении радиоактивных отходов [101].

1.2. Нахождение в природе и месторождения РЗЭ

Редкоземельные элементы — умеренно распространенные элементы в земной коре, встречающиеся в большом количестве минералов. В по разным оценкам настоящее время существует от 200 до 270 минералов, содержащих РЗЭ [102–105]. Однако многие минералы РЗЭ редки, и список минералов, которые могут встречаться в качестве основных составляющих рудных месторождений, гораздо менее обширен [104]. В новейших технологиях промышленного производства известно около 50 видов редкоземельных минералов, имеющих промышленное и коммерческое значение, и только около 10 из них используются для получения редкоземельных продуктов [105].

Известны два типа распределения редкоземельных металлов в минералах: [105]:

- Равномерный: отсутствует большая разница между содержанием цериевой и иттриевой группы в минерале;
- Селективный: элементы цериевой и иттриевой группы распределены неравномерно.

В таблице 1.1 дано содержание исследуемых РЗЭ в земной коре и океанах, а также приведены основные минералы, содержащие РЗЭ.

Таблица 1.1. Содержание РЗЭ в земной коре и океанах, основные минералы [52]

Название элемента	Земная кора		Океаны	Основные минералы
	Место*	Содержание, ppm, г/т	Содержание, ppm	
Иттрий	29	33	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Эвксенит, фергюсонит
Празеодим	39	9,2	$6,4 \cdot 10^{-7}$	Монацит, бастнезит
Европий	52–53	2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	Монацит, мастнезит
Гадолиний	41	6,2	$7 \cdot 10^{-7}$	Эвксенит, фергюсонит
Эрбий	43–44	3,5	$8 \cdot 10^{-7}$	Эвксенит, фергюсонит

*Место по распространенности в земной коре

Монацит-(Ce) — один из наиболее распространенных минералов РЗЭ. Минерал монацит представляет собой фосфат, в основном редкоземельных элементов цериевой группы и тория. Встречается как акцессорный минерал в гранитах, гнейсах и других магматических и метаморфических породах. Он очень устойчив к выветриванию, прочен при транспортировке. Благодаря своей химической стабильности монацит может превращаться в обломочный минерал в россыпных отложениях и пляжных песках. Данный минерал также встречается в гидротермальных месторождениях и может образовываться во время выветривания. Отложения пляжного песка содержат, помимо монацита, и другие тяжелые минералы, такие как ильменит, рутил и циркон. Обычно монацит содержит около 70% РЗЭ, а редкоземельную фракцию составляют 20–30% Ce_2O_3 ; от 10 до 40% La_2O_3 ; значительные количества неодима, празеодима и самария; и меньшие количества диспрозия, эрбия и гольмия. Содержание иттрия может варьироваться от следовых количеств до ~ 5% Y_2O_3 .

Минерал бастнезит представляет собой фторкарбонат редкоземельных металлов цериевой группы и практически не содержит тория. В геологической среде бастнезит встречается в жильных отложениях, зонах контактного метаморфизма и пегматитах. Бастнезит встречается в виде жил или вкраплений в комплексе карбонатно-силикатных

пород, залегающих и связанных с щелочными интрузивами. Содержание редкоземельных элементов в бастназите составляет около 70%, в основном более легких элементов [86].

Минералы эвксенит и фергюсонит представляют собой сложные танталониобаты титана, редких земель, тория и урана. Содержание тяжелых редкоземельных элементов и сопутствующих металлов делают переработку эвксенита привлекательной [65].

Наиболее распространенным тяжелым минералом РЗЭ является ксенотим-(Y), который встречается в качестве акцессорного минерала в граните, гнейсе и других типах пород. Минерал отличается прочностью и устойчивостью к выветриванию, что позволяет ему включаться в осадочные породы и концентрироваться в россыпных отложениях [104].

Циркон и флюорит также содержат РЗЭ. Циркон предпочитает тяжелые РЗЭ, но содержит лишь следы или незначительные количества. Флюорит обычно содержит лишь следовые количества РЗЭ, но иногда может поглощать как легкие, так и тяжелые РЗЭ и содержит разновидности иттрофлюорита и церфлюорита. [104]

Уникальные физико-химические характеристики РЗЭ объясняют их спрос в инновационных направлениях производств. Расширение сфер использования РЗЭ привело к стремительному росту потребления этих металлов. В результате были введены в эксплуатацию новые и возобновлена добыча на законсервированных месторождениях. Производятся работы по оценке запасов известных месторождений. Также проводятся геологоразведочные работы по поиску новых.

По оценке геологической службы США всего в мире в 2023 году было добыто 350 тысяч тонн РЗЭ (таблица 1.2). Мировые запасы оцениваются в 110 млн. тонн [106]. При этом в не учтены новые источники РЗЭ, в том числе донные отложения. Китай обладает наибольшей долей запасов. Основным месторождением является Баян-Об. Значительная часть мировых запасов тяжелых РЗЭ находится в ионно-адсорбционных месторождениях, а также в некоторых минеральных песках в Китае [103].

Редкоземельные минералы могут быть обогащены в редкоземельные концентраты путем переработки полезных ископаемых. Далее следует извлечение и разделение элементов, однако эти два процесса не всегда совпадают. В то время как производства электрики, оптически и магнитов требуют отдельных чистых РЗЭ, наибольшее количество лантаноидов используется в виде смесей, например в мишметаллических или оксидных катализаторах [89].

Таблица 1.2. Мировая добыча и запасы РЗЭ [106]

Страна	Добыча РЗЭ, тонн		Запасы, тонн
	2022	2023	
Китай	210000	240000	44000000
Вьетнам	1200	600	22000000
Бразилия	80	80	21000000
Россия	2600	2600	10000000
Индия	2900	2900	6900000
Австралия	18000	18000	5700000
США	42000	43000	1800000
Гренландия	—	—	1500000
Танзания	—	—	890000
Канада	—	—	830000
ЮАР	—	—	790000
Таиланд	7100	7100	4500
Бирма	12000	38000	н.д.
Мадагаскар	960	960	н.д.
Малайзия	80	80	н.д.
Всего в мире (данные округлены)	300000	350000	110000000

1.3. Классические технологии извлечения РЗЭ и их вторичная переработка

Для растворения РЗЭ в минералах их необходимо перевести в растворимые и легко экстрагируемые формы подходящими методами, исходя из особенностей минералов [105]. Существует множество способов разложения редкоземельных концентратов. Их можно разделить на несколько типов: кислотный, основной и окислительный обжиг; хлорирование [105].

Для кислотного разложения используют серную, соляную и плавиковую кислоты. Кислотное разложение редкоземельных минералов характеризуется высокой способностью к разложению минералов различного состава. Однако метод имеет недостатки, связанные с плохой селективностью и сложными условиями эксплуатации, такими как коррозия [105].

К щелочному разложению относятся методы, включающие разложение гидроксидом натрия и обжигом карбоната натрия. Метод плавления с гидроксидом натрия может использоваться для разложения редкоземельных минералов, которые трудно разложить другими способами. Особенностью метода щелочного разложения является отработанный процесс с простым оборудованием. Недостатками являются потребность в концентрате высокого качества и тонкого помола, а также большие объемы образующихся сточных вод [105].

Метод окисления обжигом заключается в разложении концентрата бастнезита. Этот способ позволяет упростить процесс экстракционного разделения растворителем и снизить эксплуатационные расходы. Недостатком является выброс фтора, в виде отходящего газа, а также трудность очистки сточных вод от фтора, и образование хвостов, содержащие торий. Новый процесс выщелачивания разложившегося бастнезитового концентрата практически решает проблему фторсодержащих сточных вод за счет производства фторида церия [105].

Существует несколько методов разложения концентрата РЗЭ хлорированием. Методом высокотемпературного хлорирования можно получить безводные хлориды, которые используются для получения миш-металла [105]

Оригинальным методом является фракционная кристаллизация. Фракционная кристаллизация занимает много времени и требует большого труда. Работу часто начинают со смачивания тонкоизмельченного минерального порошка концентрированной серной кислотой. При прокаливании образуются сульфаты РЗЭ-элементов, которые можно растворить в ледяной воде. При прокаливании осадка полученного при К добавлении щавелевой кислоты, образуются оксиды РЗЭ, которые впоследствии разделяют [52].

Оригинальным методом является фракционная кристаллизация. Фракционная кристаллизация занимает много времени и требует большого труда. Работу часто начинают со смачивания тонкоизмельченного минерального порошка концентрированной серной кислотой. При прокаливании образуются сульфаты РЗЭ-элементов, которые можно растворить в ледяной воде. К водному раствору добавляют щавелевую кислоту, после чего образуется осадок, при прокаливании которого образуются оксиды РЗЭ, которые впоследствии разделяют [52].

В методе, основанном на ионообменном разделении раствор, содержащий ионы трехвалентных лантаноидов, пропускают через катионит, вследствие чего все лантаноиды адсорбируются в верхней части обменника. Затем при элюировании подходящим раствором происходит разделение. С увеличением эффективности данная технология превратилась в промышленный метод. С 1960 года постепенно на смену этому методу пришла экстракция, но он все еще применяется для получения РЗЭ, когда требуется чрезвычайная чистота, выше 99,9999% [52]

Жидкостная экстракция — это метод разделения, основанный на разных коэффициентах распределения, возникающих у растворенных веществ в определенных системах [52]. Разработанная технология показала высокую эффективность для

разделения РЗЭ. Несмешивающиеся растворители (водный и органический) текут в противоположных направлениях. Более легкий растворитель течет вверх, а более тяжелый вниз. Разделяемое вещество контактирует с обоими растворителями и растворяется в каждом потоке в соотношении, определяемом коэффициентом распределения [52].

Редкоземельные металлы получают электролизом расплавленных солей и методами металлотермического восстановления. Оксид металла обрабатывают плавиковой кислотой. Образовавшийся фторид восстанавливается кальцием. В последующем высокотемпературном процессе остатки кальция испаряются в вакууме. Остается очень чистый редкоземельный металл. Данной технологией получают La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu [52]. Данная технология не применима для металлов с высоким давлением паров. В этом случае оксид восстанавливают металлическим лантаном, имеющим низкое давление паров. Образуются оксид лантана и расплав собственно редкоземельного металла. Восстановление проводят в танталовом контейнере. При испарении восстановленные металлы осаждаются на стенках контейнера. Этот метод применим для Sm, Eu, Tm, Yb [52].

Альтернатива лантаноидам в промышленных целях в настоящее время невозможна [54]. Благодаря их уникальным свойствам и широкому применению важность и спрос на эти элементы постоянно растут [54].

Низкий уровень переработки и вторичного использования РЗЭ был обусловлен нерентабельностью [107]. Экономические последствия возникающего дефицита лантаноидов повышают актуальность эффективного использования возобновляемых источников из постоянно растущего числа различных типов отходов во всем мире [54].

Рост цен и проблемы с поставками привели к новым исследованиям и разработкам в этой области. Также проводятся исследования по снижению использования РЗЭ в технологических процессах, что связано с трудностями при переработке РЗЭ. Как известно РЗЭ в небольших количествах входят в состав сложных минералов [107]. Одновременно с ростом спроса, срок службы электронных продуктов сокращается, в результате чего образуется большое количество электронных отходов [108].

Возникает острая необходимость переработки РЗЭ из отходов промышленного производства [109]. Переработка обладает преимуществами над первичной добычей, так как РЗЭ уже отделены от примесей, в том числе радиоактивных, требуется меньше энергии, а также снижается зависимость от импорта [107]. Недостатком является то, что переработанные материалы, такие как магниты, теряют свою эффективность [107].

Недавно появились технологические разработки в переработке различных продуктов, содержащих РЗЭ (батарей, светодиодов, люминесцентных ламп, угля и золы продукты, магнитов) [110]. Таким образом, вполне вероятно, что городская добыча полезных ископаемых может легко стать важным сектором, производящим более экологически чистый источник РЗЭ, а также приносящий значительные социально-экономические выгоды [110].

В 2014 году только 1 или 2% редкоземельных элементов в предметах, вышедших из эксплуатации, подвергались вторичной переработке по сравнению со сталью и железом (90%), металлами платиновой группы (80%), алюминием (70%) и медью (60%) [87].

Несмотря на то, что текущий уровень переработанных РЗЭ остается низким, ожидается, что будущие технологические разработки или рост цен на сырье приведут к росту восстановления РЗЭ из отходов. Ниже приведены примеры переработки аккумуляторов, люминесцентных ламп, магнитов и других продуктов, вышедших из употребления.

Катодная часть отработанных NiMH аккумуляторов представляет собой гидроксид никеля, а анод содержит миш-металлы [Ce, La, Nd, Pr] и Ni, Co, Al и Mn [108]. В работе [111] авторы изучали восстановление РЗЭ из отработанных NiMH аккумуляторов с использованием 2 моль/л H_2SO_4 в качестве выщелачивателя при 20°C в течение 2 часов [108].

Переработка никель-металлогидридных аккумуляторов предполагает плавку при 1500°C, гравитационное отделение шлака оксида РЗЭ от сплава Ni-Co в плавильной печи, последующее гранулирование шлака в потоке воды с последующей обработкой гранул для производства РЗЭ высокой чистоты [87].

Люминесцентные лампы содержат слой люминофора на внутренней поверхности. Этот фосфоресцирующий материал всегда содержит редкоземельные люминофоры [87]. Люминофоры как отходы представляют собой проблему токсичности, но, с другой стороны, являются концентрированным источником различных лантаноидов либо в форме сухого порошка, либо в виде влажного шлама [109]. Целью переработки этих люминофоров является восстановление редкоземельных элементов люминофора в виде отдельных оксидов и фосфатов, пригодных для изготовления новых люминофоров и других продуктов [87]. Отработанные люминесцентные лампы являются хорошим источником для восстановления иттрия и европия [108]. Так на люминофоры приходится 79% мирового потребления иттрия [108]. 96% мирового потребления европия приходится на производство фосфора [108].

Переработка фосфора компанией SolvayRareEarth Systems состоит из двух основных этапов — восстановление люминофорного порошка из отработавших люминесцентных ламп и производство чистых индивидуальных порошков оксидов и фосфатов редкоземельных элементов из восстановленного порошка. Второго этапа требуется установка для экстракции растворителем и разделения редкоземельных. [87].

Переработка редкоземельных магнитных сплавов началась с переработки отходов производства магнитов Nd-Fe-B. Самый простой в переработке материал — отходы металлообработки (стружка). Его собирают, очищают и переплавляют с первичным магнитным сплавом [87]. Однако мощность магнита уменьшается с увеличением соотношения отходов к исходному сплаву, что ограничивает количество стружки, которую можно переработать таким образом. Этот тип рециркуляции очень редко применяется для магнитной стружки Sm-Co, поскольку потери паров Sm чрезмерны. Отходы магнитов Sm-Co иногда плавят для извлечения кобальта, и в этом случае самарий теряется [87]. Для извлечения самария используют процесс выщелачивания, поскольку их можно растворить в 3 моль/л HCl, HNO₃ или H₂SO₄ [108]. Однако обработка и извлечение редкоземельных металлов из магнитов SmCo не набрала оборотов из-за доступности более дешевых и более сильных магнитов NdFeB.

Переработка магнитов, вышедших из эксплуатации, началась в Китае, Японии и Франции [87]. Японские компании, например, разработали автоматизированные системы для извлечения редкоземельных магнитов из переработанных продуктов, отходящих от использования, например, кондиционеров и дисковых накопителей. Эти магниты затем повторно используются в новых моделях кондиционеров и т. д.

Ежегодно для полировки стекла используется около 15 тысяч тонн оксидов редкоземельных элементов [87]. После использования полировальный порошок загрязняется, что вызывает неравномерную полировку. В Северной Америке и Европе очень мало перерабатываемых полировальных порошков, однако значительное их количество имеется в Японии и, вероятно, в Китае [87]. Процесс очистки включает в себя сушку суспензии отходов полировального порошка и отделение частиц диоксида кремния и оксида алюминия от частиц церия методами гравитации, размерной и электростатической дифференциации. Однако рентабельность переработки зависит от цен на редкоземельные металлы.

Большая часть катализаторов снижения выбросов автомобилей после использования подвергается вторичной переработке — для восстановления палладия, платины и родия, но не для восстановления редкоземельных элементов. Отсутствие

извлечения редкоземельных элементов связано с небольшой концентрацией редкоземельных элементов в каталитических нейтрализаторах выбросов, около 5 % от массы. Также важным фактором является то, что доминирующим редкоземельным элементом в катализаторах является дешевый церий [87].

РЗЭ считаются жизненно важной группой элементов для функционирования современного общества. Однако способы их производства — как из первичных, так и из вторичных материалов — представляют собой серьезную экологическую проблему. И наоборот, разработка модели экономики замкнутого цикла для возобновляемых источников энергии может улучшить потоки материалов и энергоэффективность во многих секторах [110].

Методы переработки РЗЭ из отходов сравнительно затратны и, кроме того, часто являются источником других неорганических отходов [112]. Кроме того, они оказывают существенное негативное воздействие на окружающую среду и требуют высоких затрат [113]. Традиционные методы дороги или зачастую малоэффективны для очистки сточных вод, содержащих металлы с низкой концентрацией [114]. Также недостатками является образование большого объема загрязненной воды, и высокий расход химических реактивов [54]. В связи с этим возникает необходимость применения альтернативных методов извлечения РЗЭ.

1.4. Биосорбция и биоаккумуляция как основа биотехнологии извлечения РЗЭ из различных сред

Разработка биопроцесса, составляющего цепочку производства РЗЭ, перспективна и инновационна для минерально-сырьевого сектора. Альтернативные, чистые технологии извлечения и разделения РЗЭ необходимы для удовлетворения текущих тенденций, направленных на повышение эффективности гидрометаллургических предприятий [2]. Существуют два направления использования биологической очистки, как промышленного процесса удаления и разделения РЗЭ: использование активной биомассы (биоаккумуляция) и использование биоматериалов в качестве биосорбентов для повторного использования и переработки (биосорбция).

Процесс биосорбции прежде всего представляет собой связывание металла функциональными группами на поверхности клеточной стенки. Поскольку адсорбция является поверхностным процессом, биосорбент с большой площадью поверхности благоприятствует адсорбции ионов металлов, поскольку обеспечивает большую площадь контакта [115]. Биосорбент, используемый в процессе биосорбции, должен быть метаболически неактивным [2]. Эта характеристика важна, поскольку она позволяет

извлекать РЗЭ и использовать их повторно, так как достигнутое равновесие можно смещать в любую сторону — влево при очистке сточных вод или вправо, если необходимо удалить и утилизировать сорбат [24].

Преимущество использования инактивированной биомассы в качестве биосорбентов состоит в том, что живые клетки имеют ограничения роста, в основном из-за возможной токсичности РЗЭ, а также из-за высокой кислотности растворов, обеспечивающей растворимость ионных разновидностей РЗЭ [116].

Биосорбция как биотехнологический подход считается более эффективной и дешевой альтернативой традиционным химическим методам переработки лантаноидов [117–119]. В целом исследования по биосорбции РЗЭ только начинают развиваться, при этом задействовано лишь несколько видов организмов, и не все РЗЭ изучены [2]. Показано, что различные органические остатки животного или растительного происхождения или биомасса различных организмов (водорослей, грибов и бактерий), адсорбируют различные лантаноиды [54, 117]

В исследовании [120] лиофилизированная биомасса полиэкстремофила *Galdieria ulfurarum* была использована для извлечения РЗЭ из люминофоров отработанных люминесцентных ламп. В состав люминофора входили 91,6% иттрия и 6,7% европия. Церий, гадолиний, тербий и лантан присутствовали в следовых количествах. Наилучшие показатели биосорбции были достигнуты через 5 минут взаимодействия и дозе биосорбента 0,5 мг/мл. Наибольшая сорбция наблюдалась для иттрия (34,6 мг/г, 82,9%) и церия (4,01 мг/г). Для остальных РЗЭ сорбция составила менее 2 мг/г.

В работе [121] биомасса бактерии *Serratia marcescens* применялась для биосорбции иттрия. Методом биосорбции из раствора было извлечено 123,65 мг/г иттрия. Биосорбция иттрия *Serratia marcescens* происходила при сочетании ионного обмена, электростатического притяжения и комплексообразования. Авторы приходят к выводу, что *Serratia marcescens* можно использовать в качестве эффективного биосорбента для извлечения иттрия из сточных вод. В работе [122] клетки *Deinococcus radiodurans* применялись для аккумуляции европия. В течение 3 часов было удалено 81% европия.

Грамотрицательная бактерия *Pseudomonas sp.* применялась для ремедиации лантана [123]. Бактерия накапливала металл в количестве 950 мг/г биомассы. В накоплении лантана биомассой может быть задействован комбинированный механизм ионного обмена-комплексообразования-микропреципитации.

Процесс биоаккумуляции сложнее биосорбции. Иногда ее называют активной биосорбцией. На первом этапе достигается равновесие на поверхности клетки

(биосорбция), а затем следуют этапы, связанные с транспортировкой загрязнителя (в основном через энергозатратные активные транспортные системы) внутрь клеток. Таким образом, при биоаккумуляции доступно больше мест связывания ионов металлов. Биоаккумуляция протекает медленно и для ее протекания необходимо выполнение некоторых условий. Поскольку этот процесс зависит от клеточного метаболизма, он может замедляться метаболическими ингибиторами, такими как низкая температура и недостаток источников энергии(света) [124].

В настоящее время научных работ по биоаккумуляции интересующих нас редкоземельных элементов крайне мало. Один из немногих примеров — это работа, в которой одноклеточная красная водоросль *Galdieria phlegrea* была использована в качестве экспериментального организма для изучения биоаккумуляции РЗЭ из люминофоров, электронных отходов от осветительных технологий [125]. Исследование показывает, что *Galdieria phlegrea* может расти в присутствии люминофоров и накапливать РЗЭ. Обогащенная биомасса является многообещающей матрицей для дальнейшего применения в биотехнологии. В другой работе одноклеточная красная водоросль *Galdieria phlegrea* была использована в качестве экспериментального организма для изучения биоаккумуляции РЗЭ из люминофоров, электронных отходов от осветительных технологий [125]. Исследование показывает, что *Galdieria phlegrea* может расти в присутствии люминофоров и накапливать РЗЭ. Обогащенная биомасса является многообещающей матрицей для дальнейшего применения в биотехнологии. Также было проведено исследование влияния накопления наночастиц $\text{CeO}_2\text{-NP}$ на рост, физиологические, молекулярные и ферментативные антиоксидантные реакции двух пресноводных цианобактерий [126], *Anabaena laxa* и *Nostoc muscorum*. По сравнению с *Nostoc muscorum*, *Anabaena laxa* показала более высокое накопление $\text{CeO}_2\text{-NP}$ (62,26 и 184,19 мкг/г) и эффективность удаления (92% и 91,5%) на умеренном и высоком уровне содержания наночастиц соответственно.

Цианобактерии являются полиэкстремофильными организмами, способными справляться с высокой щелочностью, температурой, концентрацией солей и наличием различных загрязнителей в питательной среде. Среди цианобактерий *Arthrospira platensis* привлекает больше внимания благодаря своему уникальному химическому составу, выраженному в высоком содержании белков и углеводов. Кроме того цианобактерия является важным источником витаминов, минералов и каротиноидов, а также отличается высокой накопительной способностью по отношению к ионам металлов [25–28]. *Arthrospira platensis* можно считать идеальным модельным объектом, для разработки эффективных

технологий извлечения загрязнителей из водных сред [29–34]. Важно отметить, что спирулина является технологически удобным объектом, с которым легко работать как в лабораторных, так и в промышленных условиях, что существенно облегчает реализацию разработанной технологии биоремедиации [35].

Цианобактерия *A. platensis* успешно применялась для удаления тяжелых металлов, в том числе РЗЭ, из растворов и сточных вод [30, 31, 36–43]. Из редкоземельных элементов, наиболее изученными в этом смысле являются La и Ce, также небольшое число исследований, проведенных как в Молдове, так и за рубежом, относятся к извлечению Nd, Yb, Sm, Dy, Tb [44–51].

1.5. Влияние РЗЭ на живые организмы

РЗЭ за последние два десятилетия претерпели беспрецедентный рост технологического использования, что подразумевает растущее распространение РЗЭ в окружающей среде и на производстве [127]. Было предсказано, что промышленное и сельскохозяйственное использование РЗЭ и связанное с этим загрязнение окружающей среды будут быстро расти в ближайшие несколько десятилетий [128]. Поэтому накопление РЗЭ в окружающей среде привлекает все больше внимания [129]. Однако информации о токсичности и накоплении этих металлов недостаточно [7].

В научной литературе возникло противоречие о характере воздействия РЗЭ на организмы. [127]. Некоторые исследования показали ингибирующее воздействие почвенных добавок, содержащих РЗЭ, на растения и живые организмы; токсичность лантаноидов для водных ракообразных и одноклеточных водорослей была доказана на основе продолжительных биотестов [130, 131]. Однако несколько исследований продемонстрировали благотворное воздействие РЗЭ при низких концентрациях и ингибирующее действие при более высоких уровнях на наземные растения, а также водоросли и другую растительность [110].

РЗЭ широко применяются в сельском хозяйстве из-за их положительного влияния на урожайность и качество сельскохозяйственных культур, хотя их влияние на окружающую среду недостаточно проверено [54, 132]. Всхожесть озимой пшеницы, лука и баклажанов увеличивалась после обработки семян соответствующей концентрацией РЗЭ [133]. Однако, вследствие биоаккумуляции РЗЭ растениями, металлы могут поступать по пищевой цепи в организм человека, влияя на безопасность пищевых продуктов и здоровье человека. [129]

Токсичность лантаноидов для различных организмов описана в ряде работ [54, 134–136], но предельно допустимые концентрации, пороги и уровни токсичности

недостаточно определены [137]. Для каждого организма или вида токсичность разных лантаноидов различна, но точные эффекты остаются неизвестными [53, 54]. Накопление элементов в клетках водорослей представляет собой очень сложный механизм и зависит от свойств биологического вида (типа, размера, формы и степени развития), элемента (заряда, химической формы, концентрации) и условий среды (рН, тип и концентрация солей металлов, наличие комплексообразователей и др.) [54, 138].

Было доказано, что добыча РЗЭ влияет на здоровье человека, поскольку эти элементы накапливаются в волосах, моче или крови не только горняков, которые подвергаются непосредственному воздействию этих элементов, но и жителей, проживающих вблизи районов добычи полезных ископаемых. [9] Ежедневное воздействие РЗЭ на человека может также происходить из-за других факторов, таких как неправильное обращение с электронными отходами или большой объем дорожного движения, поскольку они используются для разработки технологических устройств и в качестве добавок к дизельному топливу. Хотя уровни РЗЭ в окружающей среде и продуктах питания в настоящее время незначительны и не представляют серьезной угрозы для здоровья человека, их следует рассматривать как потенциальный будущий риск, поскольку ожидается, что концентрация РЗЭ со временем будет увеличиваться [9].

На сегодняшний день получено относительно мало информации о биологических эффектах, связанных с РЗЭ, в результате исследований биоаккумуляции и биоанализов на животных, растениях и клеточных моделях [127]. Вероятный биологический эффект лантаноидов связан со сходством их ионных радиусов и координационных чисел с такими элементами, как Ca, Mn, Mg, Fe или Zn которые необходимы живым организмам и для которых существуют механизмы активного поглощения из окружающей среды. Другим аспектом является их способность образовывать устойчивые комплексы с органическими молекулами [139]. Замещение ионов незаменимых металлов включает, например, изменения активности фермента, конформации белка или полимеризации. Кроме того, изменения в использовании или распределении ионных каналов влияют на удельную проницаемость мембраны и соотношение ионов в клетке [54]. РЗЭ проникают через внутриклеточные мембраны, генерируют активные формы кислорода (АФК), перекисное окисление липидов и модулируют антиоксидантную активность [7]. В свою очередь, воздействие РЗЭ влияет на ряд конечных результатов, таких как рост и дифференцировка клеток, структура и стабильность мембран или некоторые специфические функции, такие как фотосинтетическая активность и деление клеток. Литература по исследованиям на животных и ограниченные данные о профессиональном воздействии на человека

позволяют предположить, что РЗЭ вызывают тканеспецифическую биоаккумуляцию и повреждают легкие, печень и мозг. Усиление побочных эффектов было обнаружено при совместном воздействии РЗЭ и кислотных загрязнителей [127].

Воздействие РЗЭ связано с рядом заболеваний, таких как анемия или эндомиокардиальный фиброз. Образ жизни (курение и употребление алкоголя) может способствовать увеличению воздействия РЗЭ [9].

РЗЭ представляют собой потенциальный риск для окружающей среды и здоровья человека. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выявить более тесные причинно-следственные связи между патологическим статусом и воздействием РЗЭ.

Биологическая роль иттрия неизвестна [140], хотя он встречается у большинства видов, включая человека, где он концентрируется в печени и костях. Его растворимые соли умеренно токсичны. Растворимые соли иттрия, такие как нитрат, считаются слаботоксичными, а нерастворимые, такие как сульфат или оксид, считаются нетоксичными. Тем не менее, этот элемент выступает канцерогенном для некоторых животных.

В работе [141] исследовали поглощение и распределение иттрия растениями кукурузы. Концентрации иттрия до 1 мг/л не влияла на рост растений и баланс питательных веществ. Концентрация иттрия 10 мг/л приводила к накоплению в корнях и тяжелым симптомам дефицита фосфатов, оказывала вредное воздействие на рост растений, снижая производство биомассы на 93% для побегов и на 88% для корней по сравнению с контролем.

В работе [142] проводился анализ токсичности оксида иттрия и ионов иттрия. В качестве модельного микроорганизма, использовались дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Результат показал, что наночастицы Y_2O_3 (20 мг/5 мл) и YCl_3 (5 мг/5 мл) вызвали окислительный стресс в дрожжевых клетках. Ионы вызывают окислительный стресс и вызывают денатурацию белка, что, в свою очередь, вызывает образование протеасом для устранения денатурированных белков.

В исследовании [143] был проведен стандартизированный тест на токсичность на эмбриональное развитие устрицы *Crassostrea gigas* для оценки воздействия иттрия. Средняя концентрация эффективной дозы (EC50) для иттрия составила от 147 до 221,9 мкг/л (24 и 48 ч). Сравнение порогов токсичности с другими типами загрязнителей показало, что итрий является элементом со средней токсичностью для эмбрионов *C. gigas*.

Празеодим не имеет известной биологической роли и проявляет низкую токсичность. Он не представляет никакой экологической угрозы для растений и животных [140].

В работе [144] было проведено исследование острой токсичности оксида и нитрата празеодима для крыс и мышей. Значения летальной дозы для нитрата празеодима, вводимого внутрь составило 290 мг/кг для самок мышей и 245 мг/кг для самок крыс. Наблюдалась значительная половая разница в чувствительности. Нитрат празеодима, вводимый внутрибрюшинно, были в 10 раз более токсичен для самок, чем для крыс-самцов. В публикации [145] изучены фармакология и токсикология хлорида празеодима при внутрибрюшинном и пероральном введении мышам мужского пола. Вещество продемонстрировало отсроченную острую токсичность. При этом хлориды оказались гораздо менее токсичными, чем нитраты, как при внутрибрюшинном, так и при пероральном приеме.

Целью исследования [146] было выявление ключевых молекулярных реакций, связанных с воздействием и токсичностью празеодима у молоди радужной форели. Празеодим вызывал существенные изменения в экспрессии генов, связанных с детоксикацией ксенобиотиков, гомеостазом железа и митохондриальным дыханием. Эти эффекты наблюдались при концентрациях, которые можно обнаружить в загрязненной водной среде.

В исследовании [129] были изучены физиологические, биохимические и ультраструктурные реакции водного растения *Spirodela polyrrhiza* на повышенные концентрации празеодима. Накопление празеодима в биомакромолекулах уменьшалось в целлюлозе и пектине, общем белке, полисахаридах, липидах. Значительное увеличение содержания МДА и снижение содержания фотосинтетического пигмента, растворимого белка и ненасыщенных жирных кислот показали, что празеодим вызывает окислительный стресс.

Европий также не имеет доказанной биологической роли. Его трудно выделить среди различных лантаноидов в организме человека. Предполагается, что он следует тому же метаболическому пути, что и кальций со стронцием. Соли европия могут быть слегка токсичными при проглатывании, но нерастворимые соли совершенно нетоксичны [140].

Влияние европия на мышей *in vivo* было изучено при помощи наностержней гидроксида европия (III) [147]. Краткосрочные и долгосрочные исследования токсичности показывают нормальные гематологические показатели крови и клинические биохимические показатели сыворотки, за исключением небольшого повышения уровня

ферментов печени. Гистологическое исследование жизненно важных органов, обработанных наностержнями (печень, почки, селезенка и легкие), не выявило или выявило только легкие гистологические изменения, которые указывают на легкую токсичность при более высокой дозе наностержней. Также эта группа исследователей оценила цитогенетическую токсичность *in vivo* внутрибрюшинно введенных наностержней гидроксида европия (III) у самцов и самок швейцарских мышей-альбиносов путем анализа хромосомных aberrаций, митотического индекса, микроядра из костного мозга и периферической крови [148]. Результаты анализа не выявили существенных изменений по сравнению с контрольной группой. Кроме того, исследование как костного мозга, так и периферической крови не выявил существенных различий в индукции микроядер по сравнению с контрольной группой.

В рамках исследования [149] сравнивали влияние европия на клетки *Brassica napus* при концентрациях 0,67–200 мкмоль. Полученные данные подтверждают токсическое действие европия, так как наблюдается снижение роста клеток в присутствии высоких концентраций металла, а также снижение как жизнеспособности клеток, так и выработки фенольных соединений.

Хлорид и нитрат гадолиния, умеренно токсичны при пероральном поступлении. При этом нерастворимые соли не вызывают токсичности. Предположительно соли гадолиния канцерогенны [140]. При введении в организм ион гадолиния проявляет токсичность [150]. Пероральная токсичность соединений низка [144]. Хлорид гадолиния при нейтральном pH крови переходит в нерастворимый гидроксид гадолиния [150].

Гадолиний — единственный РЗЭ, который намеренно вводят пациентам в качестве контрастного вещества при проведении медицинских процедур [110, 151, 152]. Использование контрастных веществ на основе гадолиния для магнитно-резонансной ангиографии и магнитно-резонансной томографии является основным путем прямого воздействия и накопления гадолиния у людей. Следовательно, водная среда все чаще подвергается воздействию гадолиния из-за его выведения через мочевыводящие пути пациентов после обследования.

Исторически контрастные вещества на основе гадолиния считались чрезвычайно безопасными [153]. Однако ряд исследований показал, что гадолиний, используемый в качестве контрастного вещества, вызывает разрушительное системное фиброзирующее заболевание — нефрогенный системный фиброз у пациентов со сниженной функцией почек. Гадолиний может накапливаться в почках или мышцах, вызывая почечную недостаточность и фибромиалгию. [9, 127, 153, 154]. Это состояние характеризуется

фиброзной инфильтрацией кожи и других органов [155]. Не все пациенты с заболеванием почек подвергаются риску развития нефрогенного системного фиброза, а только те, у кого острое или хроническое заболевание почек на поздней стадии [156].

Известно повышенное накопление Gd в таких тканях, как кости, почки, печень и мозг, после многократного применения контрастных веществ, даже у пациентов с нормальной функцией почек [110, 155]. Были обнаружены избыточные концентрации гадолиния в головках бедренных костей пациентов, подвергшихся воздействию хелатного гадолиния [127]. Этот результат был связан с повышенным риском высвобождения эндогенного гадолиния у пациентов с повышенной скоростью резорбции кости. Согласно исследованию [157] токсичность гадолиния может возникнуть у лиц с нормальной функцией почек. Распространенными симптомами были боли в центральной части туловища и периферические боли в руках и ногах. На поздних стадиях наблюдалось утолщение кожи дистальных отделов рук и ног и эластичной подкожной ткани. Также было распространено затуманенное мышление. Пациенты, страдающие жалобами на суставы, выражали беспокойство. Был придуман термин «болезнь отложения гадолиния» [158]. Эксперименты на животных продемонстрировали накопление Gd в мозге после повторного введения агентов [155]. Основная причина задержки гадолиния остается неясной.

Долгосрочные и кумулятивные эффекты сохранения гадолиния в мозге и других органах еще не изучены [158]. Исследования цитотоксичности показали, что контрастные вещества на основе гадолиния повышают уровни ферментов MMP-1 и TIMP-1, возможно, вмешиваясь в биологические процессы, в которых участвует коллаген [9].

В исследовании [152] дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* использовались в качестве модельного организма для изучения механизмов молекулярной и клеточной токсичности, а также путей детоксикации, участвующих в реакции на стресс от гадолиния. Несколько генов дрожжей, играющих ключевую роль в ответ на стресс, вызванный гадолинием, являются ортологами генов человека. Эти гены связаны с почечной дисфункцией, плотностью костей и ионным гомеостазом у людей, что дает интересные возможности для лучшего понимания риска для здоровья и воздействия на окружающую среду, связанного с гадолинием.

Исследование [151] посвящено оценке влияния гадолиния на развитие четырех видов морских ежей: двух из Европы, *Paracentrotus lividus* и *Arbacia lixula*, и двух из Австралии, *Heliocidaris Tuberculata* и *Centrostephanus Rodgersii*. Чувствительность к гадолинию сильно различалась, что подчеркивает важность тестирования токсичности у

нескольких видов для оценки риска. Результаты анализов загрязнения, основанных на одном биологическом виде, могут вводить в заблуждение в отношении оценки риска опасности.

Растущее число сообщений, в которых упоминается токсичность гадолиния, особенно связанных с медицинским применением гадолиния, требует улучшения оценки соотношения риска и пользы от его использования.

Эрбий не имеет известной биологической роли и имеет низкую токсичность. Количество эрбия в организме человека весьма невелико, но замечено, что соли эрбия стимулируют обмен веществ [140].

Не существует оценок количества эрбия у среднестатистического взрослого человека. Также не отслеживалось его содержание в рационе. Эрбий не усваивается корнями растений, поэтому мало попадает в основную пищевую цепь. Эрбий может быть слегка токсичен при проглатывании, но нерастворимые соли нетоксичны. Считается что эрбий не представляет экологической угрозы для растений и животных [140]. В то же время фармакологическое и токсикологическое исследование хлорида эрбия на мышах показало, что это вещество обладают отсроченной острой токсичностью [159]. В работе [160] оценивали долгосрочное влияние эрбия на несколько поколений ракообразных *Daphnia magna* исследовалось влияние различного времени воздействия в трех поколениях. Результаты показали, что хроническое воздействие эрбия на несколько поколений дафний снижает выживаемость, рост и размножение, снижает активные формы кислорода, ферментативную активность во всех поколениях.

1.6. Выводы по первой главе

1. Иттрий, празеодим, европий, гадолиний и эрбий широко применяются в различных областях промышленности. РЗЭ умеренно распространены в земной коре. Они встречаются в более чем 200 минералов, при этом коммерческой ценностью обладают около 10 минералов.

2. Традиционные методы извлечения и разделения РЗЭ сравнительно затратны и имеют недостатки, связанные с образованием большого объема сточных вод, токсичных соединений и т.д. Существует острая необходимость переработки РЗЭ из отходов промышленного производства.

3. Применение биологических методов для извлечения металлов имеет преимущества перед традиционными технологиями. Биологические методы обладают высокой аккумуляционной способностью, эффективно применяются для очистки

растворов с низким содержанием металлов, производят небольшое количество отходов, обладают низкой ценой и могут внедряться в существующие схемы очистки сточных вод.

4. Изучение возможности применения биологических объектов для извлечения РЗЭ находится на мировом уровне в начальной стадии. Таким образом, накопление новых данных в этой области имеет огромное фундаментальное и практическое значение.

5. Информации о токсичности и накоплении РЗЭ недостаточно и зачастую она носит противоречивый характер. Ввиду неоднозначного воздействия соединений РЗЭ на живые организмы, необходимо исследовать влияние на каждый конкретный вид.

6. Спирулина, ввиду высокой аккумулярующей способности по отношению к металлам, способности роста в экстремальных условиях, широкому применению в различных биотехнологических процессах, является перспективной для использования в целях извлечения РЗЭ из водной среды.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Материалы

2.1.1. Реагенты

Растворы редкоземельных металлов с необходимой концентрацией готовили растворением солей соответствующих металлов в деионизированной воде. Использовали следующие соли: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany), а также азотную кислоту и гидроксид натрия.

2.1.2. Объект исследований — цианобактерия *Arthrospira platensis*

В качестве объекта исследования был использован штамм цианобактерии *Arthrospira platensis* CNMN-CB-02, из коллекции непатогенных микроорганизмов (Институт микробиологии и биотехнологии). Биомассу культивировали на среде SP-1, которая состоит из макроэлементов (г/л) — NaNO_3 – 2,5 г/л; NaHCO_3 – 8,0 г/л; NaCl – 1,0 г/л; K_2SO_4 – 1,0 г/л; Na_2HPO_4 – 0,2 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л [161]. Также в среду добавлялся раствор микроэлементов (мг/мл среды) — H_3BO_3 – 2,86 мг/л; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 1,81 мг/л; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,08 мг/л; MoO_3 – 0,015 мг/л; FeЭДТА – 1 мл/л [161].

Для экспериментов по биосорбции биомассу выращивали при температуре 25–28°C, освещенности $\sim 37 \mu\text{M}$ фотонов $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$, pH 8–9 в течение первых двух суток роста. Следующие четыре дня культивирования биомасса росла при температуре 30–32°C, pH 9–10, освещение $\sim 55 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Затем биомассу отделяли от питательной среды фильтрованием, высушивали при 105°C, гомогенизировали и использовали в качестве биосорбента.

2.2. Схемы экспериментов

2.2.1 Эксперименты по биосорбции

Для изучения влияния pH на сорбцию РЗЭ значения pH варьировали от 2,0 до 6,0. Измерения проводили pH-метром Ohaus Starter 3100 с электродом ST310. Калибровка проводилась по трем точкам буферными растворами Ohaus со значениями pH 1,68, 4,01 и 7,00. Раствор с начальным pH доводили до требуемых значений pH с помощью NaOH и HNO_3 (Merck, Germany).

В ходе проведения эксперимента, мерным цилиндром отмеряли 20 мл раствора с концентрацией металла 10 мг/л и переливали в коническую колбу. Далее на аналитических весах взвешивали 100 мг сухой биомассы *Arthrospira platensis* и помещали

в раствор. Колбы помещались на платформенный орбитальный шейкер Heidolph Unimax 1010 для перемешивания при 200 об/мин.

Для оценки влияния различных концентраций элементов на биосорбцию использовали описанную выше методику, за исключением того, что использовали концентрации металлов 10, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 мг/л при оптимальных значениях pH для каждого элемента, выявленных в эксперименте по выявлению влияния pH на процесс биосорбции.

Изучение влияния времени на сорбцию проводили при концентрации металла в растворе 10 мг/л при оптимальном pH для каждого элемента. Были выбраны следующие временные интервалы: 3, 7, 15, 30, 45, 60 и 120 минут.

Изучение влияния температур при концентрации металла в растворе 10 мг/л и оптимальном pH. Сначала колбу с раствором устанавливали на магнитную мешалку Labtex MS-200 LT и производили нагрев при температурах 20, 30, 40 и 50°C и 200 об/мин. По достижении требуемой температуры в раствор добавляли 100 мг биосорбента.

Все эксперименты проводились в трехкратной повторности. После проведения эксперимента растворы фильтровали через фильтры бумагу «Красная лента» с помощью колбы Бунзена, воронки Бюхнера и вакуумного насоса. Полученные растворы подкисляли и переливали в пробирки 10 мл.

2.2.2 Эксперименты по биоаккумуляции

В экспериментах по биоаккумуляции на первые сутки роста биомассы в среду культивирования, добавляли раствор металлов (стандарт для ААС, Merck, Германия) в концентрациях 10, 20 и 30 мг/л по металлу. Биомассу выращивали в среде, содержащей РЗЭ, в течение шести дней, поддерживая следующие параметры: температура 25–28°C, освещенность $\sim 37 \mu\text{M фотонов} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, pH 8–9 в течение первых двух дней роста и температура 30–32°C, pH 9–10, освещенность $\sim 55 \mu\text{M фотонов} / \text{м}^2 / \text{с}$ в течение следующих четырех дней культивирования [162]. Культивирование биомассы проводили в колбах Эрленмейера объемом 250 мл с рабочим объемом 100 мл. Биомассу, используемую в качестве контроля, выращивали на той же среде культивирования, но без добавления металлов. По окончании цикла культивирования спирулину из опытных и контрольных вариантов отфильтровывали. Растворы подкисляли и переливали в пробирки на 10 мл. Полученную биомассу стандартизировали при концентрации 10 мг/мл и подвергали трехкратному циклу замораживания-оттаивания с целью ее подготовки для биохимических анализов.

Все опыты были проведены в трех повторностях.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Нейтронно-активационный анализ

Элементный состав биомассы *A. platensis* был определен методом НАА на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия). Процедура облучения и анализа биологических образцов описаны в [30, 31].

Для определения элементов с короткоживущими изотопами (Mg, Al, Cl, Ca, Mn и I) образцы облучали в течение 3 мин при потоке нейтронов $1,2 \cdot 10^{12} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Наведенную гамма-активность измеряли в течение 15 мин с использованием детекторов Canberra HPGe (Mirion Technologies, Atlanta, GA, USA) [161]. Для определения элементов с долгоживущими изотопами (Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Br, Sb, Ba, Cs, U) образцы облучались в течение 4 суток при потоке нейтронов $1,1 \cdot 10^{11} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и наведенную гамма-активность измеряли в течение 30 мин и 90 мин после 4 и 20 дней распада, соответственно [161]. Регистрация спектров, анализ и расчеты концентраций выполняли с использованием программного пакета Genie 2000 (Mirion Technologies, Atlanta, USA) и программного обеспечения, разработанного в ОИЯИ [161].

Контроль качества был обеспечен использованием сертифицированных стандартов: 1547, 1575a, 1633b, 1632c, 2710. Стандарты были облучены в тех же условиях, что и образцы. Измеренные концентрации и паспортные значения хорошо согласуются.

2.3.2. Инфракрасная спектроскопия

Функциональные группы на поверхности цианобактерии определяли с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Alpha Platinum-ATR (Bruker Optics, Ettingen, Germany). Для проведения измерений биомассу сушили до постоянного веса при 105°C , а затем гомогенизировали. Всего было выполнено 24 сканирования на образец в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ [161].

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности биомассы изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D FEG (FEI, Hillsboro, OR, USA). Биомасса сушилась до постоянного веса и гомогенизировалась. На алюминиевый столик наклеивался углеродный скотч, на который тонким слоем наносилась биомасса. Сканирование проводилось в низком вакууме.

2.3.4. Оптико-эмиссионная спектроскопия

Определение концентрации РЗЭ проводил на ИСП-ОЭС PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Jena, Germany). Для построения градуировочного графика использовали одноэлементные калибровочные стандарты Merck Certipur® (Merck, Germany). Для определения элементов были выбраны следующие аналитические линии: Y — 371.030 нм, Pr — 440.882 нм, Eu — 412.970 нм, Gd — 342.247 нм и Er — 390.631 нм.

2.3.5. Определение биохимических параметров *A. platensis*

Количественными параметрами, оцениваемыми после экспериментов по биоаккумуляции, были количество биомассы, содержание белков, фикобилипротеинов, углеводов, β -каротина, хлорофилла α , липидов и малондиальдегида, антиоксидантная активность. Измерения в рамках спектрофотометрических методов проводили на спектрофотометре T60 Visible Spectrophotometer (PG Instruments Limited, United Kingdom). Полученные значения биомассы выражали в г/л, а остальные параметры выражали в специфических единицах.

Количественное определение биомассы *A. platensis*

Количество биомассы определяли косвенно в конце эксперимента путем измерения оптической плотности суспензии спирулины при 620 нм [163, 164]. Количество биомассы, выраженное в г/л, рассчитывали на основе корреляции между оптической плотностью суспензии биомассы и массой клеточной фракции в суспензии. Суспензию спирулины разбавляли до получения оптической плотности в диапазоне абсорбции 0,1–0,4.

Определение количества белка в биомассе *A. platensis*

Содержание белка определялось по методу Лоури, основанному на образовании медно-белкового комплекса в щелочных условиях [55]. Для экстракции белка 10 мг биомассы смешивали с 0,9 мл 0,1 М NaOH в течение 30 мин. Затем 0,2 мл полученного гидролизата смешивали с 0,8 мл дистиллированной воды и 1,5 мл смеси 49 частей 2% раствора Na₂CO₃ в 0,1 М NaOH и 1 части 0,5% раствора CuSO₄ в 1% C₄H₄O₆Na₂. Через 10 мин реакции при комнатной температуре добавляли 0,5 мл реактива Фолина-Чокалтеу (F9252 (SigmaAldrich, Дармштадт, Германия) в разведении 1:3. Смесь перемешивали в течение 40 мин, после чего измеряли поглощение при 720 нм [61]. Содержание белка определяли с использованием калибровочной кривой для бычьего сывороточного альбумина. Чувствительность теста составляла 2 мкг/мл.

Определение количества углеводов в биомассе *A. platensis*

Содержание углеводов определяли спектрофотометрическим методом, основанным на взаимодействии углеводов с реагентом «Антраон» ($C_{14}H_{10}O$) в кислой среде. Интенсивность окраски образующегося гидроксиметилфурфурола прямо пропорциональна содержанию углеводов в пределах 0,02–0,10 мкг/мл. В ходе эксперимента 20 мкл суспензии биомассы (10 мг/мл) смешивали с 2 мл 0,5%-го реагента Антраон в серной кислоте (66%). Гидролиз проводили на водяной бане в течение 10 мин. Полученный гидролизат охлаждали и инкубировали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего измеряли поглощение при 620 нм [61]. Содержание углеводов рассчитывали с использованием калибровочной кривой для глюкозы.

Определение количества липидов в биомассе *A. platensis*

Содержание липидов определяли спектрофотометрически по данным деградации липидов с использованием фосфованилинового реагента, как описано в [56]. Для приготовления фосфованилинового реагента 0,75 г ванилина растворяли в 125 мл дистиллированной воды и смешивали с 500 мл 85%-ной о-фосфорной кислоты. К 10 мг биомассы добавляли 1,0 мл смеси хлороформа и этанола в соотношении 9:1 (V:V) [61]. Экстракцию липидов проводили при комнатной температуре путем встряхивания в течение 2 часов. Экстракт отделяли от смеси и сушили. Полученный осадок подвергали кислотному гидролизу в 1 мл серной кислоты в течение 10 мин, после чего образцы охлаждали. Полученный гидролизат (0,1 мл) смешивали с 2,9 мл фосфованилинового реагента. Через 30 мин измеряли поглощение при 520 нм [61]. Расчет содержания липидов проводили по калибровочной кривой на основе олеиновой кислоты [58].

Определение количества малондиальдегида в биомассе *A. platensis*

Содержание МДА определяли спектрофотометрически по реакционноспособным продуктам тиобарбитуровой кислоты [60]. К 1 мл суспензии биомассы (10 мг/мл) добавляли 3 мл 0,67% тиобарбитуровой кислоты в 20% трихлоруксусной кислоте. Затем смесь инкубировали 20 мин на водяной бане при температуре 100°C. Далее смесь охлаждали и центрифугировали 15 мин при 3000 g. Концентрацию малонового диальдегида измеряли при 535 нм (максимальное поглощение комплекса МДА-ТБК) и 600 нм (для коррекции неспецифической пигментации) [61]. Расчет проводили с использованием молярного коэффициента экстинкции малонового диальдегидного комплекса $1,56 \times 10^5$ мкМ/л.

Определение количества фикобилипротеинов в биомассе *A. platensis*

Содержание фикобилипротеинов определяли спектрофотометрически в водной вытяжке (10 мг/мл) по методу, описанному [56]. Поглощение супернатанта, отделенного от суспензии клеток центрифугированием, измеряли при 620 нм для с-фикоцианина и 650 нм для ало-фикоцианина [61]. Количество пигментов определяли по молярному коэффициенту экстинкции: $1,54 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для с-фикоцианина и $0,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для ало-фикоцианина [165].

Определение содержания хлорофилла α и β -каротина в биомассе *A. platensis*

Содержание хлорофилла α и β -каротина оценивали по методу [59]. Для определения содержания хлорофилла α и β -каротина 10 мг биомассы спирулины смешивали с 1 мл 96% этанола. Экстракция пигмента продолжалась 2 ч путем встряхивания смеси при комнатной температуре. Спиртовой экстракт отделяли от биомассы центрифугированием. Оптическую плотность хлорофилла α определяла при 665 нм с коэффициентом экстинкции $0,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а β -каротина при 450 нм с коэффициентом экстинкции $1,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [61].

Определение антиоксидантной активности биомассы *A. platensis*

Антиоксидантную активность устанавливали с помощью анализа ABTS⁺ (2,2-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислота) [166]. Катион-радикал ABTS⁺ образуется в результате реакции раствора ABTS с персульфатом калия. Для этого готовили исходный раствор ABTS⁺ 7 мМ в деионизированной воде, к которому добавляли 2,45 мМ персульфата калия в соотношении 1:1 по объему. Окисление ABTS⁺ происходило в темноте при комнатной температуре в течение 16 ч. Рабочий раствор был приготовлен из исходного раствора ABTS⁺ и имел оптическую плотность $0,700 \pm 0,020$ при 734 нм [61]. Реакционная смесь состояла из 0,3 мл экстракта биомассы и 2,7 мл раствора ABTS⁺. Поглощение образцов измеряли через 6 мин. Рассчитывали % ингибирования относительно оптической плотности реагента ABTS⁺.

2.3.6. Математическая обработка экспериментальных данных

Количество металла, адсорбированного биомассой q (мг/г) рассчитывалось по следующей формуле [167]:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m}, (1)$$

где C_i — начальная концентрация металла в растворе, мг/л;

C_f — конечная концентрация металла в растворе, мг/л;

V — объем раствора, мл;

m — масса сорбента, г.

Эффективность удаления ионов металла (%) рассчитывалась по формуле (2).

$$\text{Эффективность (\%)} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100. (2)$$

Равновесные модели

Равновесные модели Фрейндлиха и Ленгмюра обычно используются в биосорбционных исследованиях для прогнозирования адсорбционной способности биосорбента. Модель Ленгмюра рассматривает сорбцию однослойно и предполагает, что все активные участки на поверхности сорбента имеют одинаковое сродство с сорбатом [168, 169]. Уравнение изотермы Ленгмюра выражается следующим образом:

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}, (3)$$

где Q_m — максимальное количество ионов металлов, адсорбированных на единицу веса биосорбента для образования полного монослоя на границе поверхности (мг/г);

b — является константой, связанной со сродством точек связывания (л/мг);

C_e — равновесная концентрация ионов металла (мг/л).

Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха [170] основывается на предположении, что сорбция протекает на гетерогенной поверхности адсорбента, где распределение энергии сорбции экспоненциально уменьшается. Это уравнение применимо к многослойной адсорбции и выражается следующим образом:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, (4)$$

где K_F — константа Фрейндлиха, представляющая адсорбционную емкость;

C_e — равновесная концентрация ионов металла (мг/л);

n — константа Фрейндлиха, представляющая интенсивность адсорбции сорбента.

Термодинамика биосорбции

Необходимо учитывать как энергию, так и энтропийные факторы, чтобы определить, будет ли процесс проходить спонтанно. Для равновесных реакций свободная энергия Гиббса (ΔG_0) определяется следующим уравнением:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0. (5)$$

Изменение энтропии биосорбции ΔS_0 и изменение энтальпии биосорбции ΔH_0 , можно получить из наклона графика Вант-Гоффа зависимости $\ln K_d$ от $1/T$. [171, 172]

Константу равновесия (K_d , мл/г) рассчитывали по формуле [173–175]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e}.(6)$$

Свободная энергия Гиббса указывает на степень спонтанности процесса адсорбции, а отрицательном значении отражает энергетически выгодный процесс адсорбции. Связь между константой равновесия K_d и температурой определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT}.(7)$$

Кинетика биосорбции

Для анализа экспериментальных данных используются модели псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка [176]. Выражение скорости псевдо-первого порядка Лагергрена [177–179] обычно описывается следующим уравнением:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}), (8)$$

Где q_e — количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия (мг/г);

k_1 - константа скорости модели псевдо-первого порядка (1/мин).

Экспериментальные данные также анализировали с помощью модели псевдо-второго порядка [179, 180], описываемой формулой:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, (9)$$

где k_2 — константа скорости модели псевдо-второго порядка (г/мг·мин).

Уравнение Еловича используется для описания механизма химической адсорбции [181].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t), (15)$$

где q_t — количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в момент времени t (мг/г), α (г/мг·мин) и β (г/мг) — константы уравнения Еловича.

2.3.7. Статистическая обработка экспериментальных данных

При измерении концентрации металлов в растворах, полученных в результате эксперимента, рассчитывалось стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение. Все эксперименты проводились в трехкратной повторности, по полученным результатам также было рассчитано стандартное отклонение. Результаты опытов по биосорбции и биоаккумуляции приведены в виде: среднее значение \pm стандартное отклонение для трех повторностей.

Для оценки статистических различий между результатами контроля и отдельных вариантов использовали t-критерий Стьюдента для парных данных.

2.4. Выводы к главе 2

1. При выполнении работы были использованы современные метододики и аналитическое оборудование.

3. Оценивалось влияние pH, времени контакта, концентрации и температуры раствора на эффективность биосорбции.

3. Количественными параметрами, оцениваемыми после экспериментов по биоаккумуляции, были количество биомассы, содержание белков, фикобилипротеинов, углеводов, β -каротина, хлорофилла α , липидов и МДА, а также антиоксидантная активность экстрактов из биомассы.

4. К полученным данным применялись методы математического моделирования, а также статистического анализа.

3. БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ *A. PLATENSIS*

Цианобактерия *Arthrospira platensis* зарекомендовала себя как эффективный биосорбент для извлечения как тяжелых металлов [25, 30, 32, 33, 35, 36, 38–41, 43, 174, 182–185], так и РЗЭ [45, 51, 186]. Предполагается, что она будет так же эффективно извлекать Y, Pr, Eu, Gd и Er из загрязненных вод. На эффективность биосорбции оказывают влияния такие параметры, как начальный pH, концентрация металлов и температура раствора, а также время контакта. Для понимания природы биосорбции необходим расчет изотерм биосорбции, кинетических и термодинамических моделей. На рисунке 3.1 представлена схема проведения экспериментов по изучению влияния различных параметров на биосорбцию Y, Pr, Eu, Gd и Er биомассой *A. platensis*.

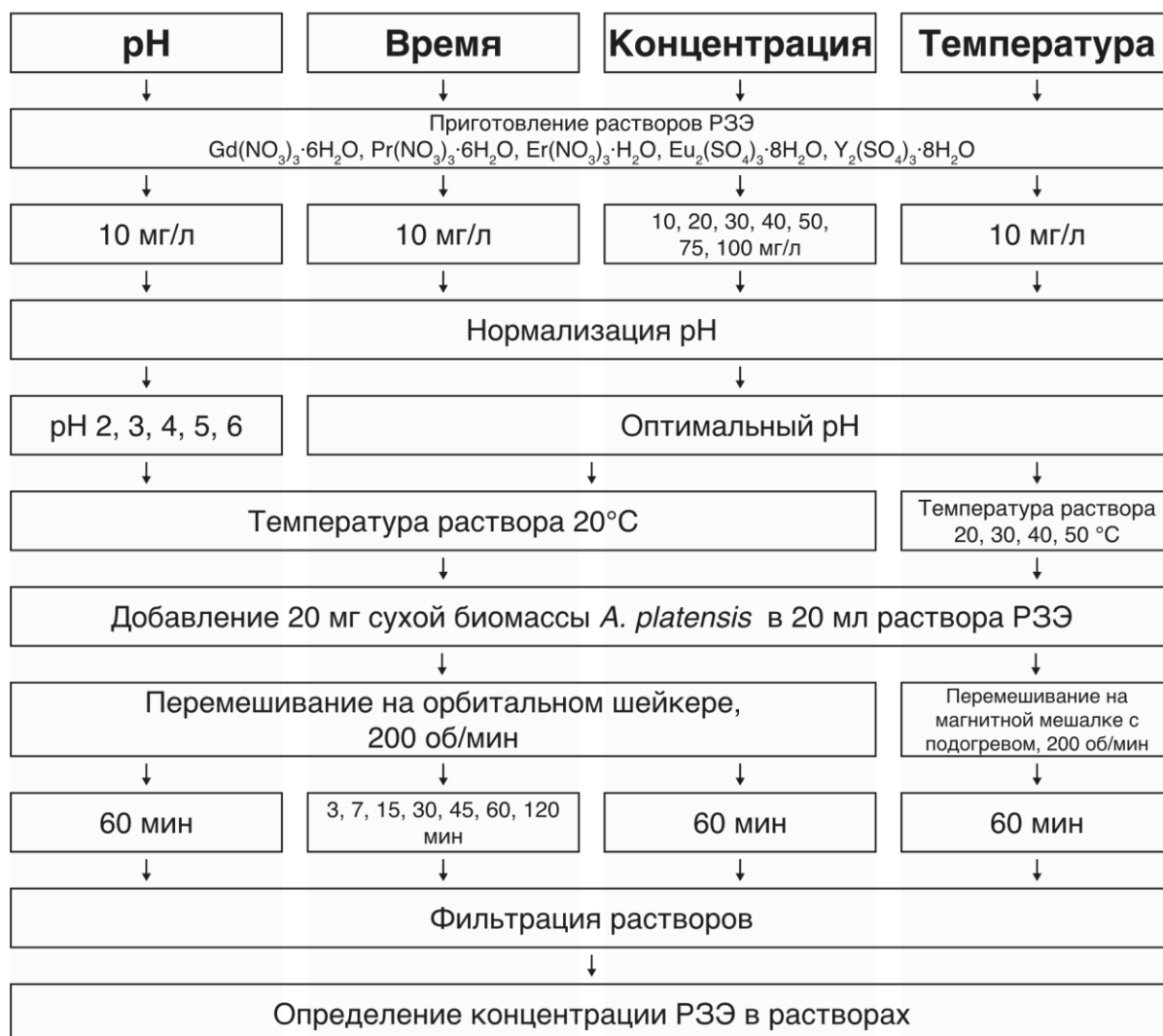


Рисунок 3.1. Схема экспериментов по оценке влияния различных параметров на биосорбцию РЗЭ биомассой *A. platensis*

3.1. Характеристика биосорбента

Цианобактерия *A. platensis*, используемая в качестве биосорбента, была охарактеризована с использованием нескольких аналитических методов. Визуализации морфологии поверхности биомассы цианобактерией осуществляли с помощью СЭМ. На полученном изображении видны прямые нити, типичные для мертвой, высушенной культуры (рис. 3.2). Их длина 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.

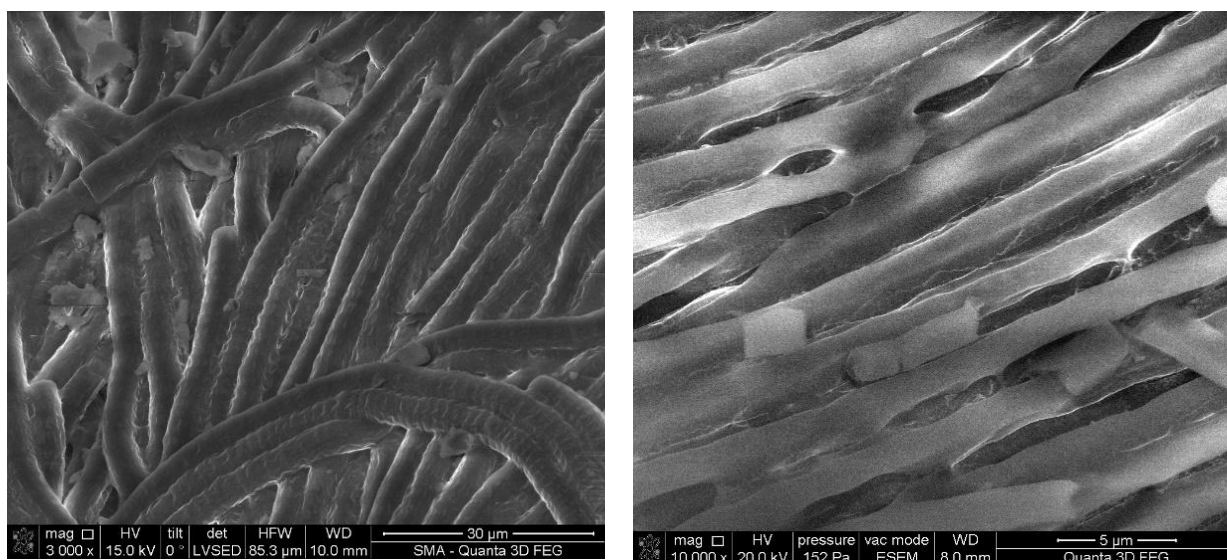


Рисунок 3.2. Изображение биомассы цианобактерии *A. Platensis*, полученное с помощью СЭМ

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье позволила идентифицировать функциональные группы на поверхности *A. platensis*, которые могут участвовать в связывании ионов металлов (рис. 3.3). Большой пик 3279 см^{-1} может быть характерен для гидроксильных и аминных функциональных групп. Молекулярные колебания при 2924 см^{-1} можно отнести к метильным группам, а пики адсорбции в области $1750\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие групп --CO [187, 188]. Сигналы в области $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ характерны для групп --C--O , --C--C и --C--OH , а в области $900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ их можно отнести к --P--O , --S--O и ароматическим --CH группам [189].

С помощью НАА было определено содержание 22 элементов в биомассе *A. platensis* (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Элементный состав биомассы *A. platensis* [161]

Элемент	Содержание мг/кг	Элемент	Содержание мг/кг
Na	10,600 ± 420	Co	0,12 ± 0,01
Mg	5380 ± 270	Zn	34 ± 2,7
Al	130 ± 6	As	0,44 ± 0,02
Cl	6430 ± 385	Se	0,12 ± 0,03
K	18,600 ± 1670	Br	1,9 ± 0,2
Ca	21,100 ± 2300	Rb	0,32 ± 0,07
Sc	0,01 ± 0,002	Sb	0,06 ± 0,003
Cr	8,9 ± 0,9	I	4 ± 0,7
Mn	117 ± 4,5	Ba	25 ± 1,3
Fe	4610 ± 230	Cs	0,009 ± 0,002
Ni	4,4 ± 0,4	U	0,04 ± 0,003

Основными элементами были Na, K, Ca, Mg, и Cl, содержание которых было на уровне г/кг. НАА позволил определить микроэлементы Fe, Zn, Se, Br, Cr, Ni и I, играющие важную роль в обмене веществ и жизнедеятельности живых организмов [161]. Также было определено содержание других элементов, таких как Al, Sc, As, Rb, Sb, Ba, Cs и U, не имеющих биологической функции [161]. 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 [161].

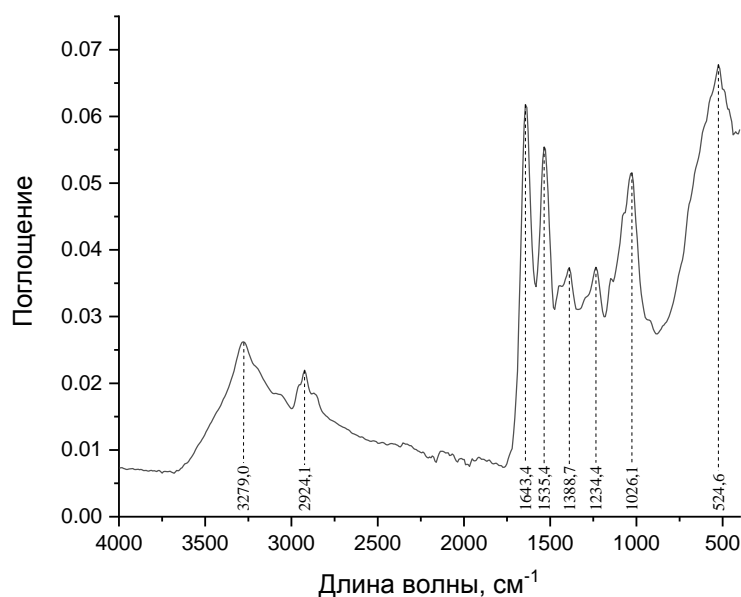


Рисунок 3.3. ИК-Фурье спектр биомассы *A. Platensis*

3.2. Влияние pH на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Биосорбция представляет собой сложный процесс, на который влияет несколько факторов. Среди них pH является одним из наиболее важных, так он влияет на форму нахождения металлов в растворе и поверхностный заряд функциональных групп биомассы [122, 190, 191]. Поэтому были проведены эксперименты для определения оптимального pH, при котором достигается максимальное извлечение РЗЭ из стоков. На рисунке 3.4 представлена зависимость эффективности адсорбции РЗЭ сухой биомассой *A. platensis* от pH раствора.

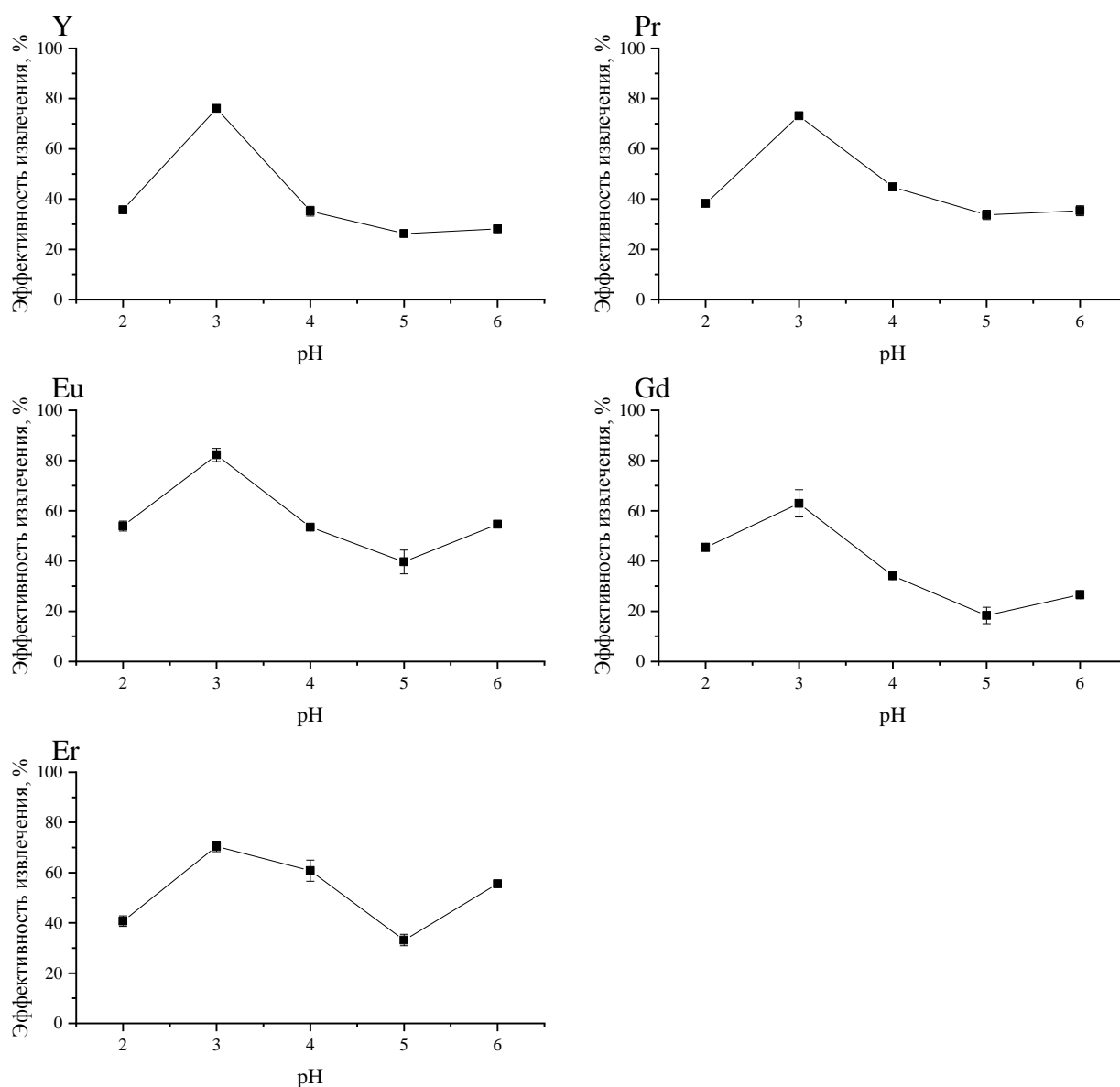


Рисунок 3.4. Влияние pH на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. Platensis*

В экспериментах по биосорбции ионов Y(III) сорбционная емкость биомассы *A. platensis* увеличивалась с 0,75 мг/г при pH 2,0 до 1,59 мг/г при pH 3,0, а затем снижалась

до 0,55 мг/г при рН 5,0 [192]. При этом эффективность биосорбции возрастала с 55 до 78% при повышении рН от 2,0 до 3,0, а при дальнейшем увеличении рН отмечено снижение сорбции [192]. При рН 2,0 относительно низкая эффективность удаления ионов металлов (55%) может быть связана с преобладанием H^+ в растворе и их конкуренцией с $Y(III)$ за функциональные группы [192]. При рН 4,0–6,0 эффективность удаления значительно снижалась (до 20%), что можно объяснить увеличением концентрации OH^- групп в растворе и осаждением $Y(III)$ в виде $Y(OH)_3$ [121].

Согласно [193], $Y(III)$ в диапазоне рН 2,0–5,5 находится в растворе в виде Y^{3+} , а при более высоких значениях рН образуется $Y(OH)_3$. Для сравнения максимум биосорбции $Y(III)$ на *Serratia marcescens* был достигнут при рН 5,5 [121]. Сорбция $Y(III)$ бактериями *Microbacterium sp.*, *Curtobacterium sp.*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas putida* и *Bacillus pumilis* лучше протекала при рН 4,0 [194].

Проведенные эксперименты по биосорбции ионов $Pr(III)$ показали, что при рН 2,0 из раствора удалялось 38% (0,74 мг/г) $Pr(III)$ [195]. Увеличение рН от 2,0 до 3,0 приводило к достижению максимального удаления $Pr(III)$ 73% (1,41 мг/г), а дальнейшее увеличение значения рН приводило к постоянному снижению эффективности удаления [195]. Повышение значения рН и снижение концентрации ионов H^+ облегчают взаимодействие $Pr(III)$ с отрицательно заряженными функциональными группами на поверхности цианобактерии [196, 197]. Известно, что лантаноиды существуют в виде Ln^{3+} при значениях рН $\leq 5,0$ [196]. Уменьшение сорбции $Pr(III)$ можно объяснить увеличением концентрации OH^- групп в растворе и образованием нерастворимого $Pr(OH)_3$ при рН выше 5,0.

И в случае других сорбентов, эффективность процесса по отношению к $Pr(III)$ зависела от значения рН, при котором проводился опыт. Максимальная адсорбция $Pr(III)$ на бурых водорослях *Turbinaria conoides* и *Sargassum wightii* [197] и *Ulva lactuca* [198] достигалась при рН 5,0 и сопровождалась замещением части щелочноземельных металлов по ионообменному механизму. Максимальная адсорбция $Pr(III)$ на смоле D72 имела место при рН 3,0 [199], а на смоле TVEX-PHOR — при рН 3,5 [83].

При изучении эффективности адсорбции ионов $Eu(III)$ сорбционная емкость биомассы *A. platensis* увеличивалась с 0,87 мг/г при рН 2,0 до 1,32 мг/г при рН 3,0, а затем снижалась до 0,64 мг/г при рН 5,0. Максимальная эффективность биосорбции $Eu(III)$ достигается при рН 3,0 — 82%, а в диапазоне рН 4,0–6,0 снижается до 53% [162]. Основными формами $Eu(III)$ при рН $< 6,5$ являются Eu^{3+} и $Eu(OH)^{2+}$ [200]. Высокая биосорбция $Eu(III)$ при рН 3 может быть связана с протонированием функциональных

групп и уменьшением количества конкурирующих ионов H^+ [178]. Снижение биосорбции $Eu(III)$ между рН 4,0 и 6,0 можно объяснить снижением эффекта протонирования функциональных групп, связанного с увеличением числа гидроксильных групп за счет добавления гидроксида натрия для повышения рН экспериментальных растворов [178]. Уменьшение биосорбции $Eu(III)$ при повышении рН возможно в том случае, когда основным механизмом адсорбции металлов является ионное связывание на поверхности клеток [201].

Использование других биосорбентов, как то бактериальная биомасса или оксид титана было более эффективным по отношению к $Eu(III)$ при высоких значениях рН. Максимум биосорбции Eu^{3+} *Bacillus thuringiensis* [202] приходится на рН 8,0. Около 99% $Eu(III)$ адсорбировалось на TiO_2 при рН > 6 [200]. Эксперименты по биосорбции $Eu(III)$ *Deinococcus radiodurans* проводили при рН 6,0 [51].

При изменении значения рН с 2,0 до 3,0 сорбционная емкость биомассы *A. platensis* по отношению к $Gd(III)$ увеличивалась с 0,93 до 1,29 мг/г соответственно, а затем снижалась до 0,37 мг/г при рН 5,0. Увеличение рН с 2,0 до 3,0 привело к увеличению способности удаления гадолиния цианобактерией с 45 до 63% и достижению максимальной эффективности. Дальнейшее повышение значений рН приводило к уменьшению биосорбции $Gd(III)$, достигающей эффективности 26% при рН 6,0. Наибольшую сорбцию гадолиния при рН 3,0 можно объяснить созданием оптимальных условий для биосорбции, так как при низких рН ионы Gd конкурируют с H^+ за функциональные группы, а при рН выше 4,0 может возникать конкуренция с OH^- группами [203].

Зависимость биосорбционной способности сорбента по отношению к гадолинию от рН была изучена также другими следователями. Так, было установлено, что удаление гадолиния с помощью смолы Dowex HCR-S/S не зависело от рН раствора [204], а различные типы биомассы удаляют эффективнее гадолиний при низких значениях рН. Биосорбцию $Gd(III)$ видами *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Ralstonia metallidurans* CH34, *Mycobacterium smegmatis* и *Saccharomyces cerevisiae* изучали при рН 5,0 [205]. Сорбцию $Gd(III)$ на многослойных углеродных нанотрубках изучали при рН 5–5,5 [206]. Самая высокая биосорбция $Gd(III)$ на *Pichia sp.* достигалась при рН 3,0 [16].

В экспериментах с $Er(III)$ сорбционная емкость биомассы *A. platensis* увеличивалась с 0,96 мг/г при рН 2,0 до 1,48 мг/г при рН 3,0, а затем снизилась до 1,21 мг/г при рН 6,0. Так, максимальное удаление $Er(III)$ — 70% происходило при рН 3,0. Наименьшее удаление $Er(III)$, наблюдавшееся при рН 2,0 (41%) можно объяснить высокой

концентрацией H^+ в растворе, конкурирующего с $Er(III)$ за функциональные группы. С увеличением рН, поверхность биомассы *A. platensis* становится более отрицательно заряженной, что способствует сорбции катионов металлов. Следует отметить, что в диапазоне рН 4,0–6,0 удаление $Er(III)$ находилось на уровне 55–60%. Возникающее уменьшение удаления $Er(III)$ можно объяснить использованием NaOH для регулирования рН, что привело к увеличению концентрации OH^- групп в растворе. Другие исследовательские группы также изучали влияние рН на уровень сорбции различных сорбентов. Максимальное удаление $Er(III)$ активированным углем, приготовленным из рисовой шелухи, достигалось при рН 4,0 [207], а порошком диоксида циркония — при рН 5,0 [208].

Таким образом, для всех пяти РЗЭ, наилучшие результаты по их удалению из растворов при помощи сухой биомассы спироулины были получены при рН 3,0, поэтому дальнейшие исследования биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis* проводились при этом значении рН.

3.3. Влияние времени контакта на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Время контакта оказывает большое влияние на процесс биосорбции. Биосорбция может быть представлена в виде двухстадийного процесса, в котором при первой фазе происходит быстрая сорбция ионов металлов поверхностными группами биомассы с последующей диффузией металла функциональными группами, расположенными внутри клеток биомассы, на второй фазе [209]. Основное количество металла адсорбируется в первые 10–30 минут взаимодействия, из-за наличия большого количества функциональных групп и постепенно уменьшается со временем.

Временные эксперименты проводились в диапазоне от 3 до 120 мин. На рисунке 3.5 показано изменение эффективности биосорбции РЗЭ при различном времени контакта.

Процесс биосорбции $Y(III)$ был очень быстрым; максимальное удаление металла достигалось в течение трех минут взаимодействия, при этом из раствора удалялось 76% ионов. Увеличение времени биосорбции до 120 мин не оказало заметного влияния на эффективность адсорбции *A. platensis* [192]. Быстрая адсорбция объясняется обилием функциональных групп на поверхности биомассы на начальном этапе биосорбции. Снижение адсорбции обычно связано с насыщением последних [199, 210]. Подобные результаты были получены в случае применения других биосорбентов. Так наибольшая скорость сорбции $Y(III)$ наблюдалась в течение первых 10 мин для штаммов

Microbacterium sp., *Bacillus pumilis* и *Pseudomonas putida*, а для *Curtobacterium sp.* и *Bacillus subtilis* через 35 мин эксперимента [194].

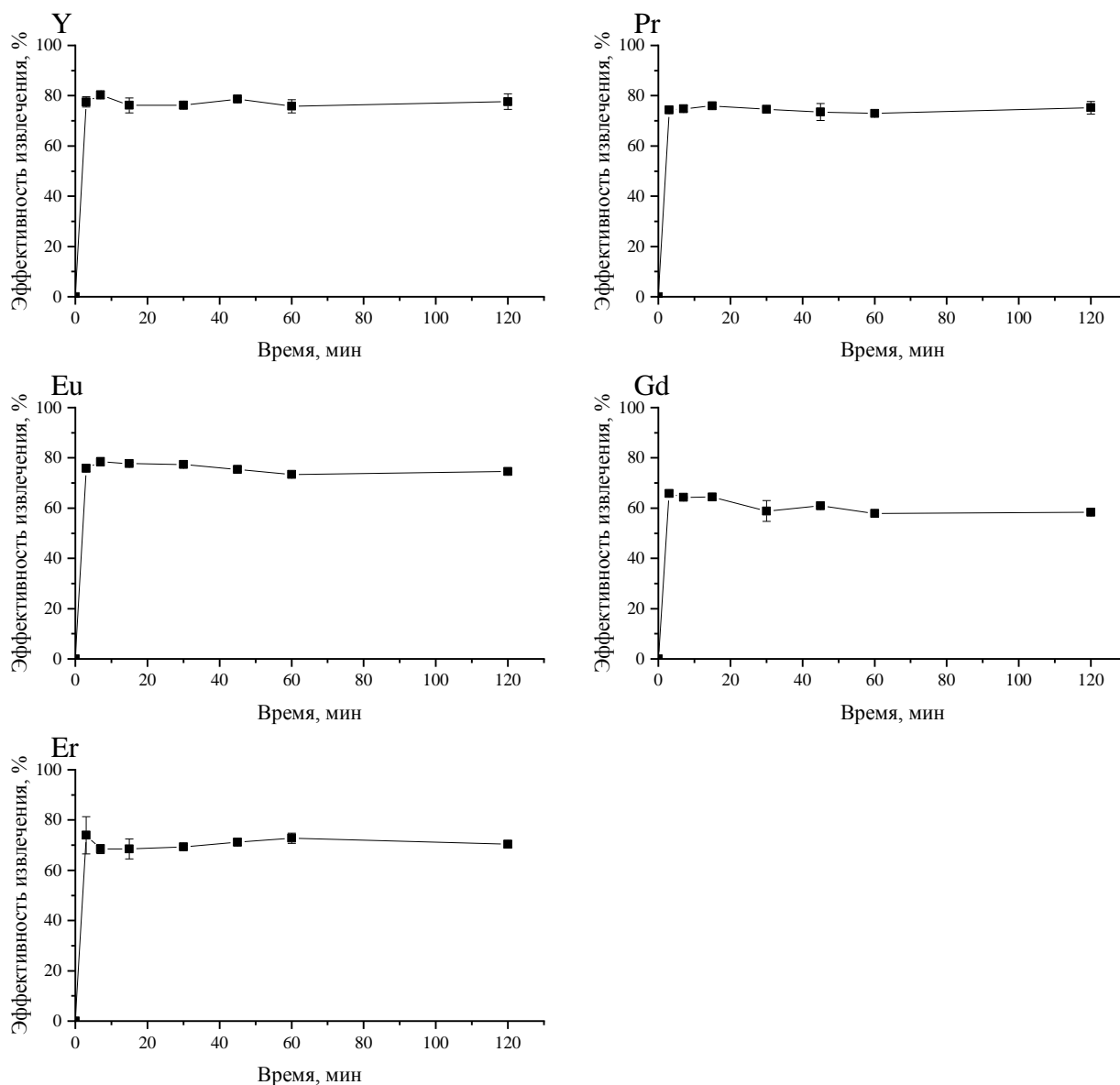


Рисунок 3.5. Влияние времени на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

Максимальная эффективность удаления ионов Pr(III) наблюдалась также после трех минут взаимодействия биомассы цианобактерии с раствором. В результате было удалено 74% ионов, после чего установилось равновесие [195]. Похожие результаты были получены в случае других биосорбентов. Например, процесс биосорбции Pr(III) на биомассе *Turbinaria conoides* и *Sargassum wightii* был быстрым, 90% общей биосорбции происходило в течение 20 мин [197].

В первые 3 минуты взаимодействия сорбент-сорбат, биомассой *A. platensis* было удалено 75% Eu(III). Далее наблюдалось равновесие [162].

Эффективность биосорбции ионов Gd(III) составила 65% в первые 3 минуты, после чего наступило равновесие [203]. На момент написания диссертации нами не были идентифицированы опубликованные результаты по биосорбции гадолиния с использованием биологической массы. В случае удаления Gd(III) смолой Dowex-HCR S/S равновесие достигалось через 40 мин [204].

Максимальная адсорбция ионов Er(III) в наших экспериментах также достигалась после трех минут взаимодействия сорбент-сорбат, после чего наблюдалось равновесие. При этом из раствора удалялось 74% Er(III) [161].

Как видно из полученных нами результатов биосорбция Y, Pr, Eu, Gd и Er цианобактерией *Arthrospira platensis* является быстрым процессом. Максимальная эффективность наблюдается в первые 3–15 мин взаимодействия, после чего наступает равновесие.

3.4. Влияние начальной концентрации раствора РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Концентрация загрязняющих веществ в сточных водах может сильно различаться. Начальная концентрация ионов металлов заметно влияет на равновесное поглощение металла. Чем выше начальная концентрация, тем большее количество ионов металла поглощается [190, 211].

Эксперименты по влиянию начальной концентрации раствора на биосорбцию проводились в диапазоне концентраций от 10 до 100 мг/л. На рисунке 3.6 показано изменение количества РЗЭ, поглощенных биомассой при различных начальных концентрациях растворов.

Исходная концентрация Y(III) в растворе прямо пропорциональна его сорбции на *A. platensis*; адсорбционная емкость 1,6 мг/г биомассы, определенная при концентрации Y(III) 10 мг/л, увеличивается до 16,7 мг/г при концентрации 100 мг/л [192].

Эффективность адсорбции ионов Pr(III) увеличивалась с увеличением концентрации раствора. Наибольшая адсорбционная емкость 17,0 мг/г была достигнута при концентрации 100 мг/л [195].

Биосорбционная способность *A. platensis* увеличивалась с увеличением концентрации Eu(III) в растворе с 0,8 до 7,25 мг/г [162]. Увеличение концентрации Gd(III) в растворе с 10 до 100 мг/л привело к увеличению сорбционной емкости биомассы с 1,6 до 20 мг/г. Максимальная эффективность 81% достигала при концентрации 100 мг/л [203].

Увеличение исходной концентрации ионов Er(III) привело к увеличению сорбционной емкости биомассы с 1,0 до 12,1 мг/г [161].

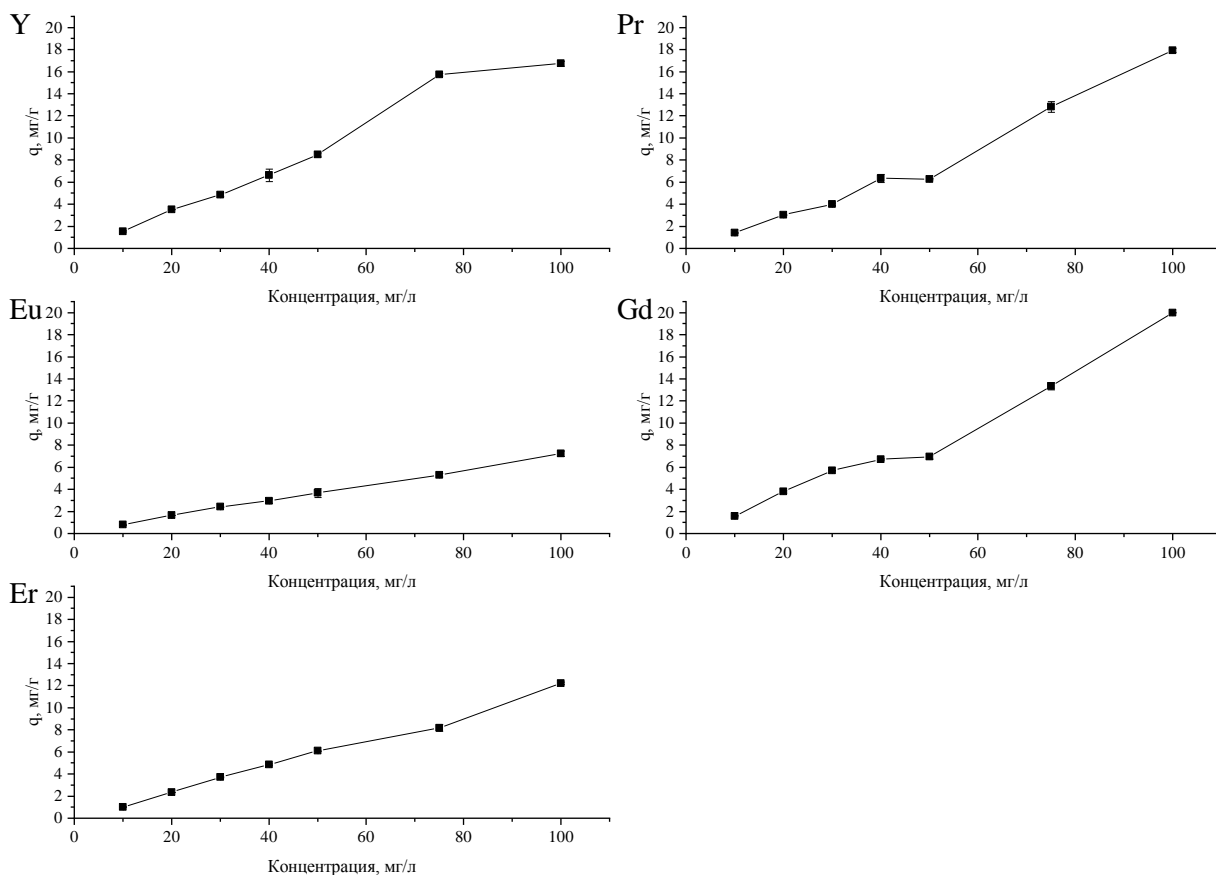


Рисунок 3.6. Влияние концентрации начального раствора на биосорбцию РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

Увеличение начальной концентрации растворов Y, Pr, Eu, Gd и Er привело к увеличению количества металла, поглощенного биомассой *Arthrospira platensis*. Наибольшая сорбция наблюдалась при концентрации 100 мг/л. При этом эффективность извлечения составила 76–97% в зависимости от элемента.

3.5. Влияние температуры раствора на биосорбцию РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Промышленные стоки часто сбрасываются при относительно высокой температуре, поэтому температура является важным параметром, влияющим на сорбционные свойства сорбента. Вообще, адсорбция загрязняющих веществ увеличивается с повышением температуры, поскольку высокие температуры обеспечивают более высокую скорость диффузии молекул металла из раствора [212]. В настоящем исследовании эксперименты проводились в диапазоне температур 20–50°C (рис. 3.7).

Повышение температуры с 20 до 50°C привело к снижению адсорбционной емкости *A. platensis* по отношению к ионам Y(III) с 76 до 55% [192]. Биосорбция Pr(III) немного снижалась с повышением температуры, с 70% при 20°C до 65% при 50°C [195]. Повышение температуры привело к уменьшению адсорбции Eu(III) на 12 %, что свидетельствует об экзотермическом характере процесса [162].

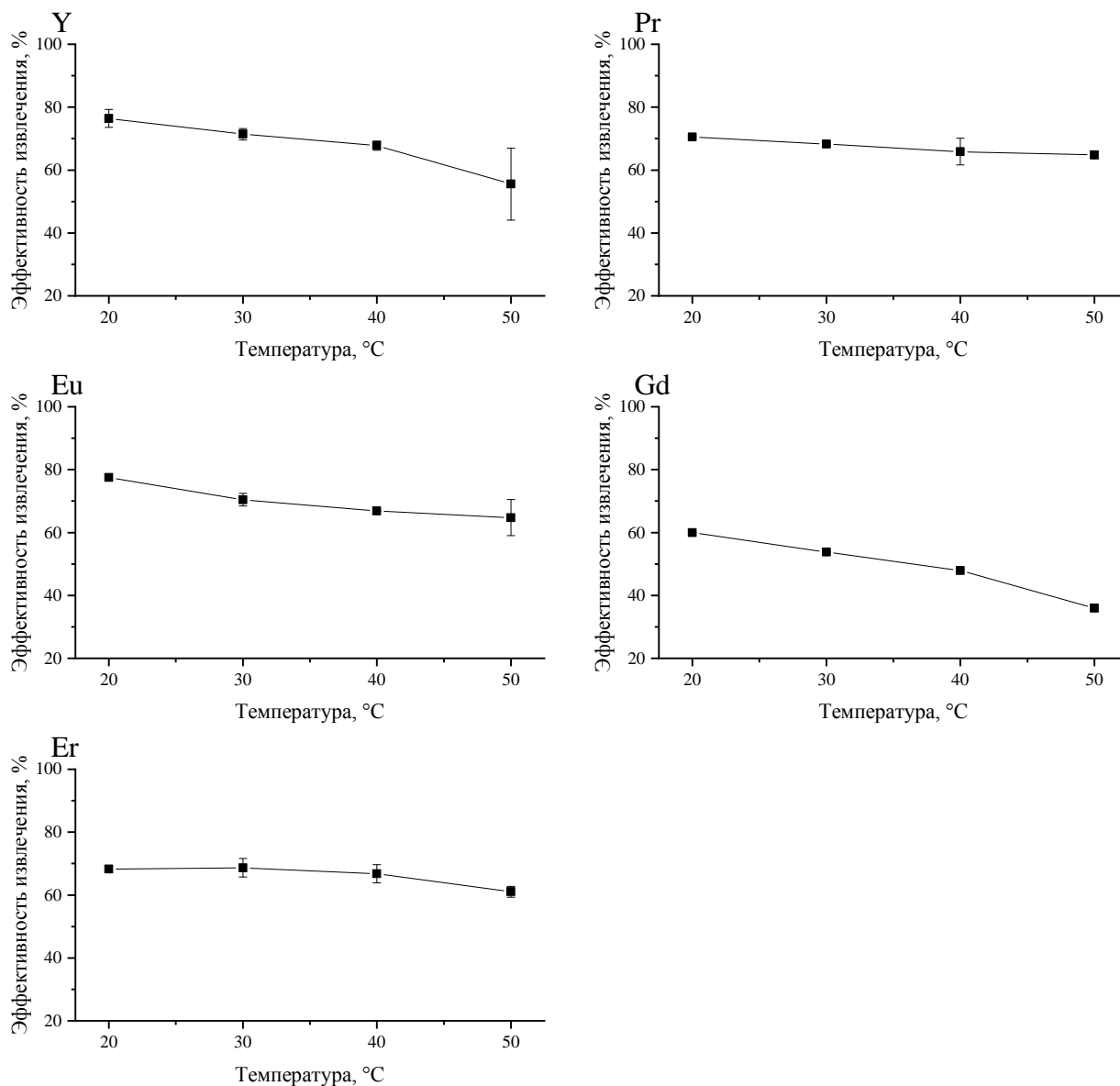


Рисунок 3.7. Влияние температуры на эффективность биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

В экспериментах с ионами Gd(III) повышение температуры растворов сопровождалось снижением сорбционной емкости биомассы с 60 до 36%, что свидетельствовало об экзотермическом характере биосорбции [203]. В опытах проведенных другими исследователями с применением небиологических сорбентов, повышение температуры способствовало повышению сорбционной емкости. Например,

удаление Gd(III) смолой Dowex-HCR S/S увеличивалось с повышением температуры [204]. Такая же картина отмечена при использовании наночастиц оксида марганца для сорбции Gd(III) [213].

Наши результаты показали, что температура практически не влияет на скорость удаления Er(III). Повышение температуры от 20 до 50°C привело к снижению биосорбционной способности *A. platensis* на 7%, с 68 до 61% [161]. Однако, на небиологических сорбентах повышение температуры влияет по-другому. Например, количество Er, адсорбированного на активированном угле RH, увеличивалось с ростом температуры раствора [207]. Адсорбционная способность смолы D113-III также увеличивается с повышением температуры [214].

В наших опытах увеличение температуры привело к снижению эффективности биосорбции Y, Pr, Eu, Gd и Er цианобактерией *Arthrospira platensis*. Наибольшая эффективность наблюдалась при 20°C, применительно ко всем металлам. Повышение температуры привело к уменьшению адсорбции изучаемых РЗЭ, что указывает на экзотермический характер процесса.

3.6. Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Модели кинетики адсорбции коррелируют со скоростью поглощения растворенных веществ, поэтому эти модели важны при разработке методов очистки воды от различных загрязнителей, в том числе РЗЭ [215].

Модели кинетики биосорбции, полученные основываясь на наших результатах, представлены графически на рисунке 3.8., а параметры применяемых моделей приведены в табл. 3.2. Были рассмотрены модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модель Еловича.

По значениям коэффициента детерминации R^2 все три модели можно считать применимыми для описания экспериментальных данных по биосорбции Y(III). Однако отрицательное значение k_2 в модели псевдо-второго порядка и чрезвычайно высокие значения α в модели Еловича исключают возможность их использования для описания экспериментальных данных. Применимость модели псевдо-первого порядка предполагает, что процесс сорбции Y(III) является физическим, с образованием монослоя на неоднородной поверхности [216–218].

По значениям R^2 все применяемые модели могут адекватно описывать кинетику сорбции ионов Pr(III). Однако экстремально низкие значения коэффициента α в модели Еловича показывают ее непригодность для описания экспериментальных данных. Близкие значения адсорбционной емкости (рассчитанные и полученные экспериментально), а

также R^2 для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка очень близки, что свидетельствует об их пригодности для объяснения экспериментальных данных. Но при этом значения k_2 модели псевдо-второго порядка имело большую погрешность [195].

Таблица 3.2. Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

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

Высокий коэффициент детерминации свидетельствует о том, что адсорбция Eu(III) биомассой *A. platensis* соответствует модели псевдо-первого порядка. Это подтверждает хорошее совпадение значений q , как расчетных, так и экспериментальных. Применимость модели псевдо-второго порядка предполагает, что адсорбция протекает путем диффузии Eu(III) через пограничный слой на поверхности адсорбента, и это может быть определяющей стадией процесса [219]. Другими исследователями также было установлено, что удаление Eu(III) другими сорбентами, например бактериями *Bacillus thuringiensis* [202] лучше описывалось моделью псевдо-второго порядка.

В случае кинетических исследований сорбции Gd(III) для обеих примененных моделей значения расчетной и экспериментально полученной сорбционной емкости хорошо совпадали. Однако отрицательные значения константы скорости модели псевдо-второго порядка указывают на ее непригодность для описания данных [203]. Биосорбция Gd(III) лучше укладывалась в модель псевдо-первого порядка, предполагающую физическую природу биосорбции с образованием монослоя на гетерогенной поверхности [192]. В то же время, другими исследователями было выявлено, что по значениям коэффициента детерминации модель кинетики псевдо-второго порядка оказалась более адекватной для описания сорбции Gd(III) на многостенных углеродных нанотрубках [206].

Так, в приведенных кинетических исследованиях для всех моделей была получена хорошая корреляция между экспериментальной и расчетной сорбционной емкостью биомасс спирулины по отношению к Er(III). На основании коэффициентов детерминации значение корреляции биосорбции Er(III) на биомассе *A. platensis* может быть лучше описано с использованием кинетической модели псевдо-первого порядка. Модель псевдо-первого порядка предполагает, что скорость заполнения сорбционных центров

пропорциональна количеству незанятых центров [220]. В работах других авторов было выявлено, что адсорбцию Er(III) на активированном угле RH лучше всего описывала кинетическая модель псевдо-второго порядка [207].

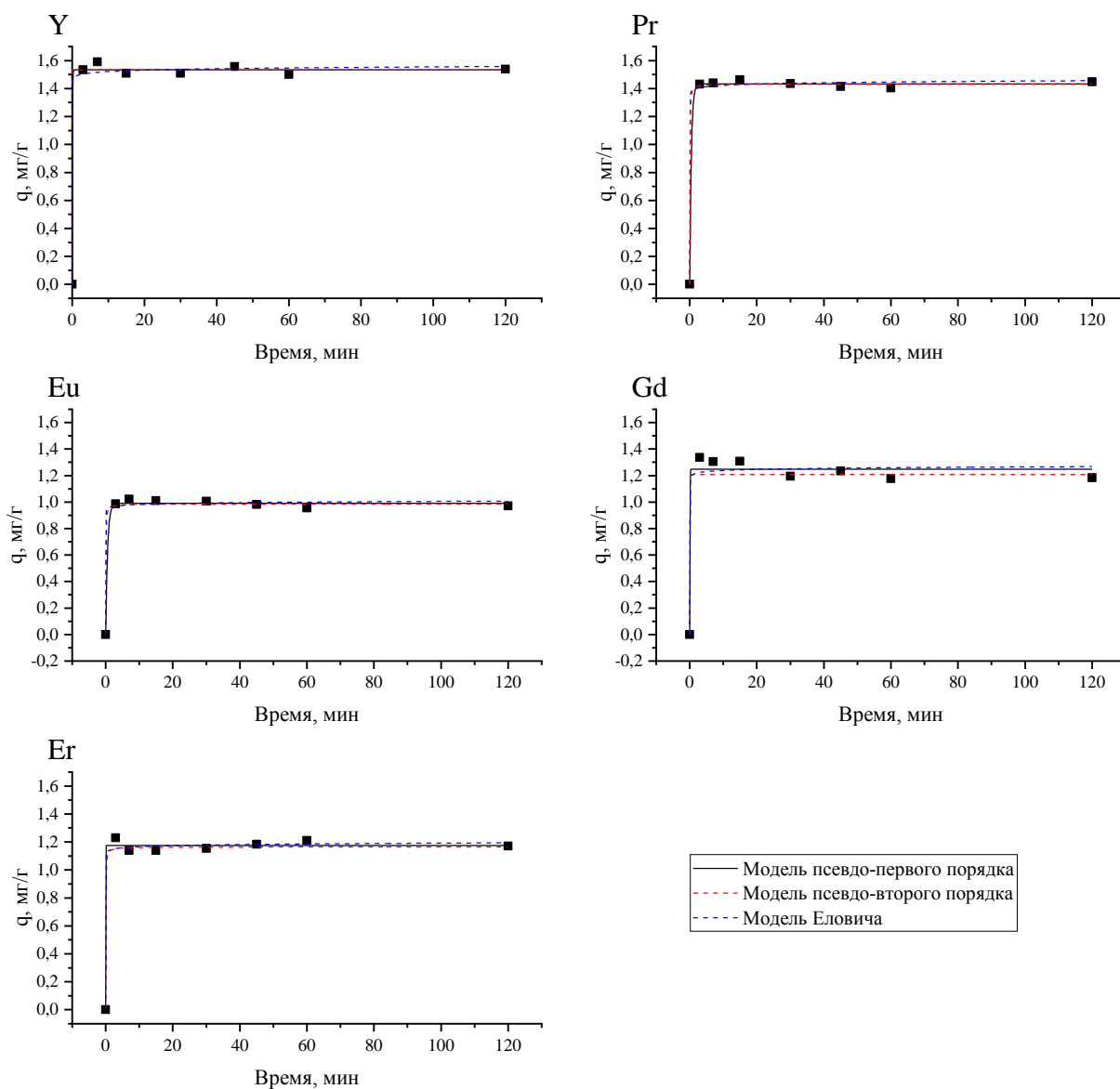


Рисунок 3.8. Кинетика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Таким образом экспериментальные данные, полученные для РЗЭ, лучше описываются кинетической моделью псевдо–первого порядка, которая предполагает, что скорость адсорбции на функциональных группах пропорциональна количеству свободных функциональных групп сорбента.

3.7. Равновесные модели биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии

A. platensis

Равновесные модели могут быть полезны для понимания механизма адсорбции металлов, анализа экспериментальных данных, прогнозирования ответов на рабочие

условия и оптимизации процесса [221, 222]. Также модели играют важную роль в переносе технологий из лабораторий в промышленный масштаб [223]. Для количественной оценки и сравнения характеристик различных биосорбентов были разработаны различные типы моделей изотерм адсорбции, но двумя наиболее широко используемыми изотермами адсорбции, являются модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Рассчитанные константы изотерм приведены в таблице 3.3. Графическое представление данных равновесных моделей показано на рисунке 3.9.

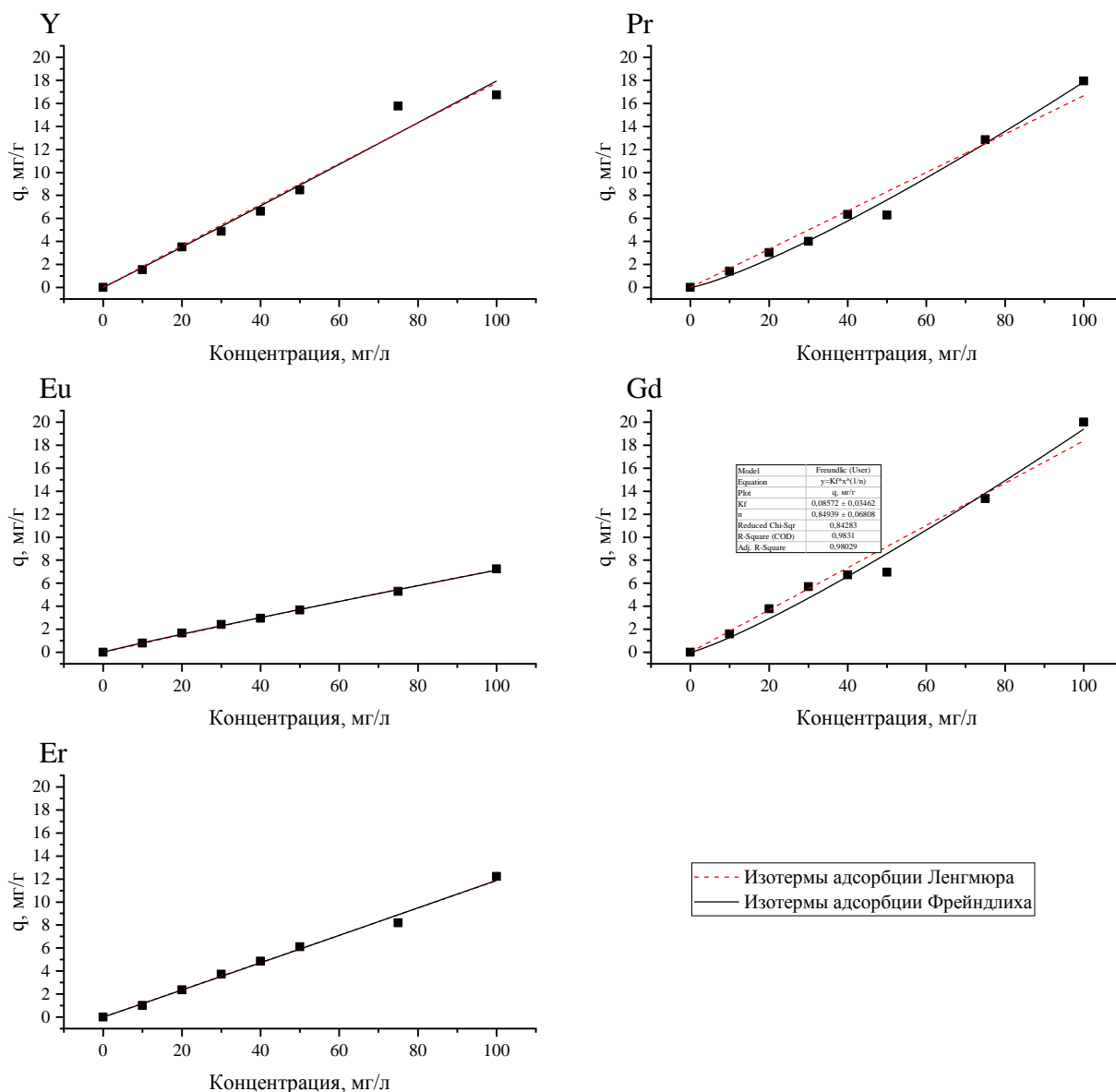


Рисунок 3.9. Изотермы биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

Модели Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо отражают данные по биосорбции Y(III) на *A. platensis*, так как коэффициенты детерминации для обеих моделей составляют 0,97. Максимальная адсорбционная емкость, рассчитанная по модели Ленгмюра, составила

719,8 мг/г, что значительно превышает значения, полученные для других металлов. Применение моделей Ленгмюра поддерживает сорбцию на гомогенных центрах, облегчая хемосорбцию [224], а модель Фрейндлиха подходит для гетерогенных поверхностей с неравномерным распределением функциональных групп. При этом значения, полученные моделью Ленгмюра были получены с большим стандартным отклонением, что говорит о том, что для описания данных больше подходит модель Фрейндлиха. Также, в опытах, проведенных другими исследователями, модель изотермы Фрейндлиха лучше описывает адсорбцию Y(III) на мезопористом расширенном перлите, функционализированном магнитным азотом [225].

Таблица 3.3. Изотермы биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии *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

Высокий коэффициент детерминации R^2 говорит о применимости модели Фрейндлиха для описания экспериментальных данных биосорбции ионов Pr(III)[195]. Значение n , равное 1,2 указывало на благоприятную адсорбцию Pr(III) ($1 < n < 10$) [226]. Поскольку модель изотермы Фрейндлиха предполагает, что адсорбция происходит на гетерогенных поверхностях как многослойная адсорбция [6, 227], можно ожидать благоприятной адсорбции Pr(III) на гетерогенной поверхности *A. platensis*. В этом случае процесс сорбции не ограничивается одним определенным классом функциональных групп [83]. На поверхности *A. platensis* идентифицировано большое количество функциональных групп, которые могут участвовать в биосорбции Pr(III), в том числе C=O, C–C, C–O–C, P=O, CH₂ и NHC(O) [185]. Сорбция Pr(III) также включает механизм ионного обмена между Pr(III) и Ca(II) [228], а также катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Mg и Ca) [46]. В наших опытах меньшие значения R^2 , полученные для модели Ленгмюра, показали, что модель плохо согласуется с данными по адсорбции Pr(III). Максимальное теоретическое предсказание адсорбции Pr(III) на *A. platensis* составило 99 мг/г [195] и превышало значения для других сорбентов: 57,8 мг/г для панциря краба и 49,9 мг/г для кожуры апельсина [82]. Емкость была сравнима со значениями, полученными для *Laminaria digitate* (110–120 мг/г) [228], и ниже значений, полученных для смолы D72 (294 мг/г) [199].

Высокий коэффициент детерминации R^2 говорит о применимости модели Фрейндлиха для описания экспериментальных данных биосорбции ионов Pr(III) [195]. Значение n , равное 1,2 указывало на благоприятную адсорбцию Pr(III) ($1 < n < 10$) [226]. Поскольку модель изотермы Фрейндлиха предполагает, что адсорбция происходит на гетерогенных поверхностях как многослойная адсорбция [6, 227], можно ожидать благоприятной адсорбции Pr(III) на гетерогенной поверхности *A. platensis*. В этом случае процесс сорбции не ограничивается одним определенным классом функциональных групп [83]. На поверхности *A. platensis* идентифицировано большое количество функциональных групп, которые могут участвовать в биосорбции Pr(III), в том числе C=O, C–C, C–O–C, P=O, CH₂ и NHC(O) [185]. Сорбция Pr(III) также включает механизм ионного обмена между Pr(III) и Ca(II) [228], а также катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Mg и Ca) [46]. В наших опытах меньшие значения R^2 , полученные для модели Ленгмюра, показали, что модель плохо согласуется с данными по адсорбции Pr(III). Максимальное теоретическое предсказание адсорбции Pr(III) на *A. platensis* составило 99 мг/г [195] и превышало значения для других сорбентов: 57,8 мг/г для панциря краба и 49,9 мг/г для кожуры апельсина [82]. Емкость была сравнима со значениями, полученными для *Laminaria digitate* (110–120 мг/г) [228], и ниже значений, полученных для смолы D72 (294 мг/г) [199].

Значения коэффициентов детерминации R^2 обеих моделей, примененных для расчёта биосорбции ионов Eu(III), составили 0,99. При этом у значений модели Ленгмюра наблюдалось большое стандартное отклонение, что говорит о применимости модели Фрейндлиха для описания полученных экспериментальных данных. Максимальная сорбционная емкость, рассчитанная по модели Ленгмюра, составила 89,5 мг/г, а значение b указывает на высокое сродство между сорбатом и сорбентом. Значения n из модели Фрейндлиха выше 1 указывают на то, что хемосорбция может быть основным механизмом биосорбции Eu(III) [178]. Применимость моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для описания сорбции Eu(III) на чистом TiO₂ показана в работах других авторов [200].

Максимальную сорбционную способность *A. platensis* по отношению к европию сравнивали с литературными данными. Согласно приведенным данным, сорбционная емкость *A. platensis* была ниже по сравнению с *Bacillus thuringiensis* [202] и *Acutodesmus acuminatus* [201], но выше значений, полученных для других сорбентов, таких как бактерии *Arthrobacter sp.*, дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* и целлюлоза [178, 229]. Разница в максимальной сорбционной емкости Eu(III) различных сорбентов можно объяснить разными условиями, температурой, pH, концентрацией сорбата и сорбента, а

также способом предварительной обработки биомассы, при котором проводились эксперименты.

Коэффициент детерминации для модели Фрейндлиха был выше, чем для модели Ленгмюра, что указывает на ее пригодность для описания процесса сорбции ионов Gd(III) биомассой *A. platensis* [203]. Согласно модельным исследованиям, Gd одинаково хорошо биосорбируется как карбоксильными, так и фосфатными функциональными группами [16].

Сравнение максимальной сорбционной емкости *A. platensis* с данными, представленными в литературе, показало, что *A. platensis* обладает наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам Gd(III) по сравнению с другими сорбентами [206, 213, 230, 231].

Модель Фрейндлиха лучше описывает данные по биосорбции Er(III). Эту тенденцию можно объяснить неоднородным распределением функциональных групп на поверхности *A. platensis*, поскольку модель Фрейндлиха предполагает, что сорбция происходит на неоднородной поверхности за счет монослойной адсорбции. Применимость модели Фрейндлиха для описания биосорбции ионов металлов на *A. platensis* была показана и в других исследованиях [183, 184]. Максимальная сорбционная емкость, рассчитанная по модели Ленгмюра, составила 30 мг/г, а значение b указывало на высокое сродство Er(III) к биомассе *A. platensis*. В сравнительном аспекте с результатами других исследователей, адсорбционная способность *A. platensis* была ниже, чем адсорбционная способность RH-активированного угля, составляющая 175 мг/г [207].

Модель Ленгмюра позволила рассчитать максимальное количество ионов РЗЭ, которое может быть извлечено из раствора биомассой *A. platensis*. Для Pr, Eu, Gd и Er максимальная сорбция составила от 30 до 101, а для Y — 719 мг/г. Установлено, что модель Фрейндлиха лучше всего описывает данные, полученные по всем металлам.

3.8. Термодинамика биосорбции РЗЭ биомассой цианобактерии *A. platensis*

Снижение адсорбционной емкости с повышением температуры связывают с экзотермическим характером процесса и в дальнейшем объясняют оценкой термодинамических параметров [232]. 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°).

Термодинамические параметры, рассчитанные путем построения графика зависимости $\ln K_d$ от $1/T$, представлены на рисунке 3.10. Данные представлены в таблице 3.4. Полученные для Y(III) значения ΔG° в диапазоне от $-15,1$ до $-15,9$ кДж/моль указывают на осуществимость и спонтанность процесс биосорбции. Отрицательное значение ΔH° указывает на экзотермический характер, а положительное значение ΔS° указывает на хаотичность на границе твердого тела и раствора. Поскольку ΔH° меньше 25 кДж/моль, сорбцию можно считать физической. Поскольку значение ΔS° превышало -10 Дж/моль·К, можно предположить, что реакция адсорбции протекает по диссоциативному механизму [233].

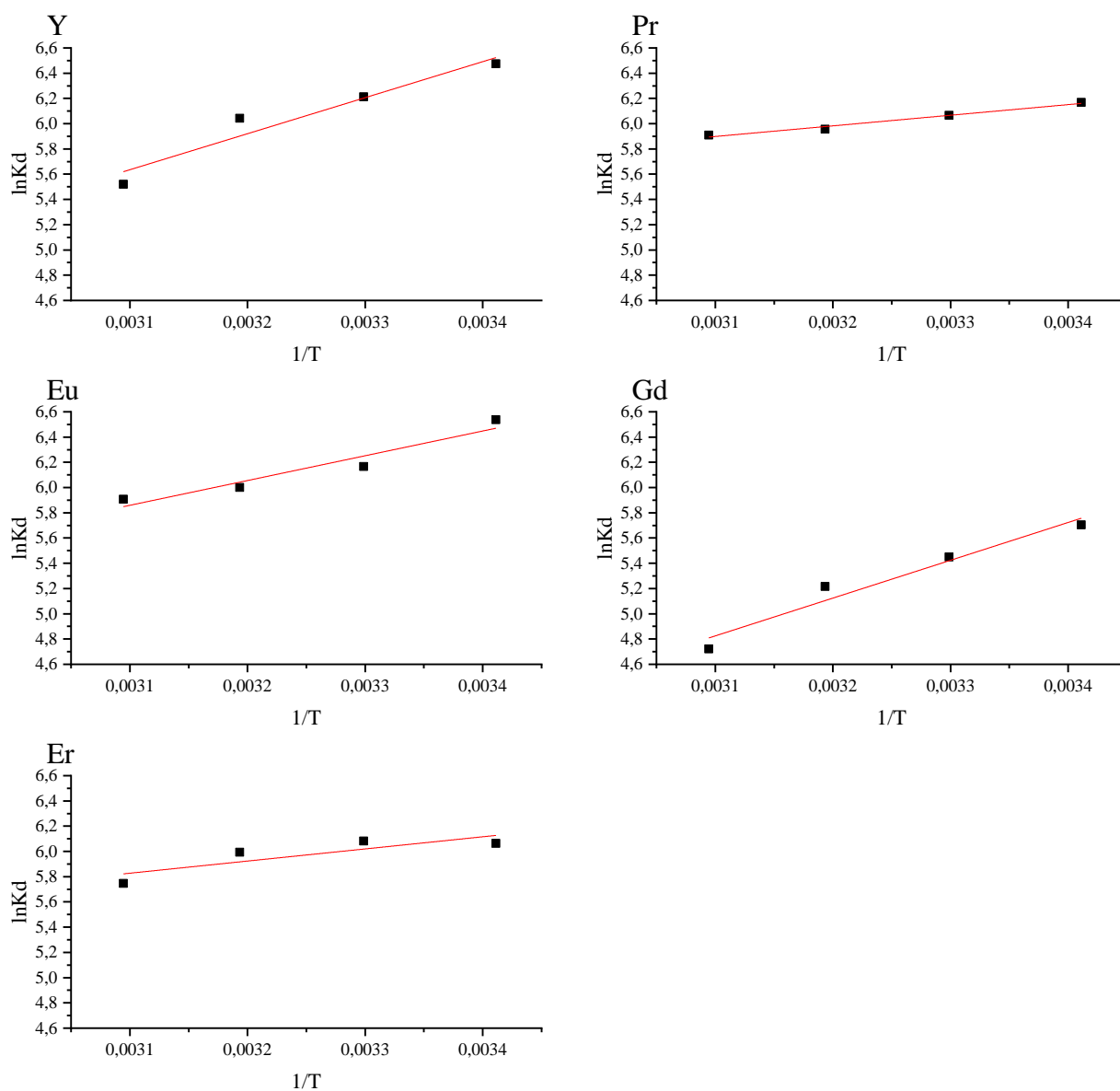


Рисунок 3.10. Графики зависимости $\ln K_d$ от $1/T$ для процесса сорбции РЗЭ биомассой *A. platensis*

Значения ΔG° в диапазоне от $-15,0$ до $-15,8$ кДж/моль, полученные в ходе изучения влияния температуры на биосорбцию ионов Pr(III) [195], свидетельствуют о том, что адсорбция является физическим процессом [83], а отрицательное значение ΔG° указывает на ее самопроизвольный характер. Отрицательное значение ΔH° свидетельствует об экзотермическом типе сорбции, а значение характерно для физической сорбции [234]. Положительные значения ΔS° показывают, что при биосорбции Pr(III) один ион металла вытесняется более чем одной молекулой воды в результате увеличения энтропии [234].

Таблица 3.4. Термодинамические параметры биосорбции РЗЭ цианобактерией *A. platensis*

Элемент	Температура, К	ΔG_0 , кДж·моль	ΔH_0 , кДж·моль	ΔS_0 , Дж·моль/К
Y	293	-15,9	-23,7	-26,7
	303	-15,6		
	313	-15,4		
	323	-15,1		
Pr	293	-15,0	-7,0	27,4
	303	-15,3		
	313	-15,6		
	323	-15,8		
Eu	293	-15,8	-16,3	-1,9
	303	-15,8		
	313	-15,7		
	323	-15,7		
Gd	293	-14,0	-24,9	-37,1
	303	-13,7		
	313	-13,3		
	323	-12,9		
Er	293	-14,9	-8,0	23,7
	303	-15,2		
	313	-15,4		
	323	-15,6		

В случае Eu(III) значения ΔG° от $-15,7$ до $-15,8$ указывают на спонтанную адсорбцию, степень спонтанности реакции увеличивается с повышением температуры. Отрицательный заряд ΔH° свидетельствует об экзотермическом характере сорбции, а положительный ΔS° отражает сродство биосорбента к Eu(III).

Отрицательные значения ΔG° , полученные для Gd(III) свидетельствуют о самопроизвольном процессе биосорбции, а отрицательный заряд ΔH° указывает на экзотермический характер сорбции [203]. Отрицательные значения ΔS° свидетельствовали об уменьшении хаотичности на границе твердое тело/раствор при биосорбции Gd(III) на *A. platensis*.

Значения ΔG° указывали на самопроизвольный характер процесса биосорбции Er(III). По литературным данным, ΔH° в диапазоне $2,1-20,9$ кДж/моль является показателем процесса физической адсорбции, а значения $80-200$ кДж/моль характерны

для хемосорбции [220]. Отрицательный заряд ΔH° в настоящей работе указывал на экзотермический процесс, а его значения свидетельствовали о физической адсорбции Er(III) на *A. platensis*. Положительные значения ΔS° указывали на увеличение хаотичности на границе твердое тело/раствор в процессе адсорбции.

Полученные термодинамические параметры указывают что биосорбция Y , Pr , Eu , Gd и Er является самопроизвольным и экзотермическим процессом.

3.9. Выводы к главе 3

1. Максимальная адсорбция РЗЭ биомассой *A. platensis* наблюдалась при pH 3.
2. Оптимальным временем контакта неживой биомассы *A. platensis* с растворами Y , Pr , Eu , Gd , Er является 3 минуты, после чего устанавливается равновесие. Быстрая адсорбция в первые минуты взаимодействия сорбента с сорбатом объясняется большим количеством свободных функциональных групп.
3. Оптимальной температурой для биосорбции Y , Pr , Eu , Gd , Er является 20°C . При увеличении температуры эффективность процесса снижается.
4. Полученные термодинамические параметры указывают что биосорбция Y , Pr , Eu , Gd , Er является самопроизвольным и экзотермическим процессом.
5. Экспериментальные данные лучше описывались кинетической моделью псевдо-первого порядка, которая предполагает, что скорость адсорбции на функциональных группах пропорциональна количеству свободных функциональных групп сорбента.
6. Применимость модели равновесия Фрейндлиха свидетельствует о том, что адсорбция происходит на гетерогенных поверхностях как многослойная адсорбция.
7. Биомасса *A. platensis* имеет большой потенциал для применения в качестве биосорбента для извлечения РЗЭ из сточных вод.

4. БИОАККУМУЛЯЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ЦИАНОБАКТЕРИЕЙ

A. PLATENSIS

Традиционно с биологической точки зрения РЗЭ считаются второстепенными элементами, поскольку в большинстве живых организмов они не участвуют в процессах жизнедеятельности. Исключением являются некоторые экстремофильные микроорганизмы, для которых некоторые РЗЭ необходимы [235]. В то же время биологическая активность РЗЭ значительна и объясняется сходством (ионные радиусы и координационные числа) с некоторыми биологически значимыми элементами, такими как Fe, Zn, Ca, Mg и Mn. Кроме того, РЗЭ характеризуются изменчивостью ионных зарядов и способностью образовывать устойчивые комплексы с биомолекулами, замещая ионы незаменимых металлов. В результате действия РЗЭ могут изменяться ферментативная активность и функционирование мембранных ионных насосов [236]. РЗЭ могут выступать как антиоксидантами, так и прооксидантами в зависимости от окружающей среды, характера связей в соединениях и концентрации элемента [139]. Цианобактерии и микроводоросли проявляют высокое сродство к РЗЭ, накапливая их в значительных количествах, главным образом, за счет их сходства с необходимыми для этих организмов элементами. На основании вышеизложенной информации предполагается, что биомасса *A. platensis* обладает высокой способностью к биоаккумуляции по отношению к РЗЭ, что в свою очередь может привести к изменениям в биохимическом составе биомассы, особенно в ее антиоксидантном статусе. На рисунке 4.1 представлена схема эксперимента по биоаккумуляции Y, Pr, Eu, Gd, Er биомассой *A. platensis*.

4.1. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ биомассой *A. platensis*

В экспериментах по биоаккумуляции оценивали влияние РЗЭ в концентрациях от 10 до 30 мг/л на эффективность их накопления цианобактерией *A. platensis*. Полученные результаты представлены на рисунке 4.2.

При воздействии ионов Y(III) на *A. platensis* наименьшая эффективность удаления 29% наблюдалась при концентрации Y(III) 10 мг/л. При более высоких концентрациях эффективность удаления Y(III) была примерно в два раза выше (на уровне 60–70%). Подобные результаты были получены и применительно к другим организмам, но для менее концентрированных растворов. Так в ходе эксперимента водоросль *Ulva lactuca* извлекала из растворов, содержащих 10–500 мкг/л Y(III), 70–80% металла, *Gracilaria sp.* накапливала 50–65 % Y(III), а эффективность накопления *Ulva intestinalis*, *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus*, и *Osmundea pinnatifida* не превышала 20–30 % [237]. Грибок *Penicillium*

sp. ZD28 аккумулировал до 99% Y(III) при всех применяемых концентрациях металла [238].

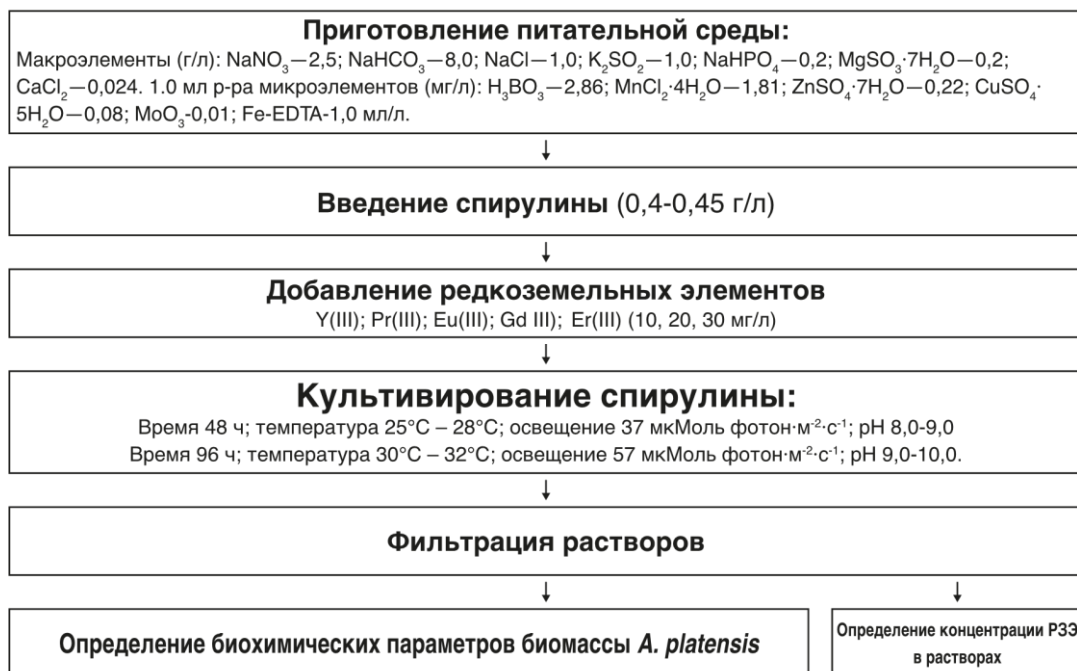


Рисунок 4.1. Схема экспериментов по биоаккумуляции и оценке влияния РЗЭ на биохимический состав биомассы *A. platensis*

Цианобактерия *A. platensis* показала высокую способность к накоплению Pr(III). Независимо от применяемой концентрации Pr(III) эффективность его накопления биомассой превышала 99% [195]. Высокая способность к накоплению Pr была достигнута в экспериментах по биоаккумуляции этого элемента микроводорослями *U. Lactuca*, и *Gracilaria sp.* в которых эффективность извлечения превышала 80% [237].

Эффективность удаления *A. platensis* находилась на чрезвычайно высоком уровне и составляла 98–99% при всех исследованных концентрациях Eu(III) [162]. Считается, что фосфатные группы и фосфорильные остатки фосфолипидов, липополисахаридов, нуклеиновых кислот, полифосфатов и др. играют важную роль в связывании РЗЭ [185].

Цианобактерия *A. platensis* аккумулировала 96–98% ионов Gd(III), присутствующих в питательной среде [203]. Другие организмы также способны аккумулировать гадолиний, но меньшем количестве. Например, инфузория *Tetrahymena pyriformis* в течение 72 часов аккумулировала 53.37% ионов Gd из питательной среды содержащей начальной концентрацией 0,5 мМ металла [239].

Добавление Er(III) в концентрации 10–30 мг/л приводило к накоплению 45–78% ионов из раствора [161]. Наименьшая эффективность накопления наблюдалась при концентрации Er(III) 10 мг/л и возрастала с увеличением концентрации металла в среде.

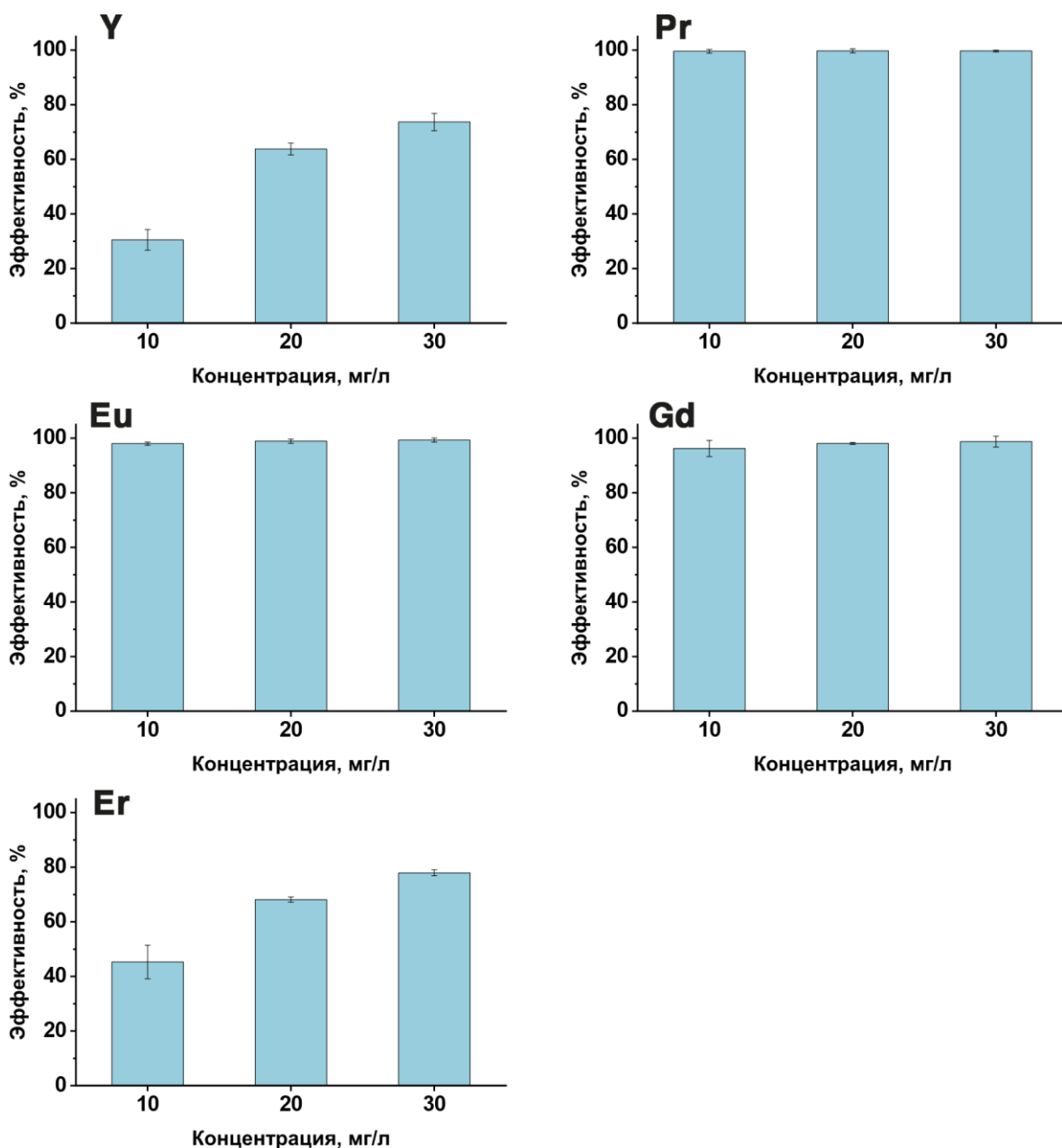


Рисунок 4.2. Эффективность биоаккумуляции РЗЭ цианобактерией *A. Platensis* в зависимости от концентрации элемента

Эффективность извлечения Pr, Eu и Gd цианобактерией *A. platensis* находилась на высоком уровне и составила 96–99% во всем диапазоне концентраций. При внесении Y и Er эффективность извлечения увеличивалась с 29–45% при концентрации элемента 10 мг/л до 70–78% при повышении концентрации РЗЭ в питательной среде до 30 мг/л [192].

4.2. Влияние концентрации РЗЭ на продуктивность биомассы

Одним из основных показателей токсичности различных химических соединений для микроорганизмов является способность к росту и размножению клеток, которая выражается в количестве накопленной биомассы в единицу или за период времени. 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.

При концентрации Y(III) 10 мг/л разницы между продуктивностью биомассы в контрольных и экспериментальных образцах значениями не наблюдалось. Концентрация 20 мг/л вызывала достоверное увеличение количества биомассы на 9,3 % по сравнению с контролем ($p = 0,0011$), а 30 мг/л — снижение на 4,6 % ($p = 0,0076$). При этом следует отметить, что с биотехнологической точки зрения количество биомассы как в контрольных, так и в опытных образцах находилось в пределах характерной для *A. platensis* физиологической нормы. Таким образом, количество биомассы в конце цикла культивирования составило 0,927–1,071 г/л [192].

При изучении влияния Pt(III) на биомассу было установлено, что концентрации 10 и 20 мг/л не влияли на количество биомассы, накапливаемой в культуре *A. platensis* в течение вегетационного цикла [195]. При концентрации металла 30 мг/л наблюдалось незначительное снижение этого показателя. Хотя со статистической точки зрения количество биомассы значимо уменьшилось, с численной точки зрения это небольшое снижение, и количество биомассы *A. platensis* находилось в пределах, характерных для данной культуры.

Добавление Eu(III) в среду не оказывало существенного влияния на рост биомассы *A. platensis*. В случае с Eu(III) количество накопленной биомассы в контрольных и опытных образцах было очень близким, но без статистически значимых различий и составило 0,96–1,07 г/л сухой биомассы [162].

Gd(III) в концентрациях 10, 20 и 30 мг/л не ингибировал накопление биомассы *A. platensis*, а, наоборот, даже усиливал ее рост. Так, при концентрации Gd(III) 10 мг/л количество биомассы *A. platensis* составило 1,22 г/л, что на 23,4% больше по сравнению с контролем (0,99 г/л) [203]. С увеличением концентрации элемента в среде количество накопленной биомассы уменьшалось, но все же оставалось значительно выше по сравнению с контролем. Так, при концентрации Gd(III) 20 мг/л биомасса увеличилась на 13,9 %, а при его концентрации 30 мг/л — на 10,5 % по отношению к контролю [203].

Применяемые концентрации Er(III) не влияли на накопление биомассы *A. platensis*. Так, количество накопленной биомассы в контрольной пробе составило $1,02 \pm 0,12$ мг/л, а в экспериментальных — в пределах 0,94–0,98 г/л сухой биомассы. Статистический анализ не выявил существенных различий между экспериментальными образцами и контролем [161].

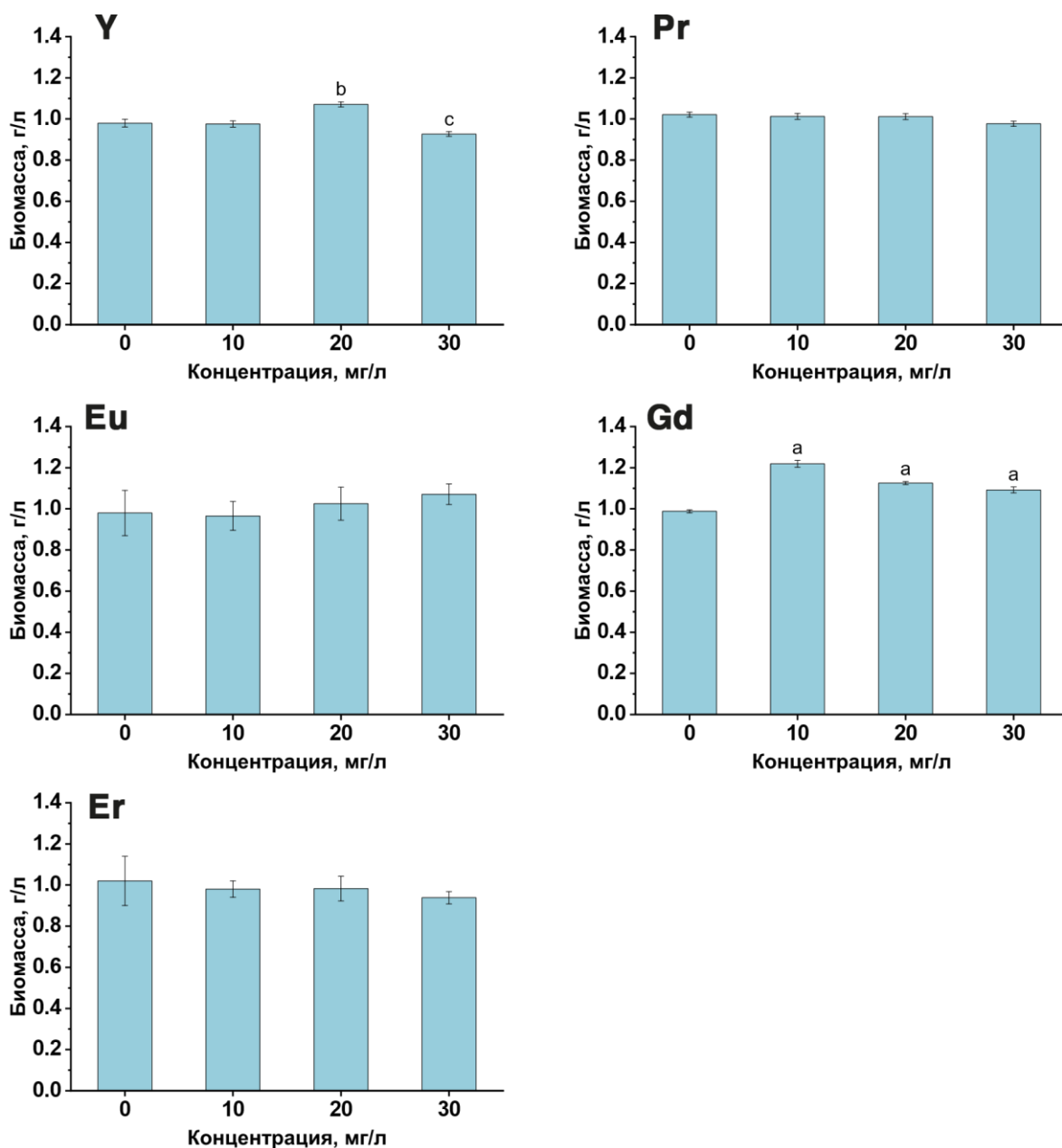


Рисунок 4.3. Влияние концентрации начального раствора на количество биомассы *A. platensis* (a — $p < 0,0005$, b — $p < 0,005$, c — $p < 0,05$ для разницы между экспериментальным значением и контролем)

Изучению действия РЗЭ на цианобактерии посвящено мало исследований, и часто полученные результаты невозможно сравнивать из-за разного дизайна эксперимента. Все

же, по сравнению с другими цианобактериями, *A. platensis* оказалась гораздо более устойчивой к Y(III). Так, в опытах других исследователей 0,3 мг/л Y(III) ингибировали рост культуры *Microcystis aeruginosa*, а эффект зависел от количества фосфора в среде [240]. В случае стресса, вызванного свинцом, концентрация Y(III) до 0,5 мг/л стимулировала рост культуры *Microcystis aeruginosa*, а концентрации 5 и 10 мг/л усиливали негативный эффект, спровоцированный свинцом [241].

В случае Pr(III) имеется всего несколько публикаций, отражающих его влияние на рост фотосинтезирующих микроорганизмов и физиологические процессы. Goecke с соавторами [242], изучая модификацию профилей липидных пигментов у двух микроводорослей *Trachydiscus minutus* и *Parachlorella kessleri*, показали, что 10 мкМ Pr³⁺ не вызывали изменения скорости роста цианобактерий. Влияние Pr(III) на биомассу было сходно с эффектом, вызываемым другими РЗЭ на тестируемую в тех же условиях цианобактерию *A. platensis*. Так, показано, что, Sm, Tb, Nd не изменяют количество биомассы *A. platensis*, образующейся при ее росте при культивировании с добавлением РЗЭ [51].

В случае *Dunaliella salina* концентрации Gd(III) в виде наночастиц Gd₂O₃ до 1 мг/л приводили к незначительному снижению количества биомассы в течение первых 15 суток культивирования, после чего наблюдалось очень значительное увеличение биомассы [243]. Кроме того, на влияние элемента на продуктивность биомассы могут влиять условия выращивания. Таким образом, интенсивность света модифицировала эффекты РЗЭ, в том числе Gd(III), на микроводоросли *Trachydiscus minutus* и *Parachlorella kessleri* [242]. В то же время концентрация Gd(NO₃)₃ около 30 мкМ вызывала снижение скорости роста микроводоросли *Skeletonema costatum* на 50% [244]. Таким образом, эффекты, вызванные присутствием Gd(III) в среде культивирования, могут различаться в зависимости от вида микроорганизмов, концентрации элемента и других факторов культивирования.

В работе [245] показано, что концентрации Eu³⁺ от 0,01 до 1 мМ не оказывали влияние на рост бактерии *Thermus scotoductus* SA-01, хотя заявлялось, что в начале эксперимента наблюдался более медленный рост. При концентрации Eu 2 мМ рост не наблюдался, что позволило предположить, что при данной концентрации Eu токсичен для бактерии.

Другие редкоземельные элементы, применяемые в концентрациях, сходных с теми, что использовались в настоящем исследовании, оказывали ингибирующее действие на другие цианобактерии. Например, лантан в концентрации 72 мкмоль/л (10 мг/л) оказывал

сильное ингибирующее действие на цианобактерию *Microcystis aeruginosa* [246], а церий в концентрации 5 мг/л — на цианобактерию *Anabaena flosaquae* [247]. Концентрации Nd 5 и 10 мг/л значительно подавляли рост *Microcystis aeruginosa* за счет снижения количества накопленной биомассы в два раза. Стационарная фаза протекала быстрее, была короче и сопровождалась очень выраженным спадом роста микроорганизма [248].

В наших опытах, при добавлении Y, Pr, Eu и Er в среду в концентрациях 10–30 мг/л количество биомассы *A. platensis* оставалось в пределах физиологической нормы. В случае с Gd наблюдалось увеличение количества биомассы на 10–23% по сравнению с контролем.

4.3. Изменение содержания белков и углеводов в биомассе *A. platensis* под влиянием РЗЭ

Белки являются универсальными макромолекулами, выполняющими большой спектр функций, важных для жизнедеятельности организма. Функция белка в основном определяется его структурой, которая приобретает в результате рибосомного синтеза его аминокислотной цепи [249]. Кроме того, конформация белка в значительной степени зависит от физических и химических условий белковой среды, таких как воздействие экстремальных температур, реактивных молекул, ионов тяжелых металлов и других стрессов, которые не только нарушают процесс фолдинга вновь синтезированного белка, но также вызывают неправильный фолдинг уже существующих белков [250–252]. Считается, что ТМ препятствуют биологическим функциям белка, изменяя нативную конформацию путем связывания с ним [253].

Цианобактерии обладают более высоким начальным содержанием углеводов по сравнению с большинством микроводорослей [254]. Тяжелые металлы оказывают сильное влияние на содержание углеводов. Чрезмерное накопление токсичных элементов может ингибировать синтез углеводов за счет разрушения фотосинтетической цепи переноса электронов и производства АФК [255]. Тяжелые металлы по-разному влияют на углеводный обмен и вызывают изменения в их содержании, что может быть связано с инактивацией и нарушением некоторых ферментов, участвующих в синтезе углеводов. В то же время, в условиях умеренного стресса, вызванного тяжелыми металлами, синтез большего количества углеводов, в основном полисахаридов, является защитным механизмом, обеспечивающим выживание цианобактерий [256–258].

Биохимический состав биомассы *A. platensis* подвергался изменениям под влиянием ионов РЗЭ. На рисунке 4.4 представлены данные по содержанию белка и

углеводов в биомассе, выращенной в стандартных условиях и на среде, содержащей ионы РЗЭ в концентрациях от 10 до 30 мг/л.

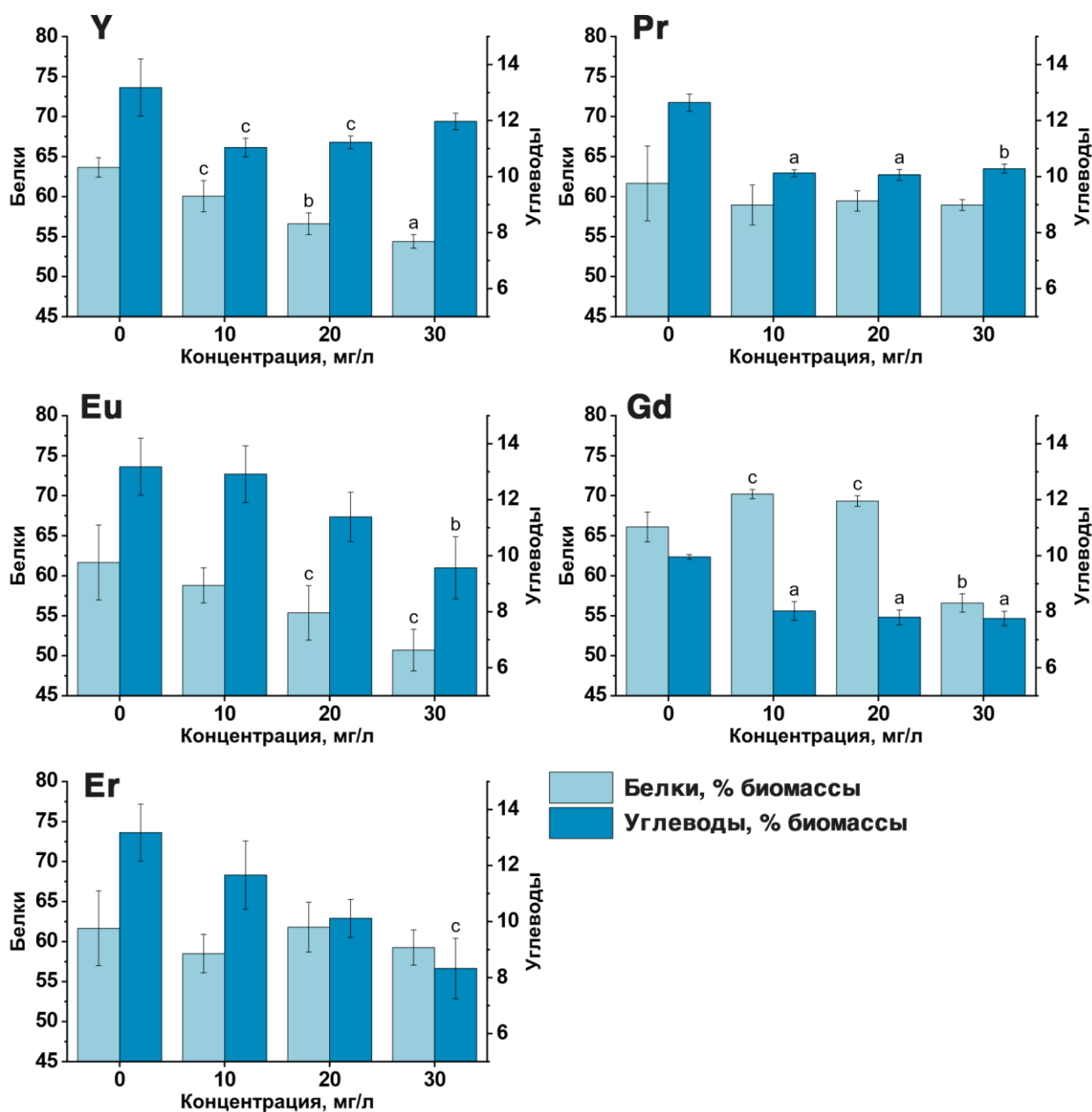


Рисунок 4.4. Влияние концентрации начального раствора на содержание белков и углеводов в биомассе *A. platensis* (a — $p < 0,0005$, b — $p < 0,005$, c — $p < 0,05$ для разницы между экспериментальным значением и контролем)

Применяемые концентрации Y(III) приводили к различным реакциям культуры *A. platensis* с точки зрения количества биомассы, при этом изменения содержания белка в биомассе наблюдались при всех концентрациях, что свидетельствовало о нарушении физиологических процессов в присутствии Y(III). Содержание белков в контрольной биомассе составило 63,65 % от сухой биомассы, а в вариантах опыта 54,4–60,05 %, что

соответствует снижению на 5,7–14,5 % по сравнению с контролем. При концентрации Y(III) 10 мг/л наблюдалось незначительное, но статистически достоверное снижение ($p = 0,0269$) содержания белка. При концентрациях 20 и 30 мг/л количество белка снижалось на 11,1 и 14,5%, соответственно по сравнению с контролем ($p = 0,0013$ и $p = 0,0002$) [192].

Присутствие Pr(III) в питательной среде не изменяло содержание белка в биомассе *A. platensis*, которое варьировало от 58,95 до 61,65% от сухой биомассы в контрольном и опытном вариантах без статистически значимых различий [195]. Снижение белка составило 3,6–4,4%, по сравнению с контрольным образцом.

Несмотря на отсутствие выраженного действия Eu(III) на биомассу, он вызывал существенные изменения биохимического состава биомассы. Токсический эффект был прямо пропорционален увеличению его концентрации в среде и при 30 мг/л достигал значений, близких к критическому уровню для *A. platensis*. Тенденция снижения содержания белка наблюдалась при всех применяемых концентрациях, а при концентрациях 20 и 30 мг/л снижение содержания белка было статистически значимым. Так, при концентрации Eu(III) 20 мг/л содержание белка в биомассе составило 55,36 %, что на 10,2 % ниже по сравнению с контролем ($p = 0,0213$), а при концентрации 30 мг/л составило 50,7 % биомассы, что на 17,7 % меньше, чем в контроле ($p = 0,0097$) [162].

В случае с ионами Gd(III) 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 ($p = 0,011$, $p = 0,024$). Однако при концентрации Gd(III) 30 мг/л количество белка значительно уменьшилось — на 14,4% по сравнению с контролем и составило 56,6% от сухой биомассы ($p = 0,0008$) [203].

Применение различных концентраций ионов Er(III) 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 [161]. Статистический анализ не выявил существенной разницы в содержании белка в биомассе *A. platensis*, выращенной в присутствии 10–30 мг/л Er(III) [161], значения p находятся в диапазоне 0,095–0,46, что ниже допустимого порога 0,05. Таким образом, с точки зрения содержания белка цианобактерия *A. platensis* нейтрально реагировала на присутствие Er(III) в среде роста.

Снижение количества белка в биомассе *A. platensis* в условиях стресса уже является доказанным фактом и может быть вызвано как физическими, так и химическими факторами [29]. Белки являются основными компонентами биомассы *A. platensis*, составляя, в зависимости от условий, 60–70% биомассы. Снижение их количества ниже 50% связано со значительной деградацией биомассы. Обычно содержание белка ниже

45% является результатом токсического воздействия, к которому культура не способна адаптироваться или адаптируется с трудом [31], [43].

Незначительное снижение содержания белка наблюдалось и для других редкоземельных элементов, вносимых в том же диапазоне концентраций. Так, концентрация Nd, Tb и Sm 30 мг/л вызвала статистически значимое снижение содержания белка в биомассе *A. platensis*. Наиболее выраженный ингибирующий эффект вызывал Sm в концентрации 30 мг/л, когда содержание белков в биомассе снижалось на 16% по сравнению с контролем [51].

Содержание углеводов в биомассе *A. platensis* при воздействии Y(III) варьировало от 13,18 до 11,03%. Наиболее высокий уровень этого показателя был установлен в контрольном образце, а в экспериментальных вариантах его содержание снижалось на 17–16,25 %. При концентрациях Y(III) 10 и 20 мг/л снижение содержания углеводов статистически значимо ($p = 0,013$ и $p = 0,016$ соответственно), а при концентрации 30 мг/л наблюдается тенденции к снижению [192].

В биомассе *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением Pr(III), содержание углеводов было значительно ниже по сравнению с контролем. Так, при применяемой концентрации Pr(III) наблюдалось снижение на 18,7–20,4% по сравнению с контролем без существенных различий в зависимости от концентрации элемента в питательной среде [195].

При концентрациях Eu(III) 10 и 20 мг/л содержание углеводов в биомассе *A. platensis* существенно не отличалось от контрольного значения, а при концентрации 30 мг/л значительно снижалось, на 27,4% по сравнению с контролем ($p = 0,0048$) [162].

Количества углеводов в биомассе *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением Gd(III) во всех вариантах опыта достоверно снижалось по сравнению с контролем — на 19,4–22,0%. Однако статистически значимой разницы между вариантами опыта не выявлено, что свидетельствует об отсутствии зависимости доза-эффект в диапазоне концентраций Gd(III) 10–30 мг/л [203].

Концентрации Er(III) 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 ($p = 0,0386$).

Ранее было показано, что редкоземельные элементы могут по-разному влиять на содержание углеводов в биомассе *A. platensis*. Так, в присутствии Sm, Tb, La и Dy в среде культивирования содержание углеводов увеличивалось до 48% по сравнению с контролем, при этом увеличение зависело от элемента и его концентрации. С другой

стороны, Nd и Yb значительно снижали содержание углеводов в спирулине — до 21,9% по сравнению с контролем [51]

При внесении в питательную среду Y и Eu в концентрациях 20 и 30 мг/л и Gd в концентрации 30 мг/л, наблюдалось сильное снижение концентрации белка в биомассе *A. platensis*, по сравнению с контролем (10,2–17,8%). В случае с Gd концентрация белка в биомассе была близка к критическому для цианобактерии уровню. В остальных вариантах опыта снижение было незначительно, а при внесении Gd в концентрациях 10 и 20 мг/л наблюдалось увеличение концентрации белка на 4,6–6,2%. Во всех вариантах опыта (за исключением Eu при концентрации 10 мг/л) наблюдалось снижение концентрации углеводов в биомассе *A. platensis* на 9,2–36,8%.

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. Известно, что переходные металлы стимулируют перекисное окисление мембранных липидов [259]. В результате этого процесса образуются липидные радикалы и сложная смесь продуктов деградации липидов (малондиальдегид и другие альдегиды), чрезвычайно токсичных для клеток. Повышенные концентрации МДА является выражением перекисного окисления липидов [260]. Концентрация МДА может быть использована в качестве биомаркера окислительного стресса [261]. Результаты, полученные для этих параметров, показаны на рисунке 4.5.

В экспериментах с добавлением в питательную среду Y(III) содержание липидов в контрольной пробе составляло 4,27 % от сухой биомассы, а в опытных вариантах при концентрациях Y(III) 10 и 20 мг/л было практически на одном уровне (4,04 и 4,42% соответственно) [192]. Концентрация 30 мг/л Y(III) приводила к увеличению содержания липидов в биомассе до 5,58 % от сухой биомассы, что на 30,69 % выше по сравнению с контролем. Увеличение является статистически значимым ($p = 0,0015$) [192].

Содержание липидов в биомассе, полученной на среде с добавлением Pr(III), было ниже по сравнению с контролем. Так в контрольном образце их содержание составило 4,08 % от сухой биомассы, в то время как в экспериментальных образцах наблюдалось снижение примерно на 8–23% в зависимости от концентрации элемента [195]. Снижение содержания липидов было статистически значимым для всех концентраций.

В экспериментах по влиянию Eu(III) контрольная биомасса содержала 4,4 % липидов. При добавлении металла содержание липидов снижалось. Так при концентрации

10 мг/л количество липидов снизилось на 24,3 %. При концентрациях 20 и 30 мг/л снижение было статистически значимым ($p = 0,0269$ и $p = 0,0242$ соответственно) и содержание липидов в биомассе спирулины было примерно на 35% ниже по сравнению с контролем [162].

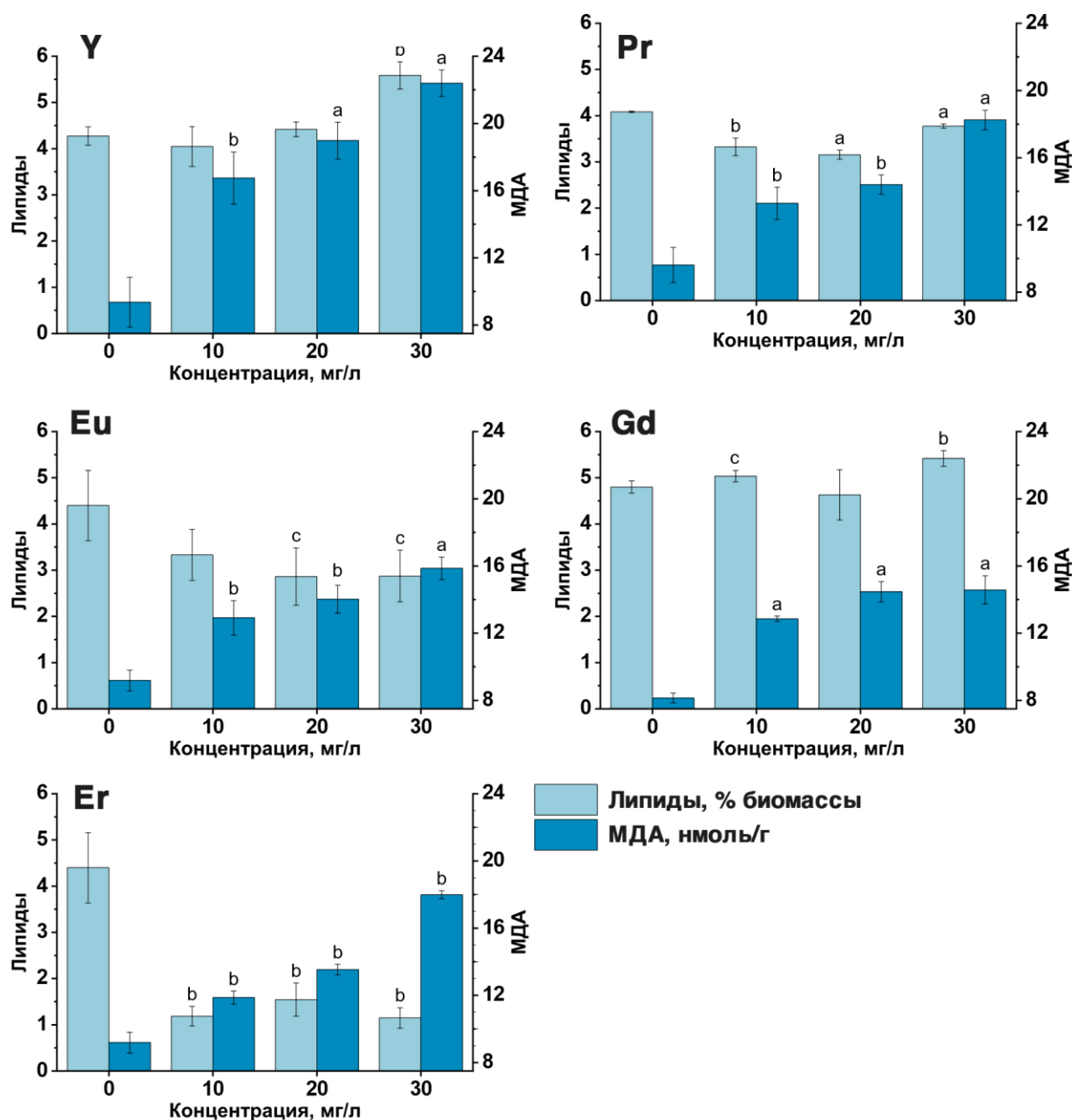


Рисунок 4.5. Влияние концентрации РЗЭ в начальном растворе на содержание липидов и МДА в биомассе *A. platensis* (a — $p < 0,0005$, b — $p < 0,005$, c — $p < 0,05$ для разницы между экспериментальным значением и контролем)

Количество липидов в биомассе, выращенной в присутствии 10 и 20 мг/л Gd(III), достоверно не отличалось от контрольного образца, где липиды составляли 4,80% сухой

биомассы. Концентрация Gd(III) 30 мг/л вызывала статистически значимое увеличение количества липидов в биомассе до уровня 5,42% от сухой биомассы, что на 12,89% выше по сравнению с контролем [203].

В экспериментах с Er(III) наблюдались признаки токсичности для культуры *A. platensis*. Содержание липидов в контрольной биомассе составило 4,4 % от сухой биомассы, тогда как в опытных вариантах — чуть более одного процента. Так, содержание липидов в сухой биомассе *A. platensis* уменьшилось в 2,85–3,83 раза по сравнению с контролем. Снижение является статистически значимым [161].

В экспериментах с Y(III) количество МДА в контрольной биомассе составляло 9,35 нмоль на грамм сухой биомассы, а в эксперименте количество этого маркера окислительного стресса было выше в 1,78–2,38 раза. Количество МДА увеличивалось пропорционально увеличению концентрации Y(III) в среде. При этом была получена четкая зависимость типа «доза-эффект», что доказывало токсическое действие Y(III) по отношению к *A. Platensis* [192].

Количество МДА в биомассе *A. platensis*, увеличивалось под влиянием Pr(III) на 38,2–89,8% по сравнению с контролем, причем эффект носил выраженный дозозависимый характер [195].

При добавлении в среду Eu(III) содержание МДА в опытных образцах увеличилось на 41–73 % по сравнению с контрольным образцом. В контрольной биомассе содержание МДА составило 9,18 нмоль на грамм сухой биомассы [161].

В экспериментах с Gd(III) количество МДА в контрольной биомассе составляло 8,141 нмоль на грамм сухой биомассы, а в опытных вариантах количество этого маркера окислительного стресса было выше на 58,0–79,0%. Количество МДА увеличивалось с увеличением концентрации Gd(III) в среде, но зависимость не была прямо пропорциональной — при концентрациях 20 и 30 мг/л значения МДА были очень близки, но значительно выше, чем в случае концентрации Gd(III). 10 мг/л [203].

В экспериментах с внесением в среду Er(III) количество МДА в контрольной биомассе составляло 9,18 нмоль на грамм сухой биомассы, тогда как в опытных вариантах содержание этого маркера окислительного стресса было в 1,3–2,0 раза выше [161]. Это свидетельствует о состоянии окислительного стресса, вызванного присутствием Er(III) в среде культивирования.

Данные, полученные для других редкоземельных элементов, показали, что ингибирование накопления липидов происходило чаще, чем эффект стимуляции. Таким образом, Tb, Dy, и Yb в концентрациях, аналогичных применяемым в настоящем

исследовании, приводили к снижению содержания липидов в биомассе *A. platensis* до 35% по сравнению с контролем. Некоторые редкоземельные элементы, например Sm и Nd, не влияли на содержание липидов в биомассе. Увеличение липидов наблюдалось при концентрациях La 20 и 30 мг/л, когда содержание липидов в сухой биомассе *A. platensis* было на 14,7 и 29,1% выше по сравнению с контролем [51, 241, 246–248].

Модификация липидного профиля биомассы под действием Pr(III) наблюдалась и в случае других физиологических объектов. Например, у *Trachydiscus minutus* и *Parachlorella kessleri*, хотя общее содержание липидов существенно не менялось, наблюдалось количественное смещение в сторону накопления насыщенных жирных кислот и уменьшения количества полиненасыщенных. Также сообщалось о снижении содержания липидов с 27,3 до 21,1 % у *Trachydiscus minutus* и с 15,7 до 14,0 % у *Parachlorella kessleri* под влиянием гадолия [242]. Увеличение общего содержания липидов под влиянием наночастиц оксида Gd(III) наблюдали и у микроводоросли *Dunaliella salina* [243].

Повышение уровня МДА в биомассе *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением редкоземельных элементов, является обычным явлением. Так, La, Dy, Sm, Nd, и Yb в концентрациях 10–30 мг/л вызывали умеренное или очень выраженное повышение уровня МДА [51]. Полученные значения МДА подтверждают утверждение о высокой адаптационной способности *A. platensis* по сравнению с другими видами цианобактерий, у которых удвоение содержания МДА под влиянием РЗЭ происходило при значительно меньших концентрациях. Например, в случае *Microcystis aeruginosa* концентрация 1 мг/л Y(III) увеличивала содержание МДА в биомассе в 2 раза [240].

Содержание липидов практически не изменялось при внесении в питательную среду Y и Gd в концентрациях 10–20 мг/л, в то время как добавление 30 мг/л этих металлов приводило к повышению на 12,9–30,7% по сравнению с контролем. В случае с Pr, Eu и Er содержание липидов значительно снижалось на 7,5–73,9%. В то же время значение МДА повышалось во всех вариантах опыта на 29,2–139,3% по сравнению с контролем, что свидетельствует о возникновении окислительного стресса.

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

В клетках цианобактерий каротиноиды выполняют функцию вспомогательных фотосинтетических пигментов. Каротиноидные пигменты обеспечивают защиту клеток в процессе выполнения фотосинтетических функций, как в благоприятных условиях, так и при экологическом стрессе [262]. Каротиноиды повышают эффективность фотосинтеза,

поглощая сине-зеленый свет и передавая эту энергию хлорофиллу. Будучи эффективными гасителями триплетов хлорофилла и синглетного кислорода, они, кроме того, являются частью защитных систем клетки [263].

Хлорофилл α выполняет двойную роль в оксигенном фотосинтезе: в сборе света, а также в преобразовании энергии поглощенных фотонов в химическую энергию [264].

Ассоциация каротиноидов с хлорофиллом предотвращает образование высоко реакционноспособных радикалов синглетного кислорода, которые в противном случае вызвали бы непоправимый ущерб липидам, белкам и другим молекулам [265]. Помимо каротиноидов и хлорофилла, цианобактерии обладают еще одной группой пигментов — фикобилипротеинами [266].

Фикобилипротеины в клетках цианобактерий выполняют двойную функцию. Во-первых, это вторичные фотосинтетические пигменты, которые поглощают солнечную энергию с длиной волны 495–650 нм и передают ее хлорофиллу в реактивных центрах фотосинтетического аппарата, повышая тем самым эффективность процесса фотосинтеза. Во-вторых, эти молекулы выполняют функцию антиоксидантной защиты. Как эффективные антиоксиданты фикобилипротеины проявляют себя в процессе нейтрализации свободных радикалов. Таким образом, установлено, что эти соединения элиминируют оксильные, гидроксильные и пероксильные радикалы. Их защитный эффект выражается в защите физиологически активных мембран от процесса перекисного окисления [267].

Влияние концентраций РЗЭ в диапазоне 10–30 мг/л на содержание основных фотосинтетических пигментов показано на рисунке 4.6.

При добавлении в питательную среду Y(III) сумма фикобилипротеинов в контрольной биомассе составила 17,41 %, что очень близко к значениям 17,93 %, полученным при добавлении 10 мг/л Y(III). При этом разница между контрольной и опытной выборками была статистически недостоверна. Вместо этого две другие применяемые концентрации Y(III) снижали содержание фикобилина на 18,17% при концентрации 20 мг/л ($p = 0,0059$) и на 27,44% при концентрации 30 мг/л ($p = 0,0015$). Снижение содержания фикобилипротеинов в биомассе при концентрациях Y(III) 20 и 30 мг/л могло быть связано со снижением эффективности фотосинтеза.

В экспериментах с Pr(III) содержание общих фикобилипротеинов в контрольной биомассе *A. platensis* составляло 17,3% от сухой биомассы, а в опытных вариантах эти значения колебались между 16,4 и 17,7% [195]. Такое поведение менее характерно для действия РЗЭ на культуру *A. Platensis*.

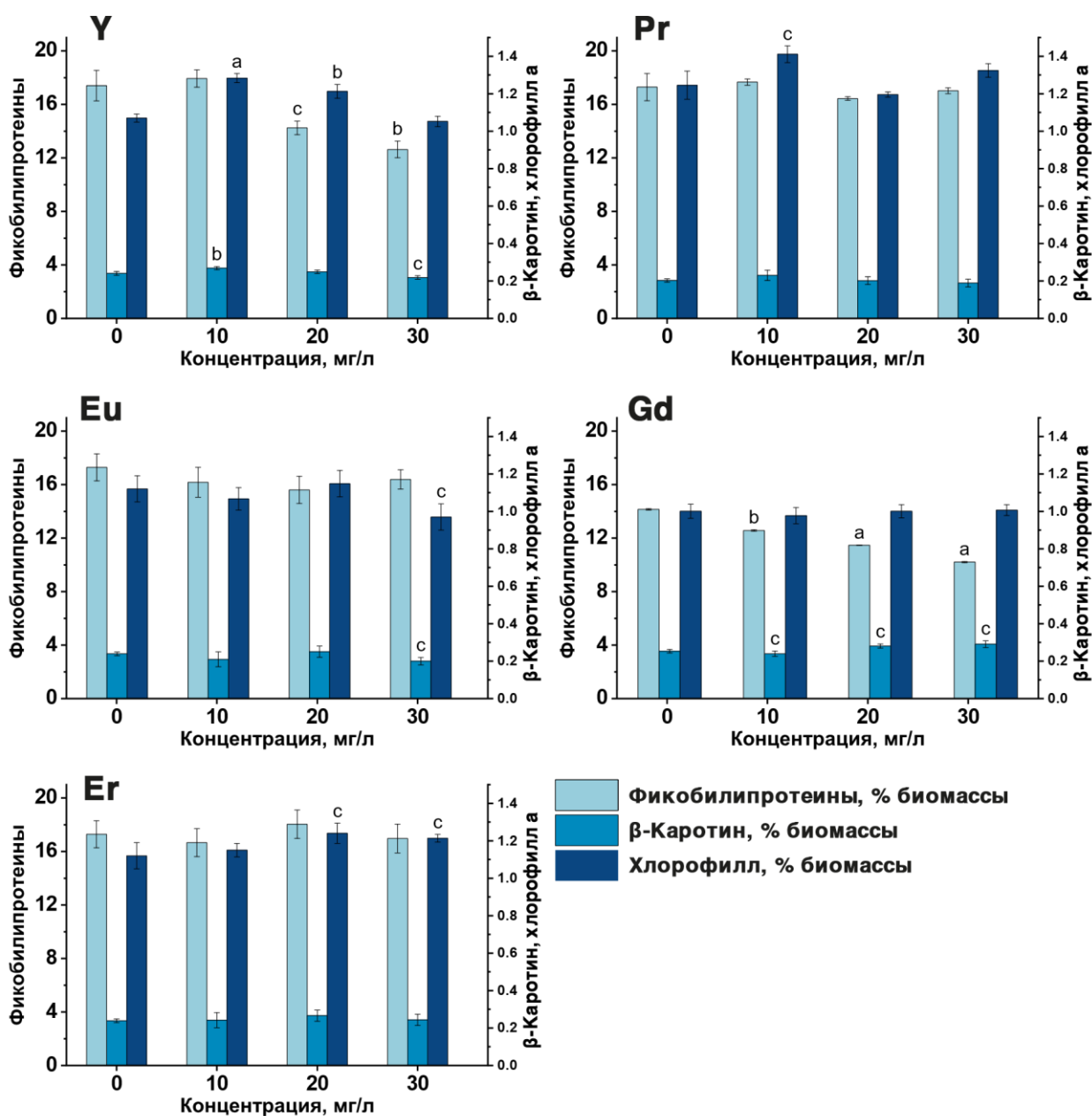


Рисунок 4.6. Влияние концентрации начального раствора на содержание пигментов в биомассе *A. platensis* (a — $p < 0,0005$, b — $p < 0,005$, c — $p < 0,05$ для разницы между экспериментальным значением и контролем)

Применяемые концентрации Eu(III) изменяли содержание фикобилипротеинов в биомассе спирулины в незначительной мере — на 5–10 % от сухой массы, в зависимости от концентрации. В случае с концентрацией 20 мг/л снижение было наибольшим и при этом статистически значимым ($p = 0,05$) [162].

Добавление Gd(III) в питательную среду значительно снижало содержание общих фикобилипротеинов. В контрольной биомассе содержание составляло 14,2% от сухой

биомассы. Наблюдаемый эффект был сильно дозозависимым: количество фикобилипротеинов прогрессивно снижалось с увеличением концентрации Gd(III) в среде. При концентрации 10 мг/л это снижение составило по сравнению с контролем 11,2 %, при концентрации 20 мг/л — 18,96 %, а при концентрации 30 мг/л — 27,9 % [203].

В эксперименте с Er(III) на долю фикобилипротеинов приходилось 17,30% сухой контрольной биомассы. Резких изменений в содержании фотосинтетических пигментов под влиянием РЗЭ не произошло [161].

Известно, что фикобилипротеины очень быстро реагируют на изменение состояния культуры *A. platensis*, а интенсивный или умеренный стресс может привести к очень выраженному снижению их содержания [192]. Например, в условиях солевого стресса или стресса, вызванного присутствием тяжелых металлов, количество фикобилипротеинов в биомассе может значительно, более чем в 10 раз, снижаться по сравнению с контролем [30, 31]. Снижение содержания фикобилипротеинов в клетках *A. platensis* в присутствии РЗЭ — обычное явление. Присутствие РЗЭ, по-видимому, является стрессовым фактором для культуры *A. platensis*, даже если зачастую не происходит ингибирования процесса роста культуры.

В исследованиях влияния редкоземельных элементов на *A. platensis* наблюдалась следующая картина. Концентрации 30 мг/л Nd и Yb вызывали снижение содержания фикобилипротеинов на 10,7–19,0% по сравнению с контролем, а такие же концентрации La, Dy, Sm и Tb снижали содержание фикобилипротеинов в 2 раза [51].

В контрольных образцах цианобактерии *A. Platensis* содержание α -хлорофилла варьировалось от 1 до 1,25 % от сухой биомассы. При введении в питательную среду Y(III) содержание хлорофилла α в экспериментальных образцах варьировало от 1,05 до 1,28% от сухой биомассы *A. platensis*. Концентрации Y(III) 10 и 20 мг/л вызывали увеличение содержания этого пигмента на 14,4 и 8,2 % соответственно. При концентрации 30 мг/л количество α -хлорофилла снижалось на 6 % [192].

Количество хлорофилла α в биомассе *A. platensis* увеличилось на 13,2% по сравнению с контролем при концентрации Pr(III) 10 мг/л, в то время как при других концентрациях значение этого показателя существенно не менялось [195]. При концентрации Eu(III) 10 и 30 мг/л количество α -хлорофилла отличалось от контроля на 4,7 и 13,4 % соответственно. При концентрации 20 мг/л наблюдалось увеличение количества биомассы на 2,5 % [162].

Количество хлорофилла α в биомассе *A. platensis* в присутствии Gd(III) не менялось, а значение этого показателя находилось в пределах 0,98–1,0 % от сухой

биомассы [203]. Под влиянием Er(III) наблюдался рост количества хлорофилла α от 2 до 10% по сравнению с контролем [161].

Сравнивая полученные нами результаты с результатами других исследований, можно прийти к выводу что для биомассы *A. platensis*, выращенной в присутствии других РЗЭ (Nd, Yb, La, Dy, Tb, Er) была характерна стабильность содержания хлорофилла α , и лишь некоторые из них влияли на нее. Так Sm (концентрация 10–30 мг/л) значительно снижал содержание α -хлорофилла в биомассе [51, 162].

Действие гадолиния на фотосинтетические пигменты у *Trachydiscus minutus* и *Parachlorella kessleri* изучали в работе [242]. Авторами установлено, что под влиянием гадолиния у *Trachydiscus minutus* увеличивалось содержание α -хлорофилла. Напротив, у *Parachlorella kessleri* содержание всех контролируемых фотосинтетических пигментов значительно снижалось в присутствии Pr(III) [242].

В наших опытах внесение ионов Y(III), 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. Концентрация Y(III) 30 мг/л снизила количество β -каротина на 9,2 % по сравнению с контролем, где содержание пигмента составило 0,24 % от сухой биомассы [192].

В экспериментах с Pr(III) содержание β -каротина в биомассе контрольной *A. platensis* составляло 0,203 % от сухой биомассы, а в вариантах опыта варьировало от 0,189 до 0,230 % от сухой биомассы, причем различия статистически недостоверны [195]. Уменьшение количество β -каротина наблюдалось при концентрации Eu(III) 30 мг/л и составило 16,4 % от контрольного значения [162].

В опытах с Gd(III) количество β -каротина в контроле составляло 0,25 % от сухой биомассы, а при внесении металла варьировало от 0,24 до 0,29 % от сухой биомассы. При концентрации гадолиния 20 и 30 мг/л количество β -каротина увеличивалось по сравнению с контролем на 11,3 и 2% соответственно [203]. В случае с Er(III) содержание β -каротина в опытных образцах было очень близко к контрольным значениям и находилось в пределах 0,24–0,27% от биомассы, что является характерными физиологическими значениями для *A. platensis*.

В ранее проведенных исследованиях в случае Sm, La, Dy, Nd, Yb, в концентрациях, аналогичных применяемым в настоящем исследовании, количество β -каротина поддерживалось на контрольном уровне или на умеренно более высоком уровне [51]. Увеличение содержания каротиноидов под влиянием наночастиц оксида гадолиния наблюдали и у *Dunaliella salina* [243]. В случае других физиологических объектов, таких

как *Trachydiscus minutus* и *Parachlorella kessleri*, Pr(III) оказывал определенные видимые эффекты на фотосинтетические пигменты, которые различаются в зависимости от вида. Например, у *Trachydiscus minutus* под влиянием Pr(III) наблюдалось незначительное увеличение количества β -каротина [242].

Также учитывалось соотношение хлорофилл α / β -каротин, параметр, который можно рассматривать как показатель фотосинтетической активности. Этот показатель также свидетельствует о возможном стрессовом состоянии. Величина соотношения хлорофилл α / β -каротин различна у разных видов и зависит от физиологического состояния фотосинтезирующих клеток. Низкое соотношение хлорофилла/каротина считается показателем стресса [268].

Согласно полученным значениям, соотношение существенно не изменилось в присутствии РЗЭ в среде (таблица 4.1), из чего можно сделать вывод, что применяемые металлы не влияли на фотосинтетическую активность цианобактерии *A. platensis*. Только внесение в среду Gd в концентрациях 20 и 30 мг/л привело к снижению фотосинтетической активности на 9,6–12,4%

Таблица 4.1. Соотношение хлорофилл α / β -каротин в биомассе *A. Platensis* выращенной на среде с добавлением РЗЭ

Концентрация РЗЭ, мг/л	Y	Pr	Eu	Gd	Er
0	4.67	6.14	4.69	3.95	4.69
10	4.78	6.13	5.09	4.08	4.75
20	4.88	5.92	4.58	3.57	4.66
30	4.82	7.02	4.85	3.46	4.96

Снижение концентрации фикобилипротеинов на 18,2–27,9% наблюдалось при внесении в питательную среду Y и Gd в концентрации 20 и 30 мг/л. В остальных вариантах опыта содержание фикобилипротеинов было на уровне с контролем. Внесение Y в концентрации 30 мг/л и Eu в концентрациях 10 и 30 мг/л привело к снижению содержания β -каротина на 9,2–16%. В остальных случаях дозы РЗЭ не влияли на содержание β -каротина, либо наоборот приводили к росту. В случае с хлорофилла α внесение РЗЭ не повлияло на содержание, либо приводило к увеличению количества пигмента, за исключением биомассы, выращенной на среде с добавлением 30 мг/л Eu. В последнем случае произошло ингибирование хлорофилла α и концентрация была ниже контрольного образца на 13,3%. Соотношение хлорофилла α и β -каротина показало, что фотосинтетическая активность существенно не изменялась при внесении РЗЭ в питательную среду.

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

Антиоксиданты обладают способностью задерживать или ингибировать процесс окисления и токсическое воздействие активных форм кислорода [269], играя важную роль в защите организма от атаки свободных радикалов [270]. Активность системы антиоксидантной защиты является одним из основных факторов, обеспечивающих выживание клеток в условиях окислительного стресса. Мониторинг антиоксидантной активности биомассы может помочь в понимании механизмов выживания организмов в неблагоприятных условиях. Поэтому в наших опытах мы провели измерения активности спиртового и водного экстрактов биомассы *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением РЗЭ, результаты которых можно увидеть на рисунке 4.7.

Была измерена активность спиртового и водного экстрактов, в отношении катион-радикала $ABTS^+$, полученных из биомассы *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением $Y(III)$. В опытах водный и спиртовой экстракты имели более высокую активность по сравнению с результатом, полученными для контрольного образца. Так, водный экстракт, полученный из биомассы, выращенной на среде с 10 мг/л $Y(III)$, был на 19,97 % активнее по сравнению с контролем, при концентрации 20 мг/л — на 36,6 %, а при концентрации 30 мг/л — на 41,6%. Спиртовые экстракты в опытных вариантах были активнее на 10,63–25,53 % по сравнению с контролем. [192].

В опытах с $Pr(III)$ оба типа экстрактов — водный и спиртовой — обладали очень похожей антирадикальной активностью. Экстракты обоих типов, полученные из биомассы, выращенной в присутствии 10 и 20 мг/л $Pr(III)$, были более активны, чем экстракты из контрольной биомассы. Наибольшее увеличение активности водной вытяжки по сравнению с контролем отмечено при концентрации $Pr(III)$ 10 мг/л, при этом экстракт на 32,7 % активнее в отношении катион-радикала $ABTS^+$. При концентрации $Pr(III)$ 20 мг/л водная вытяжка была на 24,2% активнее по сравнению с контролем, а при наибольшей концентрации $Pr(III)$ показатель превышал контрольное значение на 6,5 % [195]. Для спиртовых экстрактов наблюдалась такая же закономерность изменения, однако увеличение его значений по сравнению с контролем было более скромным — на 18,8% при концентрации 10 мг/л, на 15,4% при концентрации 20 мг/л и на 11 % при 30 мг/л [195].

Активность спиртового экстракта, полученного из биомассы *A. platensis*, выращенной на среде с $Eu(III)$, была на уровне контроля для всех концентраций $Eu(III)$. Активность водной вытяжки при концентрациях $Eu(III)$ 10 мг/л была выше по сравнению

с контролем на 37,9 % и далее снижалась, а при концентрации 30 мг/л оставалась на уровне контроля [162].

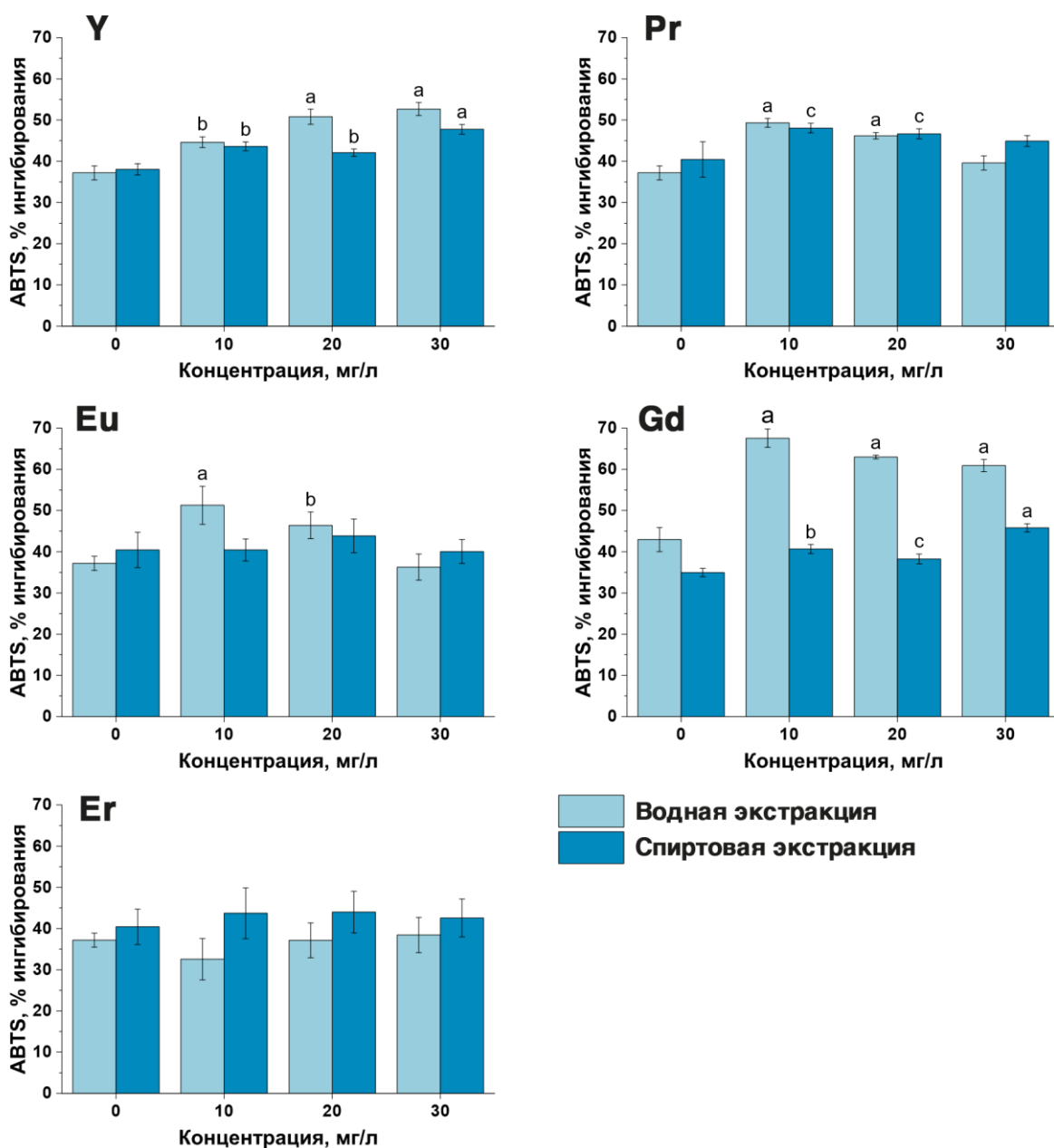


Рисунок 4.7. Влияние концентрации начального раствора на антиоксидантную активность экстракта биомассы *A. platensis* (a — $p < 0,0005$, b — $p < 0,005$, c — $p < 0,05$ для разницы между экспериментальным значением и контролем)

Водные экстракты, полученные из биомассы *A. platensis*, выращенной на среде с добавлением Gd(III), как в опытных, так и контрольных образцов, показали более высокую антирадикальную активность в отношении катион-радикала ABTS⁺ по сравнению со спиртовыми экстрактами. Экстракты обоих типов, полученные из опытной

биомассы, были более активны, чем экстракты из контрольной биомассы. Наибольшее увеличение по сравнению с контролем активности водной вытяжки наблюдается при концентрации гадолия 10 мг/л (на 57,2 % выше по сравнению с контролем), а спиртовой вытяжки — при 30 мг/л (на 32,1 % по сравнению с контролем) [203].

Активность спиртового и водного экстрактов биомассы *A. platensis*, выращенной в среде, содержащей Er, была на уровне контроля при всех применяемых концентрациях Er(III). 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(III) [161].

Увеличение антиоксидантной активности водного и спиртового экстрактов наблюдалось при добавлении в среду культивирования и других РЗЭ — La, Dy, Sm и Tb. Металлы провоцировали повышение антирадикальной активности экстрактов биомассы *A. platensis*, тогда как Nd и Yb в диапазоне концентраций 10–30 мг/л вызывали значительное снижение ингибирующей активности радикала ABTS⁺ [51].

Так в наших опытах активность водного и спиртового экстракта из биомассы *A. platensis* по отношению к катион-радикалу ABTS⁺ были на уровне контроля или выше, что говорит о хорошей антиоксидантной защите клеток спирулины в условиях воздействия РЗЭ.

4.7. Выводы к Главе 4

1. Цианобактерия *A. platensis* показала высокую эффективность биоаккумуляции ионов РЗЭ из питательной среды. Максимальная эффективность удаления ионов Y(III) и Er(III) составила 70 и 78% соответственно, возрастая с увеличением концентрации РЗЭ. В случае Pr(III), Eu(III), Gd(III) эффективность составила 96–99 % при всех изучаемых концентрациях.

2. *A. platensis* является цианобактерией с высокой толерантностью к редкоземельным элементам. Добавление Y, Pr, Eu и Er концентрациях 10, 20 и 30 мг/л в питательную среду не повлияло на продуктивность биомассы. Количество биомассы как в контрольных, так и в опытных образцах находилось в пределах физиологической нормы характерной для *A. platensis*. В то же время добавление Gd привело к росту биомассы на 10–23,4% по сравнению с контрольным образцом.

3. Содержание белка в биомассе спирулины в опытных вариантах менялось в зависимости от элемента и его концентрации. Так при введении в среду ионов Y и Eu

содержание белков снижалось во всех вариантах опыта, что свидетельствовало о нарушении физиологических процессов. Присутствие Pr и Eг в питательной среде не изменяло содержание белка в биомассе *A. platensis*. Введение в среду Gd в концентрациях 10 и 20 мг/л привело к увеличению содержания белка, а при концентрации 30 мг/л приводила к токсическому эффекту.

4. Добавление РЗЭ в питательную среду *A. platensis* приводило к снижению содержания углеводов в биомассе.

5. Присутствие ионов Y и Gd в среде привели к росту содержания липидов в клетках *A. platensis*. Pr и Eu привели к снижению содержания липидов. В случае же с Eг, добавление последнего оказало токсический эффект, существенно снизив содержание липидов в клетках цианобактерии. В то же время, во всех опытных вариантах наблюдалось существенное повышение уровня малонового диальдегида. Поскольку МДА считается маркером окислительного стресса, можно предположить, что присутствие РЗЭ в среде культивирования приводило к выраженному окислительному стрессу, связанному со снижением количества общих липидов.

6. 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, что позволяло поддерживать продуктивность цианобактерии на приемлемом для *A. platensis* уровне.

7. Во всех проведенных опытах, за исключением биомассы, выращенной с добавлением в среду Eг(III), активность спиртового и водного экстрактов, в отношении катион-радикала ABTS⁺ значительно повышалась, что свидетельствует о защитной реакции цианобактерии на стресс, вызванный РЗЭ.

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

В соответствии с двумя механизмами, лежащими в основе удаления редкоземельных элементов – биосорбцией и биоаккумуляцией, и исходя из результатов, описанных в главах 3 и 4, исследования продолжились с разработкой технологий удаления редкоземельных элементов путем (1) биосорбции на сухой биомассе спирулины и (2) биоаккумуляции живой культурой спирулины. Для этого были использованы возможности Института микробиологии и биотехнологии, промышленный фотобиореактор открытого типа емкостью 350 л, разделенный на 7 резервуаров по 50 л каждый. 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 редкоземельных элементов из жидких сред с использованием сухой биомассы спирулины

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.

Далее описаны этапы и подэтапы внедрения технологии:

Этап I: Получение сухой биомассы спирулины

Подэтап 1.1. Приготовление питательной среды для спирулины

Взвешивание макро- и микроэлементов, компонентов выращивания спирулины:

Количество питательных веществ рассчитывают по рецептуре оптимального состава питательной среды, необходимого для предполагаемого к производству объема технологической серии, исходя из следующих норм: макроэлементы (г/л): NaNO_3 – 2,5; NaHCO_3 – 8,0g; NaCl – 1,0; K_2SO_4 – 1,0; NaHPO_4 – 0,20; $\text{MgSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2g; CaCl_2 – 0,024; раствор микроэлементов (мг/л): H_3BO_3 – 2,86; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 1,81; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,22; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,08; MoO_3 – 0,015; Fe-EDTA – 1,0 мл/л.

Растворение макро- и микроэлементов, компонентов среды культивирования спирулины: Макро- и микрокомпоненты питательной среды взвешивают в количестве, рассчитанном на объем серии продукта и согласно последовательности в рецепте, макро- и микрокомпоненты питательной среды, взвешенные в количестве, рассчитанном на объем, добавляют последовательно и в соответствии с очередностью, указанной в списке.

Подэтап 2. Перенос питательной среды в установку культивирования (фотореактор).

Питательная среда из емкости для приготовления перекачивается с помощью насоса по трубе в установку культивирования (фотореактор). При открытых клапанах сосуд(ы) наполняются средой до заданного объема, после чего клапаны закрываются.

Подэтап 3. Инокуляция суспензии спирулины.

После переноса питательной среды в бак фотореактора вносят инокулят спирулины из расчета 0,4–0,45 г/л сухой биомассы (Концентрацию «стартовой» культуры спирулины определяют спектрофотометрически, с пересчетом в г) /л сухой биомассы).

Подэтап 4. Выращивание спирулины для производства биомассы

После инокуляции культуры подключают механизм перемешивания — миксер с лопастями, обеспечивающими необходимую скорость перемешивания и осветительные приборы (лампы дневного света: ЛБ-20; ЛДТ-80; ДРЛ-125 и ДРЛ-250) установки (фотореактора) выращивания. Во время культивирования соблюдаются следующие параметры процесса.:

- Температура выращивания:
 - Первые 48 часов: 25–28°C;
 - Следующие 96 часов: 30–32°C.
- Режим освещения:
 - Первые 48 часов: 37 мкМ фотонов/м²/с продолжительностью 24 часа в сутки;
 - Следующие 96 часов 55 мкМ фотонов/м²/с продолжительностью 24 часа в сутки.
- рН среды:
 - Первые 48 часов: 8,0–9,0;
 - Следующие 96 часов: 9,0–10,0;
- Общая продолжительность культивирования: 144 часов (6 суток).

Межфазный и конечный контроль процесса выращивания спирулины:

Производство биомассы спирулины — сорбента редкоземельных элементов контролируется в течение всего технологического процесса. Этот процесс подлежит межфазному и конечному контролю (качество биомассы спирулины), для чего устанавливаются 3 контрольные точки и с определением следующих показателей:

1) Конец первого дня выращивания, через 24 часа.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста культуры для установления начала процесса роста спирулины;

2) Конец четвертого дня культивирования, через 96 часов.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста сельскохозяйственных культур;

3) Конец 6-го дня культивирования, через 144 часа, окончание процесса культивирования.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста культуры.

Подэтап 5. Сбор биомассы спирулины

Разделение биомассы спирулины: на 6-е сутки культивирования (через 144 часа после инокуляции) культуру спирулины из нижнего резервуара установки культивирования (фотореактора) прокачивают через фильтр-рамку из хлопчатобумажной ткани диаметром 0,70м² или 0,90. м² для отделения биомассы от культуральной жидкости.

Удаление солей с поверхности клеточной массы спирулины: после фильтрации биомассу спирулины подвергают процедуре удаления солей с поверхности клеточной массы путем промывания 1,5% раствором ацетата аммония.

Сбор биомассы спирулины: после этого биомассу собирают в сосуд, соответствующий полученному объему, и определяют количество полученной биомассы. Когда параметры контроля соответствуют предписанию по качеству, полученную биомассу подвергают технологии переработки в соответствии с целью дальнейшего использования.

Сушка биомассы: Биомасса подвергается процедуре сушки, которая может осуществляться следующими способами: сублимационная сушка, сушка распылением в высокотемпературном помещении (атомизация), сушка в сушильном шкафу при температуре $d 105 \pm 20^{\circ}\text{C}$. Параметры процесса зависят от выбранной модальности.

Этап II. Извлечение редкоземельных элементов из загрязненных жидких сред

Подготовка загрязненных сред к процессу биосорбции: жидкие среды, загрязненные редкоземельными элементами, доводят до условий процесса, выявленных в ходе биосорбционных исследований.:

- рН — 3;
- температура — 20°C.

Добавление сорбента: в среду, загрязненную редкоземельными элементами, вносят сорбент (сухую биомассу спирулины), смоченный подкисленной деионизированной водой, до максимальной концентрации 100 мг/л, начиная с доли 5 мг сорбента на 1 мл загрязненной среды.

Биосорбция: процесс биосорбции достигается за счет обеспечения максимально эффективного контакта сорбента и сорбата. Для этого сосуд, в котором происходит биосорбция, помещают на орбитальный шейкер и встряхивают с частотой 200 оборотов в минуту.

Продолжительность процесса:

- Gd(III) и Er(III) — 3 мин;
- Y(III) и Eu(III) — 3 мин;
- Pr(III) — 15 мин.

Сепарация биомассы. Биомасса спирулины быстро отделяется в конце времени контакта путем фильтрации.

Оценка эффективности процесса: проводится путем дозирования содержания редкоземельных элементов в фильтрате.

Описанную технологическую схему можно проследить на рисунке 5.1. Применение описанной выше технологии биосорбционного удаления 5 элементов редкоземельных элементов, являющихся объектом данной докторской работы, привело к получению результатов:

- Достигнутая сорбционная емкость по Y(III) составила 720 мг/г (максимальная эффективность процесса — 94%);
- Достигнутая сорбционная емкость по Pr(III) составила 99 мг/г (максимальная эффективность процесса — 97%);
- Достигнутая сорбционная емкость по Eu(III) составила 90 мг/г (максимальная эффективность процесса — 90%);

- Достигнутая сорбционная емкость по Gd(III) составила 101 мг/г (максимальная эффективность процесса — 81 %);

Достигнутая сорбционная емкость по Er(III) составила 30 мг/г (максимальная эффективность процесса — 82%).

Таким образом, разработанная технология удаления редкоземельных элементов показала высокую эффективность по отношению к 4 изученным элементам (Y, Pr, Gd, Eu) и среднюю эффективность по отношению к Er.

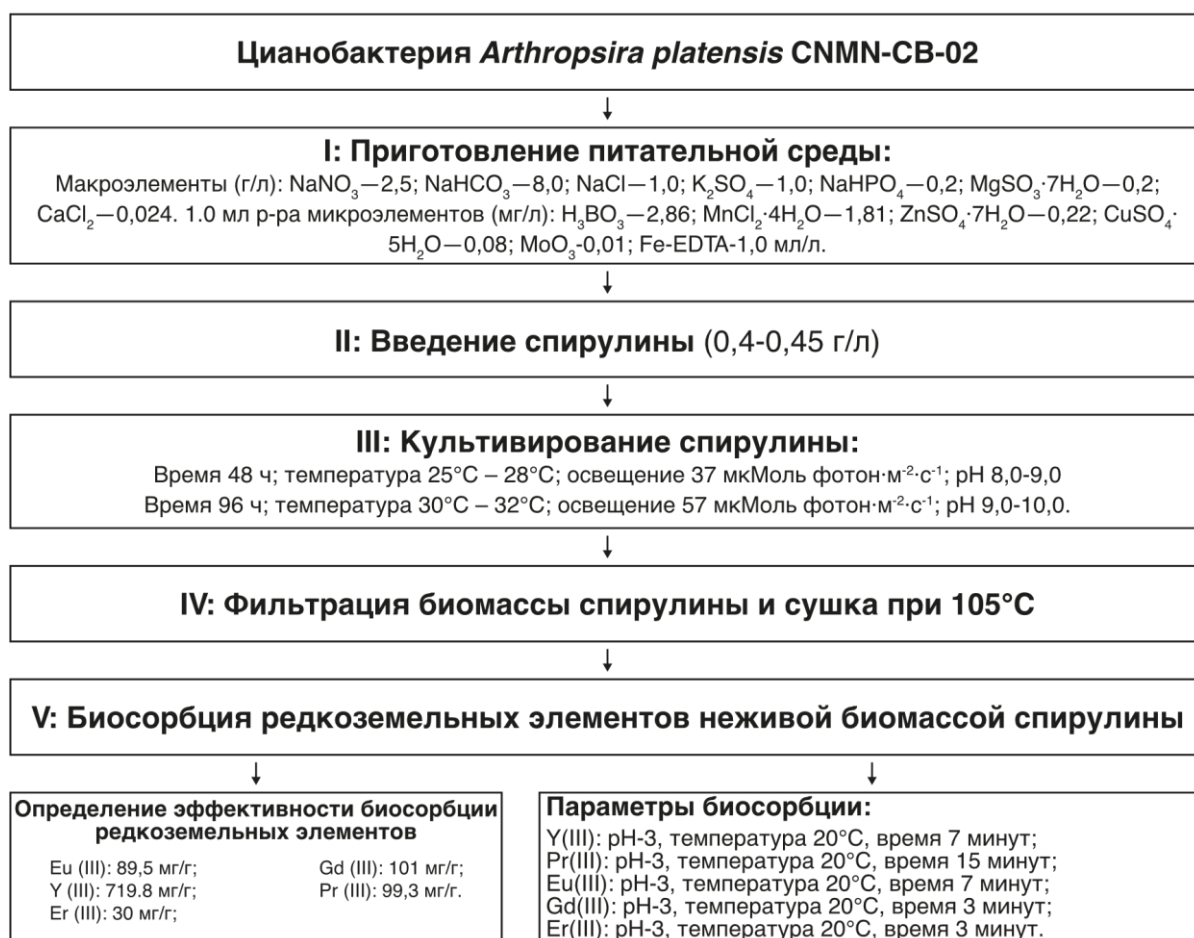


Рисунок 5.1. Технология извлечения редкоземельных элементов методом биосорбции высушенной биомассой *A. platensis*.

5.2. Технология удаления редкоземельных элементов путем биоаккумуляции *Arthrospira Platensis*

Живая культура *Arthrospira Platensis* обладает способностью накапливать элементы редкоземельных элементов 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. В главе 4 были описаны результаты экспериментов по биоаккумуляции редкоземельных элементов цианобактерией спирулина, которые показали, что концентрации редкоземельных элементов до 30 мг/л не влияют на накопление биомассы в течение цикла выращивания. На основании этих данных была разработана технология биоаккумуляции редкоземельных элементов спирулиной, включающая в себя подгонку содержащих редкоземельные элементы вод под нужды культуры *Arthrospira Platensis*, культивирование цианобактерии в условиях, максимально приближенных к оптимальным для цианобактерий, разделение биомассы спирулины, оценка эффективности процесса биоаккумуляции.

Этапы реализации технологической схемы можно проследить на рисунке 5.2, а ниже приводится их описание. **Этап 1.** Оценка возможности применения технологии удаления редкоземельных элементов. На этом этапе проводится анализ вод, которые будут подвергнуты очистке, с целью оценки концентрации редкоземельных элементов. Концентрация Eu, Y, Er, Gd, Pr не должна превышать 30 мг/л.

Этап 2. Приведение вод, содержащих редкоземельные элементы, к пищевым потребностям цианобактерии *Arthrospira Platensis*. Для этого в загрязненную воду добавляют необходимый для роста культуры набор макроэлементов: (г/л): NaNO_3 – 2,5; NaHCO_3 – 8,0; NaCl – 1,0; K_2CO_4 – 1,0; NaHPO_4 – 0,20; $\text{MgSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2г; CaCl_2 – 0,024.

Этап 3. Приведение условий выращивания к требованиям культуры спирулины. Для этого pH среды доводят до значения не менее 8,0, но не выше 9,0, освещение обеспечивают интенсивностью не менее 35 мкМ фотонов/м²/с, но не более 60 мкМ фотонов/м²/с и температуре не менее 25°C, но не выше 32°C.

Этап 4. Прививка спирулины. Вносят инокулят спирулины из расчета 0,4–0,45 г/л сухой биомассы (Концентрацию «стартовой» культуры спирулины определяют спектрофотометрически, с пересчетом в г/л сухой биомассы по калибровочной кривой).

Этап 5. Биоаккумуляция редкоземельных элементов. При выращивании соблюдаются следующие параметры процесса:

- Температура культивирования: 25–32°C;
- режим освещения: 35–60 мкМ фотонов/м²/с продолжительностью 24 часа в сутки;
- pH среды: 8,0–10,0;

- продолжительность культивирования: 144 часа (6 суток).

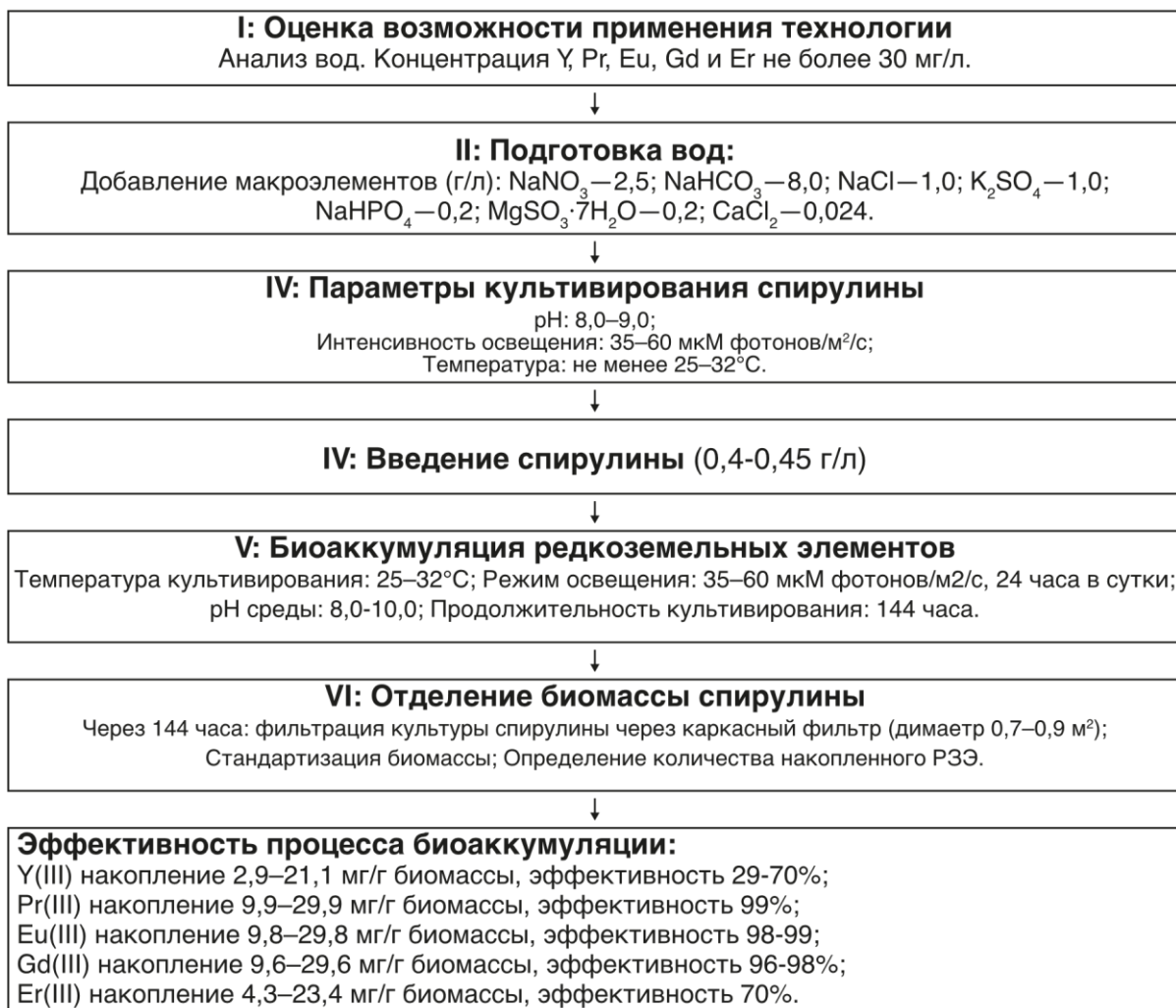


Рисунок 5.2. Технология извлечения редкоземельных элементов из жидких сред путем биоаккумуляции *A. Platensis*

Межфазный и конечный контроль процесса выращивания спирулины: бионакопление редкоземельных элементов контролируется в течение всего технологического процесса. Этот процесс подлежит межфазному и конечному контролю (количество биомассы спирулины), для чего устанавливаются 3 контрольные точки с определением следующих показателей:

- 1) Конец первого дня выращивания, через 24 часа.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста культуры для установления начала процесса роста спирулины;

- 2) Конец четвертого дня культивирования, через 96 часов.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста культуры;

3) Конец 6-го дня культивирования, через 144 часа, окончание процесса культивирования.

Контрольные показатели — (1) Уровень роста культуры, (2) эффективность процесса биоаккумуляции.

Этап 6. Сбор биомассы спирулины.

Отделение биомассы спирулины: на 6-й день культивирования (через 144 часа) культуру спирулины прокачивают через каркасный фильтр из хлопчатобумажной ткани диаметром 0,70 м² или 0,90 м² для отделения биомассы от культуральной жидкости. Биомасса стандартизируется и анализируется для определения количества накопленного РЗЭ.

Применение данной технологии дало следующие результаты по эффективности процесса биоаккумуляции:

- Y(III) накапливался в количестве 2,9–21,1 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, эффективность процесса составляла 29–70%;
- Pr(III) накапливался в количестве 9,9–29,9 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, эффективность процесса во всех вариантах составила 99%;
- Eu(III) накапливался в количестве 9,8–29,8 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, а эффективность процесса составляла 98–99% во всех вариантах;
- Gd(III) накапливался в количестве 9,6–29,6 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, а эффективность процесса составляла 96–98% во всех вариантах;
- Er(III) накапливался в количестве 4,3–23,4 мг/г биомассы в зависимости от концентрации элемента в пределах до 30 мг/л, эффективность процесса во всех вариантах составила 70%;

Таким образом, спирулина оказалась отличным аккумулятором для доочистки вод, загрязненных Pr, Eu и Gd, и достаточно хорошим аккумулятором Y и Er.

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

Объектом исследования данной докторской диссертации были проанализированные выше 5 элементов редкоземельных элементов. Однако в конце

исследования мы поставили перед собой цель апробировать технологии, разработанные применительно к другим редкоземельным элементам — Dy и Tb.

Для применения технологии биосорбции Dy и Tb изначально необходимо было выявить оптимальные условия, при которых процесс протекает наиболее эффективно. С этой целью были проведены эксперименты по биосорбции (рис. 5.3) по той же экспериментальной схеме, описанной в главах 2 и 3. При pH 2,0 эффективностью удаления Dy(III) Tb(III) составила 45% 20,5% соответственно [271, 272]. Максимальная адсорбция при pH 3,0 для обоих металлов: 50 % Dy(III) и 66% Tb(III). Дальнейшее увеличение pH привело к снижению эффективности биосорбента.

При изучении влияния времени контакта на эффективность удаления РЗЭ было установлено, что быстрая биосорбция ионов Dy(III) происходит в течение первых пяти минут реакции. Наибольшая адсорбция достигалась через 60 минут, достигая 66% [271]. Применительно к иону Tb(III), эффективность удаления резко возросла в первые 3 мин взаимодействия сорбента с сорбатом, достигнув 60%, после чего устанавливалось равновесие [272].

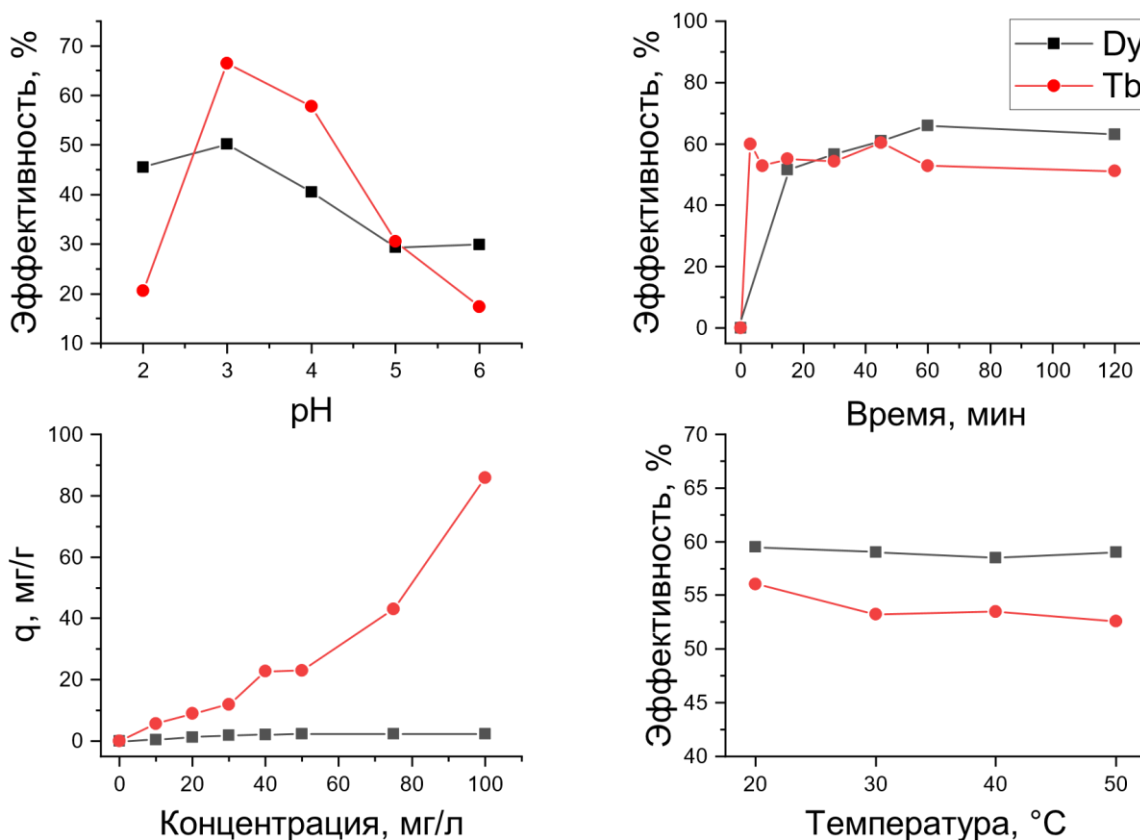


Рисунок 5.3. Определение оптимальных условий биосорбции Dy и Tb высушенной биомассой *A. platensis*

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 [271]. Однако непрерывного увеличения сорбционной емкости биомассы, как это наблюдалось для других элементов, не произошло. При увеличении начальной концентрации Tb(III) от 10 до 100 мг/л количество адсорбированных элементов увеличивалось от 5,7 до 85,8 мг/г [272].

Удаление Dy(III) с использованием спирулины практически не зависело от изменения температуры. Так, эффективность биосорбции в диапазоне температур 20–50°C составила 59% [271]. Эффективность удаления Tb(III) достигала максимума 56% при 20°C и с увеличением температуры снижалась до 52% [272].

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

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

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

После выявления оптимальных условий биосорбции двух редкоземельных элементов была реализована технология восстановления на основе механизма биосорбции в соответствии с технологической последовательностью, представленной на рисунке 5.4.

Для Dy и Tb также применена технологическая схема восстановления редкоземельных элементов, описанная в п.5.2, без изменений. Полученные результаты были следующими:

- Dy(III) 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 [51];
- Tb(III) 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% [51].

Таким образом, результаты, полученные при экстраполировании разработанных схем извлечения пяти редкоземельных элементов (Eu, Er, Pr, Gd, Y) было доказано что

они являются универсальными, при условии предварительного определения оптимальных условия для биосорбции.

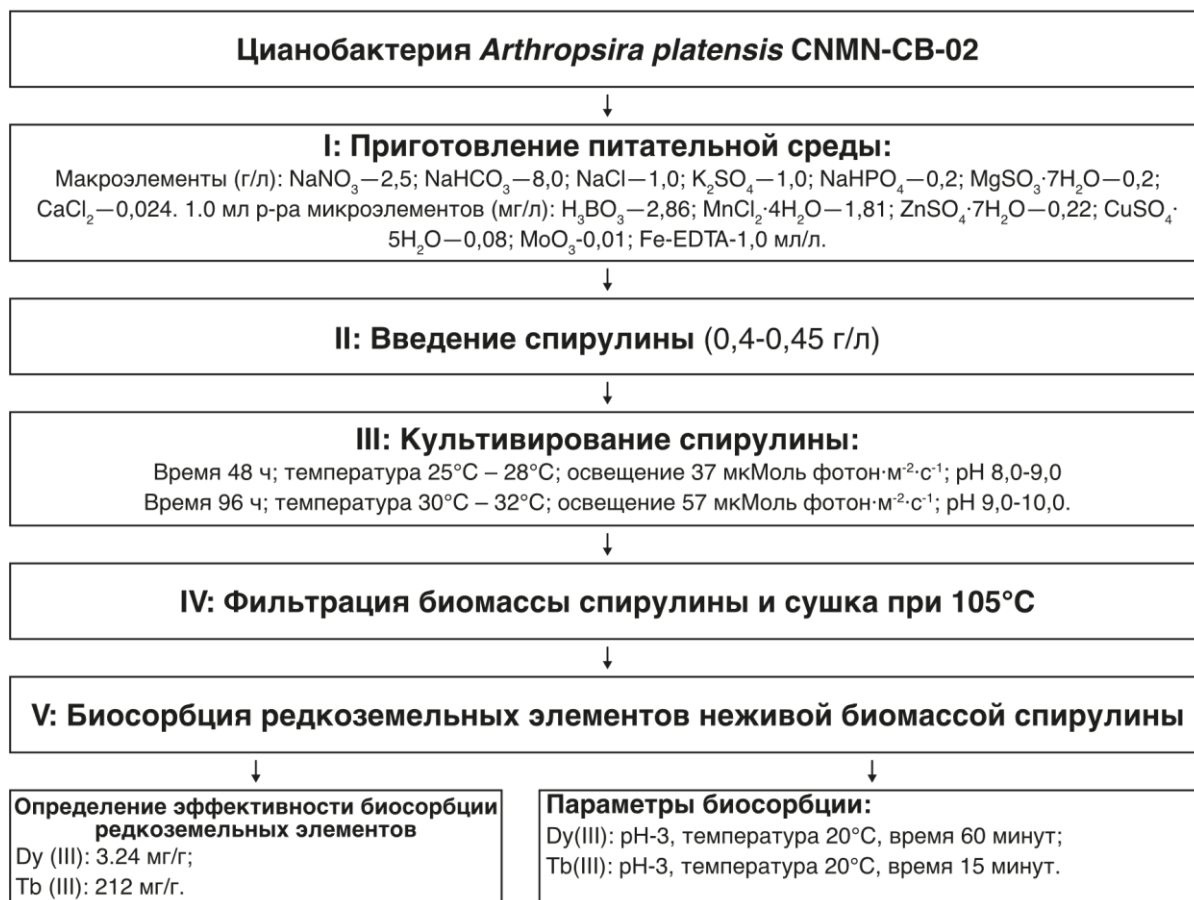


Рисунок 5.4. Технологическая схема удаления редкоземельных элементов, применяемая для Dy и Tb

5.4. Выводы к главе 4

1. *Arthrospira platensis* является подходящим объектом для применения в рамках технологии по извлечения РЗЭ как при помощи биосорбции, так и при помощи биоаккумуляции.

2. Разработанные технологии извлечения РЗЭ являются эффективными и позволяют добиться высокого уровня эффективности, до 98–99% для Pr, Eu, Gd и до 70% для Y и Er.

3. Разработанная Технология извлечения РЗЭ из водной среды при помощи биосорбции должна учитывать специфические особенности процесса для каждого элемента.

4. Разработанная Технология извлечения РЗЭ из водной среды при помощи биоаккумуляции может быть применена без изменений для других РЗЭ.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

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

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

Личный вклад. Все результаты, полученные и изложенные в кандидатской диссертации, анализ, обобщения и выводы принадлежат автору и соответствуют конкретным целям диссертации.

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 новой технологий очистки сточных вод от 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.

С точки зрения применения полученных результатов, предложена новая технология извлечения иттрия, празеодима, европия гадолиния и эрбия из сточных вод промышленных предприятий. Разработки внедрены на предприятии ООО «Ангениум», г. Москва, Россия (акт о внедрении №ДК-16 от 17.05.2024), занимающимся извлечением благородных и редкоземельных металлов из техногенных отходов.

Научные результаты по теме диссертации были представлены на следующих национальных и международных научных конференциях: 10th Jubilee international conference on radiation in various fields of research (RAD 2022) spring edition, 13–17.06.2022, Hunguest hotel sun resort, Herceg Novi, Montenegro; Life Sciences In The Dialogue Of Generations: Connections Between Universities, Academia And Business Community. September 29–30, 2022, Chisinau, Republic of Moldova; 5th International Conference on Microbial Biotechnology, October 12–13, 2022, Chisinau, Moldova; Natural Sciences in The Dialogue of Generations. The National Conference with international participation, September 14–15, 2023, Chisinau, Republic of Moldova; 30th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei: “Fundamental Interactions & Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics” (ISINN-30) 14–18 April 2024. Sharm El Sheikh, Egypt.

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 биологического сорбента с использованием биомассы спирулины после получения из нее лекарственных и косметических средств.

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

БИБЛИОГРАФИЯ

1. KEGL, T. et al. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2020, vol. 386, pp.121632. ISSN 1873-3336.
2. GIESE, E.C. Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements. In: *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2020, vol. 36, nr. 4, p.52. ISSN 1573-0972.
3. HEILMANN, M., BREITER, R., BECKER, A.M. Towards rare earth element recovery from wastewaters: biosorption using phototrophic organisms. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2021, vol. 105, nr. 12, pp. 5229-5239. ISSN 1432-0614
4. ELBASHIER, E. et al. Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview. In: *Hydrometallurgy*. 2021, vol. 204, p.105706. ISSN 0304-386X.
5. JYOTHI, R.K. et al. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. In: *Journal of Cleaner Production*. 2020, vol. 267, p.122048. ISSN 0959-6526.
6. NEGREA, A. et al. Rare Earth Elements Removal from Water Using Natural Polymers. In: *Scientific Reports*. 2018, vol. 8, nr. 1, p.316. ISSN 2045-2322.
7. 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.
8. 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.
9. BROUZOTIS, 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.
10. DEV, S. et al. Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review. In: *Chemical Engineering Journal*. 2020, vol. 397, C. 124596 p.124596. ISSN 1385-8947.
11. 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.
12. REED, D.W. et al. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts. In: *Hydrometallurgy*. 2016, vol. 166, pp. 34-40. ISSN 0304-386X.
13. SETHURAJAN, M. et al. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. In: *Critical Reviews in*

- Environmental Science and Technology*. 2019, vol. 49, nr. 3, pp. 212-275. ISSN 1547-6537.
14. WU, D. et al. Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanum(III) and gadolinium(III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, vol. 374, pp. 442-446. ISSN 0925-8388.
 15. CHEN, Q. Study on the adsorption of lanthanum(III) from aqueous solution by bamboo charcoal. In: *Journal of Rare Earths*. 2010, vol. 28, nr. 1, pp. 125-131. ISSN 1002-0721.
 16. BREUKER, A., RITTER, S.F., SCHIPPERS, A. Biosorption of rare earth elements by different microorganisms in acidic solutions. In: *Metals*. 2020, vol. 10, nr. 7, p.954. ISSN 2075-4701
 17. KUMAR, D., PANDEY, L.K., GAUR, J.P. Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. In: *Algal Research*. 2016, vol. 18, pp. 95-109. ISSN 2211-9264
 18. TORRES, E. Biosorption: A review of the latest advances. In: *Processes*. 2020, vol. 8, nr. 12, p.1584. ISSN 2227-9717.
 19. SHEN, J. et al. Adsorption behavior and mechanism of *Serratia marcescens* for Eu(III) in rare earth wastewater. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, vol. 28, nr. 40, pp. 56915-56926. ISSN 1614-7499.
 20. 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.
 21. FILOTE, C. et al. Sustainable application of biosorption and bioaccumulation of persistent pollutants in wastewater treatment: Current practice. In: *Processes*. 2021, vol. 9, nr. 10, p.1696. ISSN 2227-9717.
 22. RAZZAK, S.A. et al. A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. In: *Environmental Advances*. 2022, vol. 7, p.100168. ISSN 2666-7657.
 23. HANSDA, A., KUMAR, V., ANSHUMALI. A comparative review towards potential of microbial cells for heavy metal removal with emphasis on biosorption and bioaccumulation. In: *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2016, vol. 32, nr. 10, pp. 1-14. ISSN 1573-0972.
 24. CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. In: *Environment International*. 2010, vol. 36, nr. 3, pp. 299-307. ISSN 1873-6750.

25. SOLISIO, C. et al. Kinetics and Isotherms of Mercury Biosorption by Dry Biomass of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis*. In: *Chemical Engineering and Technology*. 2020, vol. 43, nr. 2, pp. 240-247. ISSN 1521-4125.
26. MONA, S., KUMAR, V., DEEPAK, B., KAUSHIK, A. Cyanobacteria: The eco-friendly tool for the treatment of industrial wastewaters. In: BHARAGAVA, R., SAXENA, G., eds. *Bioremediation of industrial waste for environmental safety: Volume II: Biological agents and methods for industrial waste management*, Springer, Singapore, 2020, pp. 389-413. ISBN 978-981-13-3425-2.
27. 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.
28. LEBRON, Y.A.R. et al. Remediation of methylene blue from aqueous solution by *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* biosorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and optimization studies. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, vol. 6, nr. 5, pp. 6680-6690. ISSN 2213-3437
29. CEPOI, L. Environmental and technological stresses and their management in cyanobacteria. In: *Cyanobacteria*, Academic Press, 2019, pp. 217-244. ISBN 978-0-12-814667-5.
30. CEPOI, L. et al. *Spirulina platensis* as renewable accumulator for heavy metals accumulation from multi-element synthetic effluents. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, vol. 27, nr. 25, pp. 31793-31811. ISSN 1614-7499.
31. CEPOI, L. et al. Growth and heavy metals accumulation by *Spirulina platensis* biomass from multicomponent copper containing synthetic effluents during repeated cultivation cycles. In: *Ecological Engineering*. 2020, vol. 142, p.105637. ISSN 0925-8574.
32. GUNASUNDARI, E., KUMAR, P.S. Higher adsorption capacity of *Spirulina platensis* alga for Cr(VI) ions removal: Parameter optimisation, equilibrium, kinetic and thermodynamic predictions. In: *IET Nanobiotechnology*. 2017, vol. 11, nr. 3, pp. 317-328. ISSN 1751-8741.
33. ZINICOVSCAIA, I. et al. Metal ions removal from different type of industrial effluents using *Spirulina platensis* biomass. In: *International Journal of Phytoremediation*. 2019, vol. 21, nr. 14, pp. 1442-1448. ISSN 1549-7879.
34. ALMOMANI, F., BOHSALE, R.R. Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris*: Application of

- isotherm, kinetic models and process optimization. In: *Science of the Total Environment*. 2021, vol. 755, p.142654. ISSN 1879-1026.
35. CEPOI, L., ZINICOVSCAIA, I. *Spirulina platensis* as a model object for the environment bioremediation studies. In: *Handbook of Algal science, technology and medicine*, Academic Press, 2020, pp. 629-640. ISBN 978-0-12-818305-2.
 36. ZINICOVSCAIA, I. et al. *Spirulina platensis* as biosorbent of zinc in water. In: *Environmental Engineering and Management Journal*. 2013, vol. 12, nr. 5, pp. 32-41. ISSN 1582-9596.
 37. ZINICOVSCAIA, I. et al. Biotechnology of Metal Removal from Industrial Wastewater: Zinc Case Study. In: *Clean - Soil, Air, Water*. 2015, vol. 43, nr. 1, pp. 112-117. ISSN 1863-0669.
 38. ZINICOVSCAIA, I. et al. Application of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* biomass for silver removal from aqueous solutions. In: *International Journal of Phytoremediation*. 2017, vol. 19, nr. 11, pp. 1053-1058. ISSN 1549-7879.
 39. ZINICOVSCAIA, I. et al. Biosorption of lead ions by cyanobacteria *Spirulina platensis*: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. In: *Nova Biotechnologica et Chimica*. 2017, vol. 16, nr. 2, pp. 105-112. ISSN 1339-004X.
 40. YUSHIN, N. et al. Study of chemistry of CR(VI)/Cr(III) biosorption from batch solutions and electroplating industrial effluent using cyanobacteria *Spirulina platensis*. In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2019, vol. 64, nr. 2, pp. 173-181. ISSN 0035-3930.
 41. CEPOI, L. et al. Silver and Gold Ions Recovery from Batch Systems Using *Spirulina platensis* Biomass. In: *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2019, vol. 26, nr. 2, pp. 229-240. ISSN 1898-6196.
 42. DUCA, G., ZINICOVSCAIA, I., GROZDOV, D. Biosorption of Metal Ions by *Spirulina platensis* Microalga. In: *Russian Journal of General Chemistry*. 2020, vol. 90, nr. 13, pp. 2546-2551. ISSN 1608-3350.
 43. ZINICOVSCAIA, I. et al. Effect of zinc-containing systems on *Spirulina platensis* bioaccumulation capacity and biochemical composition. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, vol. 28, nr. 37, pp. 52216-52224. ISSN 1614-7499.
 44. 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.
 45. 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

46. 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.
47. 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: *Nonimpact*. 2022, vol. 26, p.100398. ISSN 2452-0748.
48. 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.
49. KOVAL, E., OLKOVA, A. Determination of the sensitivity of cyanobacteria to rare earth elements La and Ce. In: *Polish Journal of Environmental Studies*. 2022, vol. 31, nr. 1, pp. 985-988. ISSN 1230-1485.
50. 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.
51. 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.
52. ENGHAG, P. Encyclopedia of the elements: technical data-history-processing-applications. In: *John Wiley & Sons*, 2008. ISBN: 978-3-527-61234-5.
53. 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
54. VÍTOVÁ, M., ČÍŽKOVÁ, M., ZACHLEDER, V. Lanthanides and Algae. In: AWWAD N.S., MUBARAK A. *Lanthanides*. IntechOpen. 2019, pp. 87-111. ISBN: 978-1-83881-833-3.
55. LOWRY, O.H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. In: *The Journal of biological chemistry*. 1951, vol. 193, nr. 1, pp. 265-275. ISSN 0021-9258.
56. SIEGELMAN, H.W., KYCIA, J.H. Molecular Morphology of Cyanobacterial Phycobilisomes. In: *Plant Physiology*. 1982, vol. 70, nr. 3, pp. 887-897. ISSN 0032-0889
57. CLEGG, K.M. The application of the anthrone reagent to the estimation of starch in cereals. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1956, vol. 7, nr. 1, pp. 40-44. ISSN 1097-0010.

58. PARK, J. et al. Easy and rapid quantification of lipid contents of marine dinoflagellates using the sulpho-phospho-vanillin method. In: *Algae*. 2016, vol. 31, nr. 4, pp. 391-401. ISSN 2093-0860.
59. BRITTON, G. Carotenoids. In: HENDRY, G.A.F, HOUGHTON, J.D., eds. *Natural food colorant*. 2nd ed. 1996, Springer: Boston, MA, USA. pp. 893-914. ISBN : 978-1-4613-5900-5.
60. HODGES, D.M. et al. Improving the thiobarbituric acid-reactive-substances assay for estimating lipid peroxidation in plant tissues containing anthocyanin and other interfering compounds. In: *Planta*. 1999, vol. 207, nr. 4, pp. 604-611. ISSN 0032-0935.
61. RUDI, L. et al. Metode de analiză în ficobiotehnologie, Chişinău, 2020, pp.101. ISBN 978-9975-3462-9-0.
62. CONNELLY, N. G., et al. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations (Red book). In: *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, U.K. 2005, pp. 1-366. ISBN 0-85404-438-8.
63. MÖLLER, P. Discovery and occurrence of lanthanoids and yttrium. In: SINHAROY, A., LENS, P. N. L. (eds.): *Environmental Technologies to Treat Rare Earth Elements Pollution: Principles and Engineering* : IWA Publishing, 2022, pp. 13-44. ISBN electronic: 9781789062236.
64. SHAVALEEV, N.M. et al. Designing simple tridentate ligands for highly luminescent europium complexes. In: *Chemistry - A European Journal*. 2009, vol. 15, nr. 41, pp. 10790-10802. ISSN 0947-6539.
65. INNOCENZI, V. et al. Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes. In: *Waste Management*. 2014, vol. 34, nr. 7, pp. 1237-1250. ISSN 1879-2456.
66. ZHANG, K., KLEIT, A.N., NIETO, A. An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, vol. 77, pp. 899-915. ISSN 1879-0690.
67. U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: In: *U.S. Geological Survey*, 2023, p. 210. ISBN 978-1-4113-4504-1.
68. TSAMPAS, M.N., SAPOUNTZI, F.M., Vernoux, P. Applications of yttria stabilized zirconia (YSZ) in catalysis. In: *Catalysis Science and Technology*. 2015, vol. 5, nr. 11, pp. 4884-4900

69. ORDOÑEZ, M.F.C. et al. Microstructure and micro-abrasive wear of sintered yttria-containing 316L stainless steel treated by plasma nitriding. In: *Surface and Coatings Technology*. 2019, vol. 374, pp. 700-712. ISSN 0257-8972.
70. BASU, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. In: *International Materials Reviews*. 2005, vol. 50, nr. 4, pp. 239-256. ISSN 0950-6608.
71. JOHANSSON, C. et al. Fracture strength of monolithic all-ceramic crowns made of high translucent yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide compared to porcelain-veneered crowns and lithium disilicate crowns. In: *Acta Odontologica Scandinavica*. 2014, vol. 72, nr. 2, pp. 145-153. ISSN 0001-6357.
72. GELL, M. et al. Higher Temperature Thermal Barrier Coatings with the Combined Use of Yttrium Aluminum Garnet and the Solution Precursor Plasma Spray Process. In: *Journal of Thermal Spray Technology*. 2018, vol. 27, nr. 4, pp. 543-555. ISSN 1059-9630.
73. ZAKARIA, Z. et al. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation. In: *International Journal of Energy Research*. 2020, vol. 44, nr. 2, pp. 631-650. ISSN 1099-114X.
74. MALLMANN, E.J.J. et al. Yttrium iron garnet: Properties and applications review. In: *Solid State Phenomena*. 2013, vol. 202, pp. 65-96. ISSN 1012-0394.
75. MA, X. et al. Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics. In: *Nature Communications*. 2018, vol. 9, nr. 1, p.1175. ISSN 2041-1723.
76. GREINACHER, E. History of rare earth applications, rare earth market today: Overview. In: *Industrial Applications of Rare Earth Elements*. ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, 1981, pp. 3-17. ISBN: 9780841208377.
77. IMHOLTE, D.D. et al. An assessment of U.S. rare earth availability for supporting U.S. wind energy growth targets. In: *Energy Policy*. 2018, vol. 113, pp
78. HOENDERDAAL, S. et al. Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies? In: *Energy*. 2013, vol. 49, nr. 1, pp. 344-355. ISSN 0360-5442.
79. DING, Y., Harvey, D., WANG, N.H.L. Two-zone ligand-assisted displacement chromatography for producing high-purity praseodymium, neodymium, and dysprosium with high yield and high productivity from crude mixtures derived from waste magnets. In: *Green Chemistry*. 2020, vol. 22, nr. 12, pp. 3769-3783. ISSN 1463-9262.

80. ELWERT, T. et al. Recycling of NdFeB Magnets from Electric Drive Motors of (Hybrid) Electric Vehicles. In: *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2017, vol. 3, nr. 1, pp. 108-121. ISSN 2199-3831.
81. ZHANG, Z. et al. Purification of praseodymium to 4N5+ purity. In: *Vacuum*. 2014, vol. 102, pp. 67-71. ISSN 0042-207X.
82. VARSHINI C, J.S., DAS, D., DAS, N. Optimization of parameters for praseodymium(III) biosorption onto biowaste materials using response surface methodology: Equilibrium, kinetic and regeneration studies. In: *Ecological Engineering*. 2015, vol. 81, pp. 321-327. ISSN 0925-8574.
83. 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.
84. NAZAROV, S. et al. Influence of praseodymium on a solid-state oxidation kinetics of Al'+6%Li alloy. In: *Materials Today: Proceedings*. vol. 30, 2019, pp. 628-631. ISSN 2214-7853.
85. WANNACHOD, P. et al. The effective recovery of praseodymium from mixed rare earths via a hollow fiber supported liquid membrane and its mass transfer related. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, nr. 2, pp. 354-361. ISSN 0925-8388.
86. GUPTA, G.K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. In: *International Materials Reviews*. 1992, vol. 37, nr. 1, pp. 197-248. ISSN 1743-2804.
87. LUCAS, J. et al. Rare Earths: Science, Technology, Production and Use In: Elsevier Inc, 2014, pp.370. ISBN 978-0-44-462744-5.
88. JACKSON, W. D., CHRISTIANSEN, G. International Strategic Minerals Inventory Summary Report--rare-earth Oxides [online]. In: US Government Printing Office, nr. 930 [citat 02.9.202?]. Disponibil: <https://pubs.usgs.gov/circ/1993/0930n/report>
89. COTTON, S. Lanthanide and actinide chemistry. In: John Wiley & Sons, 2024. ISBN:9780470010051.
90. SEO, C.W. et al. Characterization of indirect X-ray imaging detector based on nanocrystalline gadolinium oxide scintillators for high-resolution imaging application. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. vol. 699, 2013, pp. 129-133. ISSN 0168-9002.
91. NIKL, M. Scintillation detectors for x-rays. In: *Measurement Science and Technology*. 2006, vol. 17, nr. 4, ISSN 1361-6501.

92. YORKSTON, J. Recent developments in digital radiography detectors. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007, vol. 580, nr. 2, pp. 974-985. ISSN 0168-9002.
93. HASHIMOTO, T. et al. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants. In: *Cryogenics*. 1981, vol. 21, nr. 11, pp. 647-653. ISSN 0011-2275.
94. RAMESH, T., SHINDE, R.S., MURTHY, S.R. Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, vol. 324, nr. 22, pp. 3668-3673
95. LIU, G. et al. Research progress of gadolinium aluminum garnet based optical materials. In: *Physica B: Condensed Matter*. 2021, vol. 603, p.412775. ISSN 0921-4526.
96. AUZEL, F., GOLDNER, P. Rare earth ions in the glass amplifying medium: A proposal for new doping precursors. In: *Materials Science Forum*. 1999, vol. 315–317, pp. 34-41. ISSN 1662-9752.
97. EBRAHIM, H.M., GHARIB, K. Correction of nasolabial folds wrinkle using intraoral non-ablative Er:YAG laser. In: *Journal of Cosmetic and Laser Therapy*. 2018, vol. 20, nr. 6, pp. 364-368. ISSN 1476-4180.
98. ABUSALHA, M., KHALEFIH, H., KIM, Y., SUNG, K. Y. Criticality Study of HALEU Storage in APR1400 New Fuel Storage Using Erbium Absorber. In: *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Jeju, Korea, May 17-19, 2023*.
99. GUGLIEMELLI, A. et al. Scientific motivations for a reassessment of the neutron capture cross sections of erbium isotopes in the high-sensitivity thermal energy range for LWR systems. In: *Annals of Nuclear Energy*. 2022, vol. 178, p.109337. ISSN 1873-2100.
100. LEE Y, . D., LEE Y. O. Neutron capture cross section for Er-166 and Er-167. In: 2006 autumn meeting of the KNS, Kyongju; 2-3 Nov 2006.
101. ZHAO, X.R. et al. Facile fabrication of three-dimensional and recyclable graphene oxide-melamine composites with high removal efficiency. In: *Desalination and Water Treatment*. 2019, vol. 148, pp. 188-194. ISSN 1944-3986.
102. SINHAROY, A., LENS, P. Environmental technologies to treat rare earth element pollution: principles and engineering. In: IWA Publishing, 2022, pp.342. ISBN 978-1-78-906223-6.
103. CHAKHMOURADIAN, A.R., WALL, F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). In: *Elements*. 2012, vol. 8, nr. 5, pp. 333-340. ISSN 1811-5217.
104. GUNN, G. Critical Metals Handbook. John Wiley & Sons, 2013. ISBN: 9780470671719.

105. QI, D. Hydrometallurgy of rare earths: extraction and separation. In: Elsevier, 2018. ISBN: 9780128139202.
106. U.S. Geological Survey, 2024, Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey, 2024, p. 212. ISBN 978-1-4113-4544-7
107. WALL, F. Rare earth elements. In: GUNN, G., eds. *Critical Metals Handbook*, Wiley-Blackwell, Hoboken, pp. 312-339. ISBN: 978-0-470-67171-9.
108. AKCIL, A. et al. Hydrometallurgical recycling strategies for recovery of rare earth elements from consumer electronic scraps: a review. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2021, vol. 96, nr. 7, pp. 1785-1797. ISSN 1097-4660.
109. SZABÓ, S. et al. Phytoremediation, recovery and toxic effects of ionic gadolinium using the free-floating plant *Lemna gibba*. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2023, vol. 458, p. 131930. ISSN 1873-3336.
110. DANG, D.H. et al. Toward the circular economy of rare earth elements: a review of abundance, extraction, applications, and environmental impacts. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2021, vol. 81, nr. 4, pp. 521-530. ISSN 1432-0703.
111. PIETRELLI, L. et al. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. In: *Hydrometallurgy*. 2002, vol. 66, nr. 1–3, pp. 135-139. ISSN 0304-386X.
112. BARMETTLER, F. et al. Microbial mobilization of rare earth elements (Ree) from mineral solids—a mini review. In: *AIMS Microbiology*. 2016, vol. 2, nr. 2, pp. 190-204. ISSN 2471-1888.
113. DE LIMA, I.B. Rare earths industry and eco-management: A critical review of recycling and substitutes. In: *Rare Earths Industry*, 2016, pp. 293-304. ISBN 9780128023280.
114. BHAT, S.V. et al. Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 158, nr. 2–3, pp. 628-635. ISSN 0304-3894.
115. BENI, A.A., ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. In: *Environmental Technology and Innovation*. 2020, vol. 17, p. 100503. ISSN 2352-1864.
116. ANDRÈS, Y., LE CLOIREC, P., TEXIER, A.C. Rare earth elements removal by microbial biosorption: A review. In: *Environmental Technology*. 2003, vol. 24, nr. 11, pp. 1367-1375. ISSN 1479-487X
117. VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. In: *Trends in Biotechnology*. 1987, vol. 5, nr. 4, pp. 96-101. ISSN 0167-7799.

- 118.HORIIKE, T., YAMASHITA, M. A new fungal isolate, *Penidiella sp.* strain T9, accumulates the rare earth element dysprosium. In: *Applied and Environmental Microbiology*. 2015, vol. 81, nr. 9, pp. 3062-3068. ISSN 1098-5336.
- 119.HENNEBEL, T. et al. Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. In: *New Biotechnology*. 2015, vol. 32, nr. 1, pp. 121-127. ISSN 1876-4347.
- 120.IOVINELLA, M. et al. Biosorption of rare earth elements from luminophores by *G. sulphuraria* (Cyanidiophytina, Rhodophyta). In: *Environmental Research*. 2023, vol. 239, p.117281. ISSN 1096-0953.
- 121.LIANG, C.L., SHEN, J.L. Removal of yttrium from rare-earth wastewater by *Serratia marcescens*: biosorption optimization and mechanisms studies. In: *Scientific Reports*. 2022, vol. 12, nr. 1, p.4861. ISSN 2045-2322.
- 122.JENA, A. et al. Evaluation of europium biosorption using *Deinococcus radiodurans*. In: *Environmental Processes*. 2021, vol. 8, nr. 1, pp. 251-265. ISSN 2198-7505.
- 123.KAZY, S.K., DAS, S.K., Sar, P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas sp.*: Equilibrium studies and chemical characterization. In: *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2006, vol. 33, nr. 9, pp
- 124.KADUKOVÁ, J., VIRČÍKOVÁ, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. In: *Environment International*. 2005, vol. 31, pp. 227-232. ISSN 1873-6750.
- 125.ČÍŽKOVÁ, M. et al. Bioaccumulation of rare earth elements from waste luminophores in the red algae, *Galdieria phlegrea*. In: *Waste and Biomass Valorization*. 2021, vol. 12, nr. 6, pp. 3137-3146. ISSN 1877-265X.
- 126.HAMED, S.M. et al. Accumulation and nano-ecotoxicological impact of cerium oxide nanoparticles on cyanobacteria: Understanding photosynthesis, detoxification, and antioxidant responses. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024, vol. 12, nr. 2, p. 112134. ISSN 2213-3437.
- 127.PAGANO, G. et al. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements- Knowledge gaps and research prospects. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015, vol. 115, pp. 40-48. ISSN 1090-2414.
- 128.HUANG, S.F. et al. Cerium caused life span shortening and oxidative stress resistance in *Drosophila melanogaster*. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010, vol. 73, nr. 1, pp. 89-93. ISSN 0147-6513.

- 129.XU, T. et al. Molecular distribution and toxicity assessment of praseodymium by *Spirodela polyrrhiza*. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2016, vol. 312, ISSN 1873-3336.
- 130.BLINOVA, I. et al. Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans. In: *Science of the Total Environment*. 2018, vol. 642, pp. 1100-1107. ISSN 1879-1026.
- 131.AHARCHAOU, I. et al. Lanthanum and cerium toxicity to the freshwater green alga *Chlorella fusca*: Applicability of the Biotic Ligand Model. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2020, vol. 39, nr. 5, pp. 996-1005. ISSN 1552-8618.
- 132.WANG, L. et al. Toxic effect of heavy metal terbium ion on cell membrane in horseradish. In: *Chemosphere*. 2010, vol. 80, nr. 1, pp. 28-34. ISSN 0045-6535.
- 133.PANG, X., Li, D., PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. In: *Journal of Soils and Sediments*. 2001, vol. 1, nr. 2, pp. 143-148. ISSN 1439-0108.
- 134.BROWN, P.H. et al. Chapter 92 Rare earth elements in biological systems. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1990, vol. 13, pp. 423-452. ISSN 0168-1273.
- 135.WANG, X.P. et al. Distribution of rare earth elements among chloroplast components of hyperaccumulator *Dicranopteris dichotoma*. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003, vol. 376, nr. 6, pp. 913-917. ISSN 1618-2642.
- 136.BULMAN, R.A. Metabolism and toxicity of the lanthanides. In: *Metal ions in biological systems*. 2003, vol. 40, pp. 683-706. ISSN 0161-5149.
- 137.THOMAS, P.J. et al. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. In: *Chemosphere*. 2014, vol. 96, pp. 57-66. ISSN 1879-1298.
- 138.STARÝ, J., KRATZER, K., PRÁŠLLOVÁ, J. Systematic Study of the Cumulation of Elements on Alga. In: *Toxicological & Environmental Chemistry*. 1983, vol. 7, nr. 1, pp. 47-60. ISSN 1029-0486.
- 139.VALCHEVA-TRAYKOVA, M., SASO, L., KOSTOVA, I. Involvement of Lanthanides in the Free Radicals Homeostasis. In: *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2014, vol. 14, nr. 22, pp. 2508-2519. ISSN 1568-0266.
- 140.EMSLEY, J. Nature's Building Blocks: An A-Z guide to the Elements. In: *Oxford University Press*, USA, 2011. ISBN 978-0-199-60563-7.

- 141.SAATZ, J. et al. The influence of gadolinium and yttrium on biomass production and nutrient balance of maize plants. In: *Environmental Pollution*. 2015, vol. 204, pp. 32-38. ISSN 1873-6424.
- 142.MORIYAMA, A. et al. The truth of toxicity caused by yttrium oxide nanoparticles to yeast cells. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, vol. 19, nr. 9, pp. 5418-5425. ISSN 1533-4880.
- 143.MOREIRA, A. et al. Potential impacts of lanthanum and yttrium through embryotoxicity assays with *Crassostrea gigas*. In: *Ecological Indicators*. 2020, vol. 108, p.105687. ISSN 1470-160X.
- 144.BRUCE, D.W. et al. The acute mammalian toxicity of rare earth nitrates and oxides. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1963, vol. 5, nr. 6, pp
- 145.HALEY, T.J. et al. Pharmacology and toxicology of praseodymium and neodymium chlorides. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1964, vol. 6, nr. 5, pp. 614-620. ISSN 1096-0333.
- 146.HANANA, H. et al. Sublethal effects of terbium and praseodymium in juvenile rainbow trout. In: *Science of the Total Environment*. 2021, vol. 777, p.146042. ISSN 1879-1026.
- 147.PATRA, C.R. et al. In vivo toxicity studies of europium hydroxide nanorods in mice. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2009, vol. 240, nr. 1, pp. 88-98. ISSN 0041-008X.
- 148.BOLLU, V.S. et al. Evaluation of in vivo cytogenetic toxicity of europium hydroxide nanorods (EHNs) in male and female Swiss albino mice. In: *Nanotoxicology*. 2016, vol. 10, nr. 4, pp. 413-425. ISSN 1743-5404.
- 149.MOLL, H., SCHMIDT, M., SACHS, S. Curium(III) and europium(III) as luminescence probes for plant cell (*Brassica napus*) interactions with potentially toxic metals. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2021, vol. 412, p.125251. ISSN 1873-3336.
- 150.ALEXANDER, J., RINGSTAD, J., AASETH, J. Problems on excess of inorganic chemical compounds for mankind. In: *Geomedicine (1990)*, CRC Press, 2017, pp. 61-74. ISBN 9780203713389.
- 151.MARTINO, C. et al. Effects of exposure to gadolinium on the development of geographically and phylogenetically distant sea urchins species. In: *Marine Environmental Research*. 2017, vol. 128, pp. 98-106. ISSN 1879-0291.
- 152.GROSJEAN, N. et al. Yeast deletomics to uncover gadolinium toxicity targets and resistance mechanisms. In: *Microorganisms*. 2023, vol. 11, nr. 8, p.2113. ISSN 2076-2607.

- 153.BURKE, L.M.B. et al. Self-reported gadolinium toxicity: A survey of patients with chronic symptoms. In: *Magnetic Resonance Imaging*. 2016, vol. 34, nr. 8, pp. 1078-1080. ISSN 1873-5894
- 154.SWAMINATHAN, S. Gadolinium toxicity: Iron and ferroportin as central targets. In: *Magnetic Resonance Imaging*. 2016, vol. 34, nr. 10, pp. 1373-1376. ISSN 1873-5894.
- 155.NORDBERG, G. F., FOWLER, B. A. Risk Assessment for human metal exposures. In: *Dose-Response for Essential Metals and the Evaluation of Mixed Exposures*, Academic Press, Pittsburgh, USA, 2019, pp. 167-197. ISBN 978-0128042274.
- 156.PERAZELLA, M.A. Current status of gadolinium toxicity in patients with kidney disease. In: *Clinical Journal of the American Society of Nephrology*. 2009, vol. 4, nr. 2, pp. 461-469. ISSN 1555-9041.
- 157.SEMELKA, R.C. et al. Presumed gadolinium toxicity in subjects with normal renal function: A Report of 4 Cases. In: *Investigative Radiology*. 2016, vol. 51, nr. 10, pp. 661-665. ISSN 1536-0210.
- 158.RAMALHO, J. et al. Gadolinium toxicity and treatment. In: *Magnetic Resonance Imaging*. 2016, vol. 34, nr. 10, pp. 1394-1398. ISSN 1873-5894.
- 159.HALEY, T.J. et al. Pharmacology and toxicology of dysprosium, holmium, and erbium chlorides. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1966, vol. 8, nr. 1, pp. 37-43. ISSN 1096-0333.
- 160.GALDIERO, E. et al. Cerium and erbium effects on *Daphnia magna* generations: A multiple endpoints approach. In: *Environmental Pollution*. 2019, vol. 254, p.112985. ISSN 1873-6424.
- 161.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.
- 162.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.
- 163.161. MUHAMAD, N. et al. The effect of different nitrogen sources on continuous growth of *Arthrospira platensis* in simple floating photobioreactor design in outdoor conditions. In: *Journal of Biomass Utilization*. 2015, vol. 6, nr. 4, pp. 1-11. ISSN: 2229-6905.
- 164.SUKUMARAN, P. et al. Potential of fresh POME as a growth medium in mass production of *Arthrospira platensis*. In: *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2014, vol. 3, nr. 4, pp. 235-250. ISSN:2319-7706.

165. BOUSSIBA, S., RICHMOND, A.E. C-phycocyanin as a storage protein in the blue-green alga *Spirulina platensis*. In: *Archives of Microbiology*. 1980, vol. 125, nr. 1–2, pp. 143-147. ISSN 0302-8933.
166. RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. In: *Free Radical Biology and Medicine*. 1999, vol. 26, nr. 9–10, pp. 1231-1237. ISSN 0891-5849.
167. MIRANDA, J., KRISHNAKUMAR, G., GONSALVES, R. Lead sorption by living biomass of *Chroococcus multicoloratus* and *Oscillatoria trichoides*: Kinetics and equilibrium studies. In: *Annals of Microbiology*. 2013, vol. 63, nr. 2, pp. 591-605. ISSN 1590-4261.
168. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1918, vol. 40, nr. 9, pp. 1361-1403. ISSN 1520-5126.
169. LI, H. et al. Biosorption of Zn(II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 179, nr. 1–3, pp. 151-159. ISSN 0304-3894.
170. FREUNDLICH, H. Über die adsorption in Lösungen. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1906, vol. 57, pp. 385-470. ISSN: 2196-7156.
171. AJMAL, M. et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2000, vol. 79, nr. 1–2, pp. 117-131. ISSN 0304-3894.
172. SMITH, J.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. In: *Journal of Chemical Education*. 1950, vol. 27, nr. 10, p.584. ISSN 0021-9584.
173. SULAK, M.T., YATMAZ, H.C. Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent. In: *Desalination and Water Treatment*. 2012, vol. 37, nr. 1–3, pp. 169-177. ISSN 1944-3986
174. ŞEKER, A. et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on *Spirulina platensis*. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 154, nr. 1–3, pp. 973-980. ISSN 0304-3894.
175. BAYRAMOĞLU, G., AKBULUT, A., ARICA, M.Y. Study of polyethyleneimine- and amidoxime-functionalized hybrid biomass of *Spirulina (Arthrospira) platensis* for adsorption of uranium (VI) ion. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, vol. 22, nr. 22, pp. 17998-18010. ISSN 1614-7499

176. CHEN, G.Q. et al. Surface-modified *Phanerochaete chrysosporium* as a biosorbent for Cr(VI)-contaminated wastewater. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 186, nr. 2–3, pp. 2138-2143. ISSN 0304-3894.
177. LAGERGREN, S.K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. In: *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 1898, vol. 24, pp. 1-39.
178. CADOGAN, E.I., LEE, C.H., Popuri, S.R. Facile synthesis of chitosan derivatives and *Arthrobacter sp.* biomass for the removal of europium(III) ions from aqueous solution through biosorption. In: *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2015, vol. 102, pp
179. BOPARAI, H.K., JOSEPH, M., O'CARROLL, D.M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 186, nr. 1, pp. 458-465
180. HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. In: *Water Research*. 2000, vol. 34, nr. 3, pp. 735-742. ISSN 0043-1354.
181. WU, F.C., TSENG, R.L., Juang, R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. In: *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 150, nr. 2–3, pp
182. ZINICOVSCAIA, I. et al. *Spirulina platensis* as biosorbent of chromium and nickel from industrial effluents. In: *Desalination and Water Treatment*. 2016, vol. 57, nr. 24, pp. 11103-11110. ISSN 1944-3986.
183. ZINICOVSCAIA, I. et al. Zinc removal from model solution and wastewater by *Arthrospira (Spirulina) Platensis* biomass. In: *International Journal of Phytoremediation*. 2018, vol. 20, nr. 9, pp. 901-908. ISSN 1549-7879.
184. ZINICOVSCAIA, I. et al. Biosorption of nickel from model solutions and electroplating industrial effluents using cyanobacterium *Arthrospira platensis*. In: *Desalination and Water Treatment*. 2018, vol. 120, p.4462. ISSN 1944-3986.
185. ZINICOVSCAIA, I. et al. Uptake of metals from single and multi-component systems by *Spirulina platensis* biomass. In: *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2016, vol. 23, nr. 3, pp. 401-412. ISSN 1898-6196.
186. SHU, Q. et al. Recovery of rare earth element ytterbium(III) by dried powdered biomass of spirulina: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2021, vol. 31, nr. 4, pp. 1127-1139. ISSN 2210-3384.

187. CHING, S.L. et al. Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate. In: *Desalination*. 2011, vol. 279, nr. 1–3, pp. 225-234. ISSN 0011-9164.
188. EL-AZAZY, M., EL-SHAFIE, A.S., Morsy, H. Biochar of spent coffee grounds as per se and impregnated with tio₂: Promising waste-derived adsorbents for balofloxacin. In: *Molecules*. 2021, vol. 26, nr. 8, p.2295. ISSN 1420-3049
189. ABDELHADI, S.O. et al. Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. In: *Bioresource Technology*. 2017, vol. 244, pp. 759-767. ISSN 1873-2976.
190. ÇETINKAYA DÖNMEZ, G. et al. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. In: *Process Biochemistry*. 1999, vol. 34, nr. 9, pp. 885-892. ISSN 1359-5113.
191. VIJAYARAGHAVAN, K., SATHISHKUMAR, M., BALASUBRAMANIAN, R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. In: *Desalination*. 2011, vol. 265, nr. 1–3, pp. 54-59. ISSN 0011-9164.
192. YUSHIN, N. et al. Biosorption and bioaccumulation capacity of *Arthrospira platensis* toward yttrium ions. In: *Metals*. 2022, vol. 12, nr. 9, p.1465. ISSN 2075-4701.
193. LUTSKIY, D. et al. Effect of anion composition on the extraction of cerium (III) and yttrium (III) by oleic acid. In: *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2018, vol. 13, nr. 9, pp. 3152-3161. ISSN 1819-6608.
194. KAZAK, E.S. et al. Biosorption of rare-earth elements and yttrium by heterotrophic bacteria in an aqueous environment. In: *Moscow University Geology Bulletin*. 2018, vol. 73, nr. 3, pp. 287-294. ISSN 1934-8436.
195. 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.
196. KUSAKA, E. et al. Effect of hydrolysed metal cations on the liquid-liquid extraction of silica fines with cetyltrimethylammonium chloride. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998, vol. 139, nr. 2, pp. 155-162. ISSN 0927-7757.
197. VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J. Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions. In: *Journal of Rare Earths*. 2015, vol. 33, nr. 11, pp. 1196-1203. ISSN 1002-0721.

- 198.VIJAYARAGHAVAN, K. Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: Mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models. In: *Journal of Environment and Biotechnology Research*. 2015, vol. 1, nr. 1, pp. .
- 199.XIONG, C. et al. Adsorption and desorption of praseodymium (III) from aqueous solution using D72 resin. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2012, vol. 20, nr. 5, pp. 823-830. ISSN 1004-9541.
- 200.TAN, X. et al. Adsorption of Eu(III) onto TiO₂: Effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 168, nr. 1, pp. 458-465. ISSN 0304-3894.
- 201.FURUHASHI, Y. et al. Optimum conditions of pH, temperature and preculture for biosorption of europium by microalgae *Acutodesmus acuminatus*. In: *Biochemical Engineering Journal*. 2019, vol. 143, pp. 58-64. ISSN 1873-295X.
- 202.PAN, X. et al. Biosorption and extraction of europium by *Bacillus thuringiensis* strain. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2017, vol. 75, pp. 21-24. ISSN 1387-7003.
- 203.YUSHIN, N. et al. Cyanobacteria *Arthospira platensis* as an effective tool for gadolinium removal from wastewater. In: *Clean Technologies*. 2023, vol. 5, pp. 638-651. ISSN: 2571-8797.
- 204.HAMED, M.M., RIZK, S.E., Nayl, A.A. Adsorption kinetics and modeling of gadolinium and cobalt ions sorption by an ion-exchange resin. In: *Particulate Science and Technology*. 2016, vol. 34, nr. 6, pp
- 205.ANDRÈS, Y. et al. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilisation from sand. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2000, vol. 54, nr. 2, pp. 262-267. ISSN 0175-7598.
- 206.MAKSIN, D. et al. Gadolinium sorption on multi-walled carbon nanotubes. In: *Contemporary Materials*. 2019, vol. 10, nr. 1, pp. 35-46. ISSN 1986-8677.
- 207.AWWAD, N.S. et al. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. In: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010, vol. 81, nr. 2, pp. 593-599. ISSN 0927-7765.
- 208.SALEM, N.A., YAKOUT, S.M. Sorpcija erbijuma iz vodenih rastvora na sol-gel dobijenom cirkonijum-oksidu. In: *Hemijska Industrija*. 2016, vol. 70, nr. 4, pp. 383-390. ISSN 0350-249X
- 209.SIBI, G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. In: *Green Energy and Environment*. 2016, vol. 1, nr. 2, pp. 172-177. ISSN 2468-0257.

210. BOULAICHE, W. et al. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of M(II) (M = Cu, Pb, Ni, Zn and Cd) onto seaweed *Posidonia oceanica* fibers. In: *Applied Water Science*. 2019, vol. 9, nr. 8, p.173. ISSN 2190-5495.
211. LEE, H.S. et al. Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent. In: *Minerals Engineering*. 2004, vol. 17, nr. 4, pp. 487-493. ISSN 0892-6875.
212. BERNARDIN F, . E. Experimental Design and testing of adsorption and adsorbates. In: SLEJKO, F.L. eds. *Adsorption Technology: A Step-By-Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker Inc., New York, 1985, pp. 37–90. ISBN 978-0-824-77285-7.
213. SAYED, M.A. et al. Sorption and possible preconcentration of europium and gadolinium ions from aqueous solutions by Mn₃O₄ nanoparticles. In: *Chemical Papers*. 2020, vol. 74, nr. 2, pp. 619-630. ISSN 1336-9075.
214. XIONG, C. et al. Adsorption of erbium(III) on D113-III resin from aqueous solutions: batch and column studies. In: *Journal of Rare Earths*. 2009, vol. 27, nr. 6, pp. 923-931. ISSN 1002-0721.
215. HAMADI, N.K. et al. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. In: *Chemical Engineering Journal*. 2001, vol. 84, nr. 2, pp. 95-105. ISSN 1385-8947.
216. UMAR, A. et al. Article synthesis and characterization of Pd-Ni bimetallic nanoparticles as efficient adsorbent for the removal of acid orange 8 present in wastewater. In: *Water*. 2021, vol. 13, nr. 8, p.1095. ISSN 2073-4441.
217. RAHMAN, N.U. et al. Activated aianthus altissima sawdust as adsorbent for removal of acid yellow 29 from wastewater: Kinetics approach. In: *Water*. 2021, vol. 13, nr. 15, p.2136. ISSN 2073-4441.
218. TRETO-SUÁREZ, M.A. et al. Kinetic study of removal heavy metal from aqueous solution using the synthetic aluminum silicate. In: *Scientific Reports*. 2020, vol. 10, nr. 1, p.10836. ISSN 2045-2322.
219. VIJAYARAGHAVAN, K., SATHISHKUMAR, M., Balasubramanian, R. Biosorption of lanthanum, cerium, europium, and ytterbium by a brown marine alga, *turbinaria conoides*. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010, vol. 49, nr. 9, pp. 4405-4411. ISSN 0888-5885.
220. AKPOMIE, K.G., DAWODU, F.A., Adebowale, K.O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. In: *Alexandria Engineering Journal*. 2015, vol. 54, nr. 3, pp

- 221.VOLESKY, B., Holan, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. In: *Biotechnology Progress*. 1995, vol. 11, nr. 3, pp. 235-250. ISSN 1520-6033.
- 222.LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. In: *Applied Geochemistry*. 2007, vol. 22, nr. 2, pp. 249-275. ISSN 0883-2927.
- 223.DAS, N., DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. In: *Journal of Rare Earths*. 2013, vol. 31, nr. 10, pp. 933-943. ISSN 1002-0721.
- 224.NITHYA, R. et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly(butyl acrylate)/silica gel nanocomposite. In: *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016, vol. 87, pp. 545-554. ISSN 1879-0003.
- 225.LIU, J. et al. Highly efficient enrichment and adsorption of rare earth ions (yttrium(III)) by recyclable magnetic nitrogen functionalized mesoporous expanded perlite. In: *Chinese Chemical Letters*. 2020, vol. 31, nr. 10, pp. 2849-2853. ISSN 1001-8417.
- 226.ZINICOVSCAIA, I. et al. Yeast—as bioremediator of silver-containing synthetic effluents. In: *Bioengineering*. 2023, vol. 10, nr. 4, p.398. ISSN 2306-5354.
- 227.KHAMWICHIT, A., DECHAPANYA, W., DECHAPANYA, W. Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution using untreated venus shell. In: *SSRN Electronic Journal*.2022.
- 228.WANG, S. et al. Praseodymium sorption on *Laminaria digitata* algal beads and foams. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, vol. 504, pp. 780-789. ISSN 1095-7103.
- 229.ARUNRAJ, B. et al. Cellulose and *Saccharomyces cerevisiae* Embark to Recover Europium from Phosphor Powder. In: *ACS Omega*. 2019, vol. 4, nr. 1, pp. 940-952. ISSN 2470-1343.
- 230.SAPPIDI, P. et al. Adsorption of Gadolinium (Gd³⁺) Ions on the Dibenzo Crown Ether (DBCE) and Dicyclo Hexano Crown Ether (DCHCE) Grafted on the Polystyrene Surface: Insights from All Atom Molecular Dynamics Simulations and Experiments. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2019, vol. 123, nr. 19, pp. 12276-12285. ISSN 1932-7455.
- 231.ABASS, M.R., EL-KENANY, W.M., Eid, M.A. Sorption of cesium and gadolinium ions onto zirconium silico antimonate sorbent from aqueous solutions. In: *Applied Radiation and Isotopes*. 2023, vol. 192, p.110542
- 232.AYDIN, Y.A., AKSOY, N.D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. In: *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 151, nr. 1–3, pp. 188-194. ISSN 1385-8947

- 233.LI, Y. et al. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. In: *Journal of Environmental Sciences*. 2011, vol. 23, nr. 3, pp. 404-411. ISSN 1001-0742.
- 234.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.
- 235.POL, A. et al. Rare earth metals are essential for methanotrophic life in volcanic mudpots. In: *Environmental Microbiology*. 2014, vol. 16, nr. 1, pp. 255-264. ISSN 1462-2912.
- 236.PROKOP, A., BAJPAI, R.K., ZAPPI, M.E. Algal biorefineries: Volume 2: Products and refinery design Microalgal Heterotrophic and Mixotrophic Culturing for Bio-refining: From Metabolic Routes to Techno-economics, 2015. ISBN: 978-3-319-20200-6.
- 237.PINTO, J. et al. A green method based on living macroalgae for the removal of rare-earth elements from contaminated waters. In: *Journal of Environmental Management*. 2020, vol. 263, p.110376. ISSN 1095-8630.
- 238.WANG, W. et al. The accumulation of rare-earth yttrium ions by *Penicillium sp.* ZD28. In: *AMB Express*. 2020, vol. 10, nr. 1, pp. 1-12. ISSN 2191-0855.
- 239.KOHL, J. et al. Intracellular bioaccumulation of the rare earth element Gadolinium in ciliate cells resulting in biogenic particle formation and excretion. In: *Scientific reports*. 2023, vol. 13, nr. 1, pp. 1-13. ISSN 2045-2322.
- 240.WANG, Y. et al. Effects of yttrium and phosphorus on growth and physiological characteristics of *Microcystis aeruginosa*. In: *Journal of Rare Earths*. 2018, vol. 36, nr. 7, pp. 781-788. ISSN 1002-0721.
- 241.WU, Y. et al. Effects of yttrium under lead stress on growth and physiological characteristics of *Microcystis aeruginosa*. In: *Journal of Rare Earths*. 2016, vol. 34, nr. 7, pp. 747-756. ISSN 1002-0721.
- 242.GOECKE, F. et al. Effects of rare earth elements on growth rate, lipids, fatty acids and pigments in microalgae. In: *Phycological Research*. 2017, vol. 65, nr. 3, pp. 226-234. ISSN 1440-1835.
- 243.MAKHI, V.V., AHMAD, A., CHAUGULE, B.B. Effect of bismuth, gadolinium, and cadmium nanoparticles on biomass, carotenoid, and lipid content of *Dunaliella salina* (Dunal) Teodoresco. In: *Current Microbiology*. 2022, vol. 79, nr. 1, ISSN 1432-0991.
- 244.TAI, P. et al. Biological toxicity of lanthanide elements on algae. In: *Chemosphere*. 2010, vol. 80, nr. 9, pp. 1031-1035. ISSN 0045-6535.

- 245.MALEKE, M. et al. Biomineralization and bioaccumulation of europium by a thermophilic metal resistant bacterium. In: *Frontiers in Microbiology*. 2019, vol. 10, p.81. ISSN 1664-302X.
- 246.JIN, X. et al. Effects of lanthanum(III) and EDTA on the growth and competition of *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*. In: *Limnologica*. 2009, vol. 39, nr. 1, pp. 86-93. ISSN 0075-9511.
- 247.WANG, Y. et al. Effects of cerium on growth and physiological characteristics of *Anabaena flosaquae*. In: *Journal of Rare Earths*. 2012, vol. 30, nr. 12, pp. 1287-1292. ISSN 1002-0721.
- 248.WANG, Y. et al. Effects of neodymium on growth and physiological characteristics of *Microcystis aeruginosa*. In: *Journal of Rare Earths*. 2011, vol. 29, nr. 4, pp. 388-395. ISSN 1002-0721.
- 249.HASAN, M.K. et al. Responses of plant proteins to heavy metal stress—a review. In: *Frontiers in Plant Science*. 2017, vol. 8, p.1492. ISSN 1664-462X.
- 250.GOLDBERG, A.L. Protein degradation and protection against misfolded or damaged proteins. In: *Nature*. 2003, vol. 426, nr. 6968, pp. 895-899. ISSN 0028-0836.
- 251.AMM, I., SOMMER, T., WOLF, D.H. Protein quality control and elimination of protein waste: The role of the ubiquitin-proteasome system. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research*. 2014, vol. 1843, nr. 1, pp. 182-196. ISSN 0167-4889
- 252.ZHOU, S. et al. Proteome modification in tomato plants upon long-term aluminum treatment. In: *Journal of Proteome Research*. 2016, vol. 15, nr. 5, pp. 1670-1684. ISSN 1535-3907.
- 253.HOSSAIN, Z., KOMATSU, S. Contribution of proteomic studies towards understanding plant heavy metal stress response. In: *Frontiers in Plant Science*. 2013, vol. 3, pp. 1-12. ISSN 1664-462X.
- 254.MARKOU, G. et al. Bioethanol production by carbohydrate-enriched biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis*. In: *Energies*. 2013, vol. 6, nr. 8, pp. 3937-3950. ISSN 1996-1073.
- 255.SANDALIO, L.M. et al. Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. In: *Journal of Experimental Botany*. 2001, vol. 52, nr. 364, pp. 2115-2126. ISSN 0022-0957.
- 256.DEEP, V., GUPTA, K., SAWHNEY, S.K. Effect of lead on starch mobilization in germinating chickpea seeds. In: *Journal of Plant Biology*. 2002, vol. 29, nr. 1, pp. 85-89. ISSN 1226-9239

- 257.GAWEDA, M. Changes in the contents of some carbohydrates in vegetables cumulating lead. In: *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, vol. 16, nr. 1, p. . ISSN 1230-1485.
- 258.KHAN, A. et al. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, vol. 22, nr. 18, pp. 13772-13799. ISSN 1614-7499.
- 259.KNIGHT, J.A., VOORHEES, R.P. Peroxidation of linolenic acid - Catalysis by transition metal ions. In: *Annals of Clinical and Laboratory Science*. 1990, vol. 20, pp. 347-352. ISSN 0091-7370.
- 260.ROMÉO, M., GNASSIA-BARELLI, M. Effect of heavy metals on lipid peroxidation in the Mediterranean clam *Ruditapes decussatus*. In: *Comparative Biochemistry and Physiology - C Pharmacology Toxicology and Endocrinology*. 1997, vol. 118, nr. 1, pp. 33-37. ISSN 0742-8413.
- 261.THOMAS, P. Molecular and biochemical responses of fish to stressors and their potential use in environmental monitoring. In: *American Fisheries Society Symposium*. 1990, vol. 8, pp. 9-28. ISSN 0892-2284.
- 262.DEMMIG-ADAMS, B., ADAMS III, W.W., ADAMS, W.W. Antioxidants in Photosynthesis and Human Nutrition Antioxidants in Photosynthesis and Human Nutrition Photosynthesis Fuels and Protects Life on Earth. In: *Science*. 2002, vol. 298, nr. 5601, pp. 2149-1153. ISSN 0036-8075.
- 263.TELFER, A. et al. What is β -carotene doing in the photosystem II reaction centre? In: *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2002, vol. 357, pp. 1431-1440. ISSN 0962-8436.
- 264.BJÖRN, L.O. et al. A viewpoint: Why chlorophyll a? In: *Photosynthesis Research*. 2009, vol. 99, nr. 2, pp. 85-98. ISSN 0166-8595.
- 265.BARTLEY, G.E., SCOLNIK, P.A. Plant carotenoids: Pigments for photoprotection, visual attraction, and human health. In: *Plant Cell*. 1995, vol. 7, nr. 7, p.1027. ISSN 1040-4651
- 266.JAISWAL, A. et al. Pigments analysis of cyanobacterial strains. In: *International Journal of Chemical Studies*. 2018, vol. 6, nr. 2, pp. 1248-1251. ISSN 1248-1251.
- 267.SEKAR, S., CHANDRAMOHAN, M. Phycobiliproteins as a commodity: Trends in applied research, patents and commercialization. In: *Journal of Applied Phycology*. 2008, vol. 20, nr. 2, pp. 113-136. ISSN 0921-8971.

- 268.CEPOI, L. et al. Effects of PEG-coated silver and gold nanoparticles on spirulina platensis biomass during its growth in a closed system. In: *Coatings*. 2020, vol. 10, nr. 8, p.717. ISSN 2079-6412.
- 269.PISOSCHI, A.M., NEGULESCU, G.P. Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review. In: *Biochemistry & Analytical Biochemistry*.2012. voi. 1, nr. 1, pp.106
- 270.RENUGADEVI, K. et al. Antioxidant activity of phycocyanin pigment extracted from marine filamentous cyanobacteria *Geitlerinema sp* TRV57. In: *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2018, vol. 16, pp. 237-242. ISSN 1878-8181.
- 271.ZINICOVSCAIA, I., **YUSHIN, N.** et al. The remediation of dysprosium-containing effluents using cyanobacteria spirulina platensis and yeast *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Microorganisms*. 2023, vol. 11, nr. 8, p.2009. ISSN 2076-2607.
- 272.AL-BAGAWI, A.H., **YUSHIN, N.** et al. Terbium removal from aqueous solutions using a In₂O₃ nanoadsorbent and *Arthrospira platensis* biomass. In: *Nanomaterials*. 2023, vol. 13, nr. 19, p.2698. ISSN 2079-4991.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акт о применении

ООО «АНГЕНИУМ»

Россия, 119048, г. Москва, ул. Ефремова, д. 20, офис 4
ИНН 7704460423, КПП 770401001, ОГРН 1187746796555, E-mail: amr5@bk.ru, Тел.: +7 (925) 748-85-04

Исх. №ДК-16
17 мая 2024 г.

Директору ОИЯИ

АКТ О ВНЕДРЕНИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Настоящим, ООО «Ангениум» подтверждает применение результатов научных исследований, представленных в диссертации «Технологии извлечения редкоземельных элементов с использованием цианобактерий *Arthrospira platensis*», выполненной Юшиным Никитой, начальником группы Сектора нейтронного активационного анализа и прикладных исследований Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенного института ядерных исследований.

Результаты проведенной работы могут быть применены для разработки и применения метода очистки с помощью цианобактерии *Arthrospira platensis* с целью извлечения ионов редкоземельных элементов из сточных вод.

С уважением,
Генеральный директор
ООО «Ангениум»



Бородуля С.А.

Исп: Раков А.Н.
Директор по научным разработкам ООО «Ангениум»

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Никита Юшин

Подпись



Число

03.09.24

РЕЗЮМЕ

Имя, Фамилия Юшин Никита
Адрес 391112 Россия, Рязанская обл., г.
Рыбное, ул. Большая, 14-51
Телефон +(926)0538445
E-mail unik_62@mail.ru
Национальность Русский
Дата рождения 05 июля 1991
Пол Мужской
Языки: Русский – родной, английский – B1

Обучение

2009 – 2013 Бакалавр, МУПОЧ «Дубна»
2013 – 2015 Магистр, МУПОЧ «Дубна»
2021 – 2023 PhD студент, Молдавский

Карьера

2012 – 2019 Инженер СНААПИ ОЯФ ЛНФ ОИЯИ
2019 – 2022 Младший научный сотрудник СНААПИ ОЯФ ЛНФ ОИЯИ
2022 – н.в. Начальник группы СНААПИ ОЯФ ЛНФ ОИЯИ

Специализация

Элементный анализ, биотехнология, биомониторинг

Участие в проектах

2016-2018 Грант РФФИ 16-05-00915 А «Современное состояние ландшафтов полесий и ополей в условиях фоновых уровней техногенного воздействия»
2018-2021 Грант РФФИ 18-29-25023 мк «Изучение процессов сорбции и аккумуляции ионов металлов из комплексных растворов на различных типах биологических сорбентов»
2019-2021 Грант РФФИ 19-015-00145 А «Изучение влияния наночастиц металлов на репродуктивную функцию самок мышей и оценка когнитивных способностей потомства, подвергшегося воздействию наночастиц в период пренатального развития»

Награды

2013 Грамота министра экологии и природопользования Московской области за достижения в сфере экологии и охраны окружающей среды Московской области
2015 Поощрительная премия ЛНФ за цикл работ «Нейтронный активационный анализ в очистке сточных вод»
2016 Вторая премия ОИЯИ за цикл работ «Применение нейтронного активационного анализа для оценки экологического состояния прибрежных экосистем Черного моря»
2018 Грант для молодых ученых и специалистов ОИЯИ



- 2019 Стипендии им. И.М. Франка, раздел "Ядерная физика"
2020 Вторая премия ЛНФ за цикл работ «Атмосферные выпадения тяжелых металлов – оценка на основе анализа мхов-биомониторов: результаты одномоментного сбора мхов-биомониторов за 2015-2016 гг.»
2021 Золотая медаль на 13-й Европейской выставке творчества и инноваций Euroinvent-2021, Яссы, Румыния
2022 Грант для молодых ученых и специалистов ОИЯИ

Стажировки

- 2017 Стажировка в Техническом Университете Кошице, Кошице, Словакия
2018 Летняя школа, Технический Университет Остравы, Острава, Чехия
2019 Стажировка в Техническом Университете Остравы, Острава, Чехия

Публикации

Количество статей в международных журналах 100
Количество сообщений на научные совещаниях 14
Количество патентов 2

