

Г.С. Татыханова, А.С. Сейітов, Н. Нұрадже, С.Е. Құдайбергенов

Органоерігіш полиэлектролит-беттік активті заттар комплекстерін алу және қасиеттерін зерттеу

Этанолда еритін катионды полиэлектролит-анионды ББЗ комплексі алынды. Ерітіндідегі комплекстің қасиеттері тұтқырлық және динамикалық лазер жарықты шашырату әдістерімен зерттелді. Комплекстің құрамы, морфологиясы және беткі қабатының қасиеттері қатты күйде сканерлеуші электронды және атомдық күшті микроскоп, рентгенодифрактометр әдістерімен анықталды. Полиэлектролит-БАЗ наноөлшемді бөлшектерімен гидрофилді беткі қабатты өңдеу арқылы гидрофобизациялау мүмкіндігі көрсетілді.

Кілттік сөздер: катионды полиэлектролит, анионды БАЗ, полиэлектролит-БАЗ комплексі, наноөлшемді бөлшектер, беттік гидрофобизациялау.

G.S.Tatykhanova, A.S.Seitov, N. Nuraje, S.E.Kudaibergenov

Preparation and properties of organosoluble polyelectrolyte-surfactant complexes

Ethanol soluble complexes of cationic polyelectrolyte-anionic surfactant were obtained. The properties of complexes in solution were studied by viscometry and dynamic laser scattering. Structure, morphology and surface properties of complexes in condensed state were studied by scanning electron microscope, atomic force microscope and XRD. Hydrophobization of hydrophilic surface by deposition of nanosized polyelectrolyte-surfactant complex particles was shown.

Keywords: cationic polyelectrolyte, anionic surfactant, complex of polyelectrolyte-surfactant, nanosized particles, hydrophobization of surface.

УДК 579.66+577.15

А.Б. Оразымбетова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков, М.М. Буркитбаев

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

Особенности адсорбции ионов металлов на иммобилизованных клетках *Rhodotorula glutinis*

Исследована сорбция ионов трехвалентного железа и шестивалентного хрома на иммобилизованных на диатомите дрожжевых клетках *Rhodotorula glutinis*. Проведено ИК-спектроскопическое исследование поверхности клеток в присутствии металлов.

Ключевые слова: дрожжевые клетки, иммобилизация, диатомит, сорбция, ионы металлов.

В настоящее время вопросы охраны окружающей среды, решение которых заключается в использовании природных ресурсов таким образом, чтобы они были возобновляемыми, являются наиболее актуальными. Сброс неочищенных промышленных стоков, особенно металлургических и химических производств, делает поверхностные и грунтовые воды опасными для здоровья, почвы непригодными для сельскохозяйственной обработки. Одним из перспективных направлений очистки сточных вод промышленных предприятий является микробиологический способ, который в технологическом плане не требует высоких затрат и достаточно прост в выполнении. Ключевым моментом при этом способе очистки является подбор культуры микроорганизмов, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов, от которых требуется очистить воду, и закрепление клеточной массы на поверхности подходящего носителя.

В настоящей работе исследована сорбционная способность иммобилизованных на диатомите дрожжевых клетках *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, по отношению к ионам трехвалентного железа и шестивалентного хрома.

Экспериментальная часть

В работе использовали 48-часовые культуры дрожжей *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, выделенные из сточных вод (из коллекции кафедры микробиологии Казахского национального университета им. аль-Фараби). Суспензию клеток готовили в 0,9 %-ном растворе NaCl. Изотонический раствор клеток имеет pH \approx 4,5-5.

В качестве носителя для закрепления клеток был выбран диатомит. Диатомит является природным высокопористым материалом, залежи которого в больших количествах имеются в Актюбинской области.

Определение ионов тяжелых металлов в надосадочной жидкости осуществлялось при помощи атомно-адсорбционного спектрометра (Perkin Elmer 403).

Образцы клеток микроорганизмов, а также клеток, контактированных с ионами металлов, исследовали при помощи ИК-спектрометра Spectrum-65 в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹ в таблетках с KBr 1:100.

Результаты и их обсуждение

Оценка сорбционной способности иммобилизованных на диатомите клеток *Rhodotorulaglutinis* var. *Glutinis* проводилась по содержанию ионов металлов в надосадочной жидкости, обнаруживаемого после контакта исходных растворов с биосорбентом, по которому далее определялась степень извлечения соответствующих ионов. Время контактирования растворов с диатомитом и иммобилизованными на нем клетками составляло 2,5 часа. В таблице 1 представлены данные, полученные для растворов ионов трехвалентного железа.

Таблица 1 – Зависимость степени извлечения ионов Fe³⁺ на диатомите и на клетках микроорганизмов *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, иммобилизованных на диатомите

C _{FeCl₃} , моль/л	C _{FeCl₃} ⁰ , г/л	Диатомит			Диатомит + <i>Rhodotorula glutinis</i> var. <i>Glutinis</i>		
		C _т , г/л	C _{адс} , г/г	R, %	C _т , г/л	C _{адс} , г/г	R, %
10 ⁻¹	5,6·10 ⁻¹	3,48·10 ⁻¹	2,12·10 ⁻¹	37,86	3,27·10 ⁻¹	2,54·10 ⁻¹	45,36
10 ⁻²	5,6·10 ⁻²	1,07·10 ⁻²	4,53·10 ⁻²	80,89	0,09·10 ⁻²	5,49·10 ⁻²	98,04
10 ⁻³	5,6·10 ⁻³	0,05·10 ⁻³	5,55·10 ⁻³	99,11	0,06·10 ⁻³	5,54·10 ⁻³	98,93
10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻⁴	0,04·10 ⁻⁴	5,56·10 ⁻⁴	99,29	0,02·10 ⁻⁴	5,57·10 ⁻⁴	99,46
10 ⁻⁵	5,6·10 ⁻⁵	0,02·10 ⁻⁵	5,58·10 ⁻⁵	99,64	0,01·10 ⁻⁵	5,59·10 ⁻⁵	99,82

Концентрация клеток *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis* 2,1·10⁵ кл/мл. При концентрации соли трехвалентного хлористого железа 1·10⁻¹ моль/л степень извлечения ионов железа имеет значения 37,86% у чистого диатомита и 45,36% в случае диатомита с иммобилизованными клетками. Снижение содержания ионов железа в растворе ведет к росту его степени извлечения в обоих случаях. Так, при концентрации 1·10⁻² моль/л наблюдается повышение степени извлечения ионов железа из растворов практически в 2 раза. Максимальные значения степени извлечения достигаются в области концентраций FeCl₃ 1·10⁻³-1·10⁻⁵ моль/л. Сравнение данных по диатомиту и в присутствии клеток показывает, что во втором случае степень извлечения ионов Fe³⁺ выше. Особенно это проявляется для раствора FeCl₃ с концентрацией 1·10⁻² моль/л, здесь показатель R, % выше, чем у чистого диатомита примерно на 18%.

Из таблицы видно, что минимальная степень извлечения ионов трехвалентного железа наблюдается при концентрации соли FeCl₃ 1·10⁻¹ моль/л. Это объясняется избытком ионов по отношению к поверхности 1 г диатомита и клеток. Предельной концентрацией, при которой достигается насыщение такого количества сорбента, является содержание соли 1·10⁻² моль/л. Снижение концентрации ионов железа ведет к увеличению степени его извлечения из раствора. Несмотря на достаточно высокую сорбционную способность самого диатомита, сравнение показателей его степени извлечения и диатомита с иммобилизованными клетками показывает небольшое возрастание R во втором случае. Это можно объяснить тем, что иммобилизация клеток на диатомите дает дополнительную сорбционную емкость, как за счет возрастания удельной поверхности, так и за счет протекания физико-химических процессов на поверхности клеток.

Следующими ионами, по отношению к которым изучалась сорбционная способность сорбента, являются ионы шестивалентного хрома. Выбор такого объекта не случаен, поскольку, как известно, Казахстан является второй страной в мире по производству хрома. Доля страны в мировой добыче хрома почти достигла 30% в 2011 году. Хром в виде шестивалентного окисла считается одним из семнадцати самых токсичных химикатов, опасных для здоровья человека. Содержание этих ионов в питьевой воде не должно превышать 0,05 мг на литр. Поэтому поиск способов очистки воды от ионов

шестивалентного хрома остается на сегодняшний день достаточно актуальной. Результаты исследований приводятся в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость степени извлечения ионов Cr^{6+} на диатомите и на клетках микроорганизмов *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, иммобилизованных на диатомите

C_{CrCl_6} , моль/л	$\text{C}^0_{\text{CrCl}_6}$, г/л	Диатомит			Диатомит + <i>Rhodotorula glutinis</i> var. <i>Glutinis</i>		
		$\text{C}_{\text{т}}$, г/л	$\text{C}_{\text{адс}}$, г/л	R, %	$\text{C}_{\text{т}}$, г/л	$\text{C}_{\text{адс}}$, г/л	R, %
10^{-1}	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$5,266 \cdot 10^{-1}$	-	-	5,2500	-	-
10^{-2}	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$	9,2	$4,566 \cdot 10^{-2}$	$0,634 \cdot 10^{-2}$	12,19
10^{-3}	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	67,31	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	67,50
10^{-4}	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$	66,15	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	70,38
10^{-5}	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$0,54 \cdot 10^{-5}$	$5,199 \cdot 10^{-5}$	99,99	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$5,199 \cdot 10^{-5}$	99,99

Полученные результаты показывают, что при концентрации CrCl_6 $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л сорбция как на диатомите, так и для иммобилизованных клеток практически отсутствует. Начиная с концентрации соли хрома $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л степень извлечения ионов шестивалентного хрома незначительно возрастает. Дальнейшее снижение концентрации ионов хрома ведет к увеличению показателя степени извлечения. Как для чистого диатомита, так и для иммобилизованных на его поверхности клеток показатель степени извлечения при концентрации CrCl_6 $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет максимальные значения 99,99%. Как и в случае с трехвалентными ионами железа, на диатомите с иммобилизованными клетками степень извлечения несколько выше по сравнению с самим диатомитом.

Более низкая сорбционная способность диатомита и клеток микроорганизмов, иммобилизованных на нем, может быть обусловлена либо малым количеством сорбента, либо небольшим временем контакта. Время контакта раствора, содержащего соль CrCl_6 с 1 г сорбента ограниченное и составляет 2-2,5 часа. Известно, что соли шестивалентного хрома легко восстанавливаются в кислой среде до трехвалентного состояния и тогда идет с образованием аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в котором процесс обмена молекул воды на другие лиганды может идти достаточно долго, в течение суток. Также вероятно нахождение шестивалентного хрома в виде анионов гидрохромата (HCrO_4^-) и хромата (CrO_4^{2-}), что тоже должно осложнять или, по крайней мере, замедлять его адсорбцию на поверхности диатомита и клеток [1].

Для выяснения химизма процессов адсорбции ионов металлов на поверхности клеток микроорганизмов были проведены ИК-спектроскопические исследования самих биообъектов (рисунок 1), а также клеток, контактированных с ионами трехвалентного железа и шестивалентного хрома. В таблице 3 приведены основные функциональные группы, обнаруживаемые на поверхности клеток микроорганизмов [2-3].

Спектры, снятые после того, как клетки *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis* выдерживались в растворе соли FeCl_3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, показывают отличие от ИК-спектров исходных клеток.

Отличия связаны со смещениями и увеличениями интенсивности полос поглощения. Так, полоса поглощения при 2099 см^{-1} сместилась в низкочастотную область на 30 см^{-1} . Увеличилась интенсивность полосы при 1547 см^{-1} и произошло ее смещение тоже в низкочастотную область на 11 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1404 см^{-1} увеличилась и сместилась в высокочастотную область на 10 см^{-1} . Наоборот интенсивность полосы поглощения при 1248 см^{-1} уменьшилась и здесь также произошло небольшое смещение на 7 см^{-1} в область низких частот. Произошло сглаживание пиков при частоте 879 см^{-1} . Все эти изменения в характере спектра обусловлены взаимодействиями функциональных групп с ионами железа.

Наибольшее смещение произошло при полосе поглощения, отвечающей за колебания гидроксильных групп, что может быть связано с образованием меж- и внутримолекулярных связей либо электростатическим взаимодействием ионов железа с гидроксогруппой, вероятно, с образованием межмолекулярных водородных связей. По механизму комплексообразования возможно прохождение связывания ионов Fe^{3+} с аминогруппами поверхности, также возможно связывание этих ионов с гидроксогруппой карбоновых кислот.

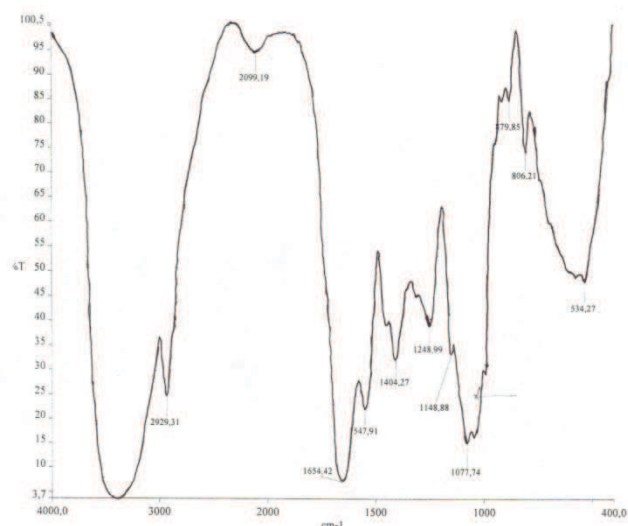


Рисунок 1. ИК-спектр клеток микроорганизмов *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*

Анализ ИК-спектров клеток *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, контактированных с раствором CrCl_6 , показывает также наличие изменений в характере некоторых пиков. Так, можно отметить значительное снижение интенсивности полосы поглощения при 3000 см^{-1} .

Таблица 3 – Результаты ИК-спектроскопических исследований *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*

Функциональные группы	Частота колебаний см^{-1} функциональных групп на поверхности клеток микроорганизмов
$\nu(\text{OH})$	1654 -3000
$\nu(\text{CH})$	1654 -3000
$\delta(\text{NH}_2)$; $\delta(\text{NH})$	1650-1500 960-650
$\nu(-\text{COOH})$ антисимметричные и симметричные колебания	1680-1610 1400-1300
$\nu(\text{C-O-H})$	1400-1000
$\nu(\text{C-N})$	1360-1000

Как уже отмечалось выше эта полоса может быть отнесена ко многим группам, в том числе гидроксогруппам и валентным колебаниям NH_3^+ . Это может свидетельствовать об образовании водородных связей либо об электростатическом взаимодействии ионов хрома с этими группами.

Более существенное изменение полосы при 1404 см^{-1} . Здесь смещение полосы происходит на 47 см^{-1} в высокочастотную область. Эта область отвечает колебаниям группы CH . Такое смещение может быть обусловлено влиянием аминогруппы на валентные и деформационные колебания углеводородного радикала, это может свидетельствовать о комплексообразовании с аминогруппой. Остальные полосы поглощения не имеют значительных изменений.

Таким образом, клетки *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, иммобилизованные на диатомите, проявляют сорбционную способность к ионам трехвалентного железа и шестивалентного хрома. Различие в степенях извлечения для ионов металлов объясняется замедленной адсорбцией ионов хрома на биосорбенте. Сорбционная активность биосорбента обусловлена высокой удельной поверхностью диатомита и клеток микроорганизмов, а также прохождением электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между функциональными группами поверхности клеток микроорганизмов и ионами металлов.

Литература

- 1 Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 214 с.
- 2 Казицына Л.А., Куплетская Н.Е. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ, 1968. – 279 с.
- 3 Накамото Кацуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

А.Б.Оразымбетова, С.М.Тәжібаева, Қ.Б.Мұсабеков, М.М.Бүкітбаев
**Металл иондарының иммобилизацияланған *Rhodotorula glutinis* жасушаларындағы
адсорбциясының ерекшеліктері**

Диатомитте иммобилизацияланған *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis* жасушаларымен үш валентті темір және алты валентті хром иондарының сорбциясы зерттелді. Таза жасушалардың және металл иондарымен жанасқан жасушалардың ИҚ -спектроскопиялық зерттеулері жүргізілді.

Кілттік сөздер: ашытқы жасушалары, иммобилизация, диатомит, сорбция, металл иондары.

A.B.Orazymbetova, S.M.Tazhibayeva, K.B.Musabekov, M.M.Burkitbaev
The peculiarities of metal ions adsorption on immobilizing cells *Rhodotorula glutinis*

The investigations of ferric and hexavalentchromium ions sorption by yeast cells*Rhodotorulaglutinis* var.*Glutinis*immobilized ondiatomite were carried out. The Infraredspectroscopic study of cleancells surfaces and cells exposed tometal ions was made.

Keywords: yeast cells, immobilization, diatomite, sorption, metal ions.

УДК 544.773.43

М.М.Бейсебеков, Р.С.Иминова, Г.Ж.Кайралапова, Б.М.Кудайбергенова, Ш.Н.Жумағалиева,
М.К.Бейсебеков, Ж.А.Абилов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
E-mail: shynarnur@mail.ru

Органо-минеральные носители лекарственных веществ

Обобщены результаты исследований полимер-глинистых композиционных носителей лекарственных веществ на основе бентонитовой глины Манракского месторождения и анионных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, NaКМЦ, агар-агар), неионогенных (полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат, поливиниловый спирт), полиамфолитных (желатин) полимеров.

Ключевые слова: лекарственные вещества, полимер-глинистые носители.

Исследования по созданию полимерных форм лекарственных препаратов берут свое начало с 80-х годов прошлого столетия [1]. Применение полимеров вместе с лекарствами или иммобилизация на полимерных носителях лекарственных веществ стало возможным за счет особенностей полимеров, в частности, аддитивности свойств полимеров, низкой проникающей способности полимерных ЛВ через клеточные мембраны, низкой способности к обмену веществ, иного механизма проникновения в клетку, для полимеров – эндоцитоз, для НМ ЛВ – диффузия, особенности взаимодействия полимеров с организмом (кооперативное связывание).

Необходимость разработки удобных, эффективных лекарственных форм синтетических и растительных препаратов, разработанных на кафедре органической химии и химии природных соединений, дала толчок исследованиям в данном направлении. Так, в конце 90-х начаты научные исследования по созданию полимерных форм отечественных лекарственных веществ рихлокаина, АК-29 (академик НАН РК А.Ш. Шарифканов, профессор Ахмедова Ш.С.), алхидина (профессор Бурашева Г.Ш.) [2]. В качестве полимерной матрицы были выбраны, «модные» в то время слабосшитые полимерные гели, так называемые «интеллектуальные материалы», которые обладая всеми положительными особенностями ВРП, имеют ряд преимуществ [3].