

**ГУЛИСТОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/05.06.2020.B.91.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ГУЛИСТОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМАНОВА УГИЛАЙ КОХХОРОВНА

**ФИЗИОЛОГИК ФАОЛ БИРИКМАЛАРНИНГ НОДИР ВА
ОҒИР МЕТАЛЛАРНИ АНИҚЛАШ ҲАМДА АЖРАТИБ
ОЛИШДАГИ БИОСОРЪЦИОН ХОССАЛАРИ**

02.00.10 –Биоорганик кимё

БИОЛОГИЯ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ

АВТОРЕФЕРАТИ

Гулистон-2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Абдурахманова Угилай Коххоровна

Физиологик фаол бирикмаларнинг нодир ва оғир металлларни аниқлаш ҳамда ажратиб олишдаги биосорбцион хоссалари 4

Абдурахманова Угилай Коххоровна

Биосорбционные свойства физиологически активных соединений при обнаружении и разделении благородных и тяжелых металлов 29

Abdurakhmanova Ugilay Kohhorovna

Bisorption properties of physiologically active compounds in the determination and isolation of precious and heavy metals 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 58

**ГУЛИСТОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/05.06.2020.B.91.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ГУЛИСТОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМАНОВА УГИЛАЙ КОХХОРОВНА

**ФИЗИОЛОГИК ФАОЛ БИРИКМАЛАРНИНГ НОДИР ВА
ОҒИР МЕТАЛЛАРНИ АНИҚЛАШ ҲАМДА АЖРАТИБ
ОЛИШДАГИ БИОСОРЪЦИОН ХОССАЛАРИ**

02.00.10 –Биоорганик кимё

БИОЛОГИЯ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ

АВТОРЕФЕРАТИ

Гулистон-2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.DSc/B139. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Гулистон давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.biochem.uz) ва «Ziynet» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	Кўшиса Ҳабибжон Ҳожибобоевич биология фанлари доктори, профессор
Расмий ошпонентлар:	Сайитмуратова Огульжан Худайбергеновна биология фанлари доктори, профессор Давронов Қахрамон Давронович биология фанлари доктори, профессор Сманова Зулайхо Асаналиевна кимё фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	Андижон давлат университети

Диссертация химояси Гулистон давлат университети ҳузуридаги DSc.03/05.06.2020.В.91.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «16» 07 соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 120100, Гулистон шаҳри, 4 кичик туман. Тел.: (67) 225-24-90, факс: (99867) 225-40-42).

Диссертация билан Гулистон давлат университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (4 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 120100, Гулистон шаҳри, 4 кичик туман. Тел.: (67) 225-24-90, факс: (99867) 225-40-42, e-mail guldu@edu.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «3» 07 да тарқатилди.
(2021 йил «3» 07 даги 4 рақамли реестр баённомаси).



З.Тиллабас
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, уринбосари, б.ф.д., профессор
З.У.Абдуқуллов
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, б.ф.н., доцент
Н.Р.Ҳошимова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қоғидаги илмий семинар раиси, б.ф.д.

КИРИШ

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда табиий манба ва ишлаб чиқариш чиқиндиларини оғир металллардан тозалаш ҳамда нодир металлларни ажратиб олишда юқори, самарадор сорбентларга бўлган талаб ортиб бормоқда. Шунга кўра сорбент сифатида табиий органик, ноорганик, айниқса, табиий ресурслардан фойдаланишга алоҳида эътибор берилмоқда. Оқава сувлардан оғир металл ионлари ва бошқа заҳарли компонентларни ажратиш ҳамда тозалашда экологик жиҳатдан хавфсиз, таннархининг пастлиги, фойдаланишдаги қулайлиги ва кўп марталик регенерация қилиш имкониятининг мавжудлиги туфайли табиий биосорбцион хусусиятга эга бўлган материалларга қизиқиш ортиб бормоқда. Шунинг учун бундай сорбентларни яратишнинг янги усули ва технологияларини ишлаб чиқиш, улар ёрдамида саноат чиқиндилари, табиий муҳит, ичимлик ва оқава сувларни оғир металллардан тозалаш ҳамда нодир металлларни ажратиб олиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳоннинг кўпгина тадқиқот марказларида атроф-муҳит муҳофазаси ҳамда табиий ресурслардан оқилона фойдаланишга йўналтирилган таркиб ва тегишли тузилмага эга бўлган сорбцион-ион алмашувчи материалларни яратиш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада табиий манбалар, ишлаб чиқариш қолдиқлари, оқавалар, чиқиндлар таркибида оғир ва нодир металлларни аниқлаш ва ажратиб олишда табиий физиологик фаол моддалар асосли экологик хавфсиз биосорбентлар яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда бугунги кунда маҳаллий ресурслардан оқилона фойдаланиб, турли сорбцион-ион алмашувчи материалларни қўллаш билан атроф-муҳитни тозалаш, саноатга жалб қилувчи рационал технологияларини ишлаб чиқиш борасида амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш, илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада биосорбцион хусусиятга эга бўлган физиологик фаол моддалар ва микроорганизмлар массаларидан кичик миқдорга эга бўлган оғир ва ноёб металлларни аниқлаш ҳамда ажратиб олишда аҳамиятли бўлган сорбентлар яратиш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикаси ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси” тўғрисидаги Фармони ва 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони

“Ўзбекистон кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2018 йил 26 ноябрдаги ПҚ-4030-сон “Қимматбаҳо металлларни олтин изловчилар усулида қазиб олиш фаолиятини амалга ошириш учун шарт-шароитлар яратиш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожланишининг устивор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг IV. «Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи². Оқова сувларни тозалаш учун минерал ва иккиламчи органик ресурслар асосида сорбцион-ион алмашувчи материаллар яратишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ҳамда олий таълим муассасаларида, жумладан: Cairo University (Миср), Department of Chemical Engineering, McGill University (Канада), Chemical Engineering, Pukyong National University (Корея), Department of Chemical Engineering, Institute of New York (АҚШ), Luxenburg Institute of Science and Technology (Германия), Mexico of Science Attapulcus (Мексика), Chemical Society of Japan (Япония), University of Science and Technology (Хитой), Department of Chemistry (Ҳиндистон), National Nanotechnology Center (Таиланд), Қозон технология университети (Россия), Department of Chemical Engineering (Иордания), Россия Фанлар академияси умумий ва ноорганик кимё институти, М.В. Ломоносов номидаги Москва давлат университети (Россия) ҳамда Умумий ва ноорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Экологик муаммоларни ҳал қилиш мақсадида экотоксикантларни биосорбцион концентрлашни аниқлашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: микроорганизмлар ёрдамида токсикантлар ажратиб олинган (Department of Chemical Engineering, Institute of New York (АҚШ), Cairo University (Миср), Luxembourg Institute of Science and Technology (Германия) ва McGill University Montreal (Канада)); пиво тайёрлашдаги қолдиқ ачитки - микроорганизмлар ёрдамида оғир металл ионларини сорбциялаш қобилияти аниқланган (Mexico of Science Attapulcus (Мексика), Pukyong National University (Корея), Institute of Landscape Ecology (Чехия)); тирик микроорганизмларнинг биосорбциялаш самарадорлиги аниқланган (Chemical Society of Japan (Япония), University of Science and Technology (Хитой),

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи
<https://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/101-BP%2795-11.235-50-RevHolan.pdf>,
https://www.researchgate.net/publication/266795209_Biosorption_of_Heavy_Metals_A_Review,
<https://www.cheric.org/PDF/KJChE/KC19/KC19-2-0277.pdf>, www.km.ru, www.fundamental-research.ru,
www.works.doklad.ru, www.dissercat.com, www.api.org ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

National Nanotechnology Center (Таиланд), Қозон технология университети (Россия)); экотоксикантларга толерант бўлган микроорганизмларнинг мутант турлари аниқланган (М.В. Ломоносов номидаги Москва давлат университети (Россия), Харьков техника университети (Украина)); ачиткилар хужайраларидан олинган сорбентларни биосорбцион хусусиятлари аниқланган (Department of Chemistry (Ҳиндистон)); ачиткиларнинг тирик ва ўлик хужайраларидан биосорбцион материаллар биосорбентларнинг сорбцион сифими бўйича кўпгина табиий ва синтетик сорбцион материаллардан устунлиги исботланган (Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Туркия); Chemical and Biomedical Engineering University (Ҳиндистон); Chinese Research Academy of Environmental Sciences (Хитой)); пиво ишлаб чиқариш жараёнларининг чиқиндилари асосида оғир металллар, токсинлар ва радионуклидлар ажратиб олинган (Самарқанд давлат университети (Ўзбекистон)).

Дунёда ишлаб чиқариш оқавалари, чиқиндилар ва табиий муҳитда оғир ва нодир металлларни аниқлаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: биологик объектларда металллар нисбатини биоэлементология усуллари ёрдамида асослаш, ишлаб чиқариш маҳсулотлари ҳамда чиқитлари таркибидаги элементлар ва улар нисбатини атом-эмиссион спектроскопия усуллари ёрдамида аниқлаш, ишлаб чиқариш чиқитлари ва оқавалари таркибидаги ноёб ва оғир металлларни аниқлаш ва ажратишда самарали биосорбентлар яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.

Технологик объектлар, табиий сув манбалари ва ишлаб чиқариш корхоналари чиқитлари таркибидан оғир металллар, радионуклидлар ва токсинларни микроорганизмлар ёрдамида ажратиш бўйича натижаларга эришилган.

Salman H. Abbas ва бошқалар (Миср кимё муҳандислиги университети), Min-Gyu Lee, Jun-Heok Lim ва Sang-Kyu Kam (Корея Миллий университети), Sri Lakshmi Ramya, Vinay Kumar and Sudhamani Muddada (Ҳиндистон) микроорганизмларнинг биосорбцион хоссаларидан фойдаланган ҳолда оғир ва ноёб металлларни ажратиш олиш бошқа технологик жараёнларга нисбатан экологик хавфсиз ва арзон эканлигини кўрсатишган. Zdravka Velkjoва, Gergana Kirova (Болгария Тиббиёт университети), Margarita Stoycheva (Муҳандислик университети, Мексика), Sonia Kostadinova, Kostadinka Todorova, Velizar Gochev (Болгария) биосорбентлар ёрдамида радионуклидларни ажратиш олиш асосида экологияни зарарсизлантиришни тадқиқотларида кўрсатишган.

МДҲ давлатларининг олимлари Г.И. Каравайко, А.Д. Буракаева, И.С. Жубанова, Р.А. Гаранин, М.В. Шулаев, О.В. Браварова тадқиқотларида турли таксономик гуруҳга кирувчи тирик микроорганизмлар ёрдамида биосорбциянинг самарадорлигини аниқлашга, заҳарли моддаларнинг катта

миқдорига толерант бўлган мутант штаммларни топишга қаратилган. Ю.А.Золотов, Н.М. Кузьмин, Н.Л. Москвин, Л.Г. Царицина, В.М. Иванов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, З. Темердашевлар тадқиқотларида каттик матрицаларга эга бўлган биосорбентлардан аналитик мақсадларда экотоксикантларни сорбцион концентрланиш асосларини яратган.

Шунингдек, Ўзбекистонда Б.Д.Кабулов газ ва суюқлик хроматографияси учун модификацияланган целлюлоза тутган сорбентлар олиш, З.А. Сманова табиий муҳит объектларида оғир металлларни органик реагентларни иммобилланган полимер ташувчилар ёрдамида таҳлил қилишнинг спектроскопик аниқлаш усулини яратган, академик С.Ш.Рашидова раҳбарлигида хитозан асосида биологик фаол моддалар ишлаб чиқилган, Х.Т.Шарипов томонидан нодир ва уларга йўлдош металлларни биосорбентлар ёрдамида сорбцион концентрлаш технологияси ишлаб чиқилган. Д.М.Аронбоев томонидан олиб борилган тадқиқот натижаларида пиво тайёрлашда ишлатиладиган ортиқча *Saccharomyces cerevisiae* ачитқисидан экотоксикантларни аниқлаш ва ажратиб олиш кўрсатиб ўтилган.

Юқорида қайт этилган тадқиқот натижалари манбалардан оғир ва нодир металлларни аниқлаш ҳамда уларни ажратиб олишда физиологик фаол моддалар ва микроорганизмларнинг хоссаларини чуқурроқ ўрганишни тақозо этади. Бу йўналишда олиб борилаган тадқиқот натижаларидан эса ишлаб чиқариш корхоналари чиқитлари, оқава сувлар, табиий объектлардан оғир ва нодир металлларни ажратиб олиш имкониятини аниқлаш йўналишида тадқиқотларни амалга ошириш долзарб, илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Гулистон давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг “Табиий манбаларда оғир ва ноёб металлларнинг таъсир хусусиятларини ўрганиш” мавзуси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Табиий ва синтетик физиологик фаол бирикмалар ҳамда микроорганизмлар биомассасидан кичик миқдорга эга бўлган оғир ва нодир металлларни аниқлаш ва экстракциялашда аҳамиятли бўлган биосорбентлар яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

биосорбцион хоссаларга эга бўлган табиий физиологик фаол бирикмаларни аниқлаш ва уларнинг физик-кимёвий ҳамда сорбцион-аналитик хоссаларини таҳлил қилиш;

оғир металллар ионларининг селектив биосорбцияланиши жараёнида физиологик фаол бирикмаларнинг таъсирлашиш механизми ва муҳим функционал гуруҳларини аниқлаш;

госсиполнинг сорбцион хоссаларга эга бўлган комплексларини олиш ва биологик объект ҳамда ишлаб чиқариш чиқитлари таркибидаги металлларни аниқлаш ва экстракциялаш хоссаларини аниқлаш;

глицирризин кислотасининг сорбцион хоссаларга эга бўлган комплексларини олиш ва биологик объект ҳамда ишлаб чиқариш чиқитлари таркибидаги металларни сорбциялаш хоссаларини аниқлаш;

Spirulina subsalsa микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассаси асосида биосорбентлар олиш, уларнинг биологик объект ҳамда ишлаб чиқариш чиқитлари таркибидаги металларни сорбциялаш хоссаларини аниқлаш;

госсипол, глицирризин кислотаси, *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассаси асосида олинган биосорбентларнинг металл ионларини аниқлаш ва биосорбцион концентрлашнинг аналитик имкониятларини баҳолаш;

оғир ва ноёб металларни табиий манбалардан экстракциялашда фосфорорганик бирикмалар имкониятларини таҳлил қилиш ва табиий биосорбентлар билан солиштириш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида госсипол ва унинг ҳосилалари, глицирризин кислотасининг комплекслари, *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси, фосфорорганик бирикмалар ҳамда металл қолдиқлари манбаси бўлган олмалиқ саноат ишлаб чиқариш чиқитлари ва сизот сувлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети табиий (госсипол ва глицирризини кислотаси) физиолок фаол бирикмалар ва уларнинг ҳосилалари, фосфорорганик бирикмалар, микроорганизмларнинг биомассалари асосида оғир ва нодир металларни аниқлаш ва ажратишда аҳамиятли бўлган биосорбентлар яратиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий таҳлил усулларида: потенциометрик титрлаш, термогравиметрия, полярография усуллари, спектрофотометрия, аргон плазмали атом-эмиссион спектроскопия, элемент таҳлили, ИҚ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, каби таҳлил усуллари қўлланилган. Биосорбентлар тайёрлашда экстракциялаш, хроматография усулларида фойдаланилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

илк бор госсипол молекуласи таркибида функционал фаол гуруҳлар мавжудлиги инobatга олингани ҳолда, госсипол сирка кислотанинг марганец(II), темир (II, III), кобальт, никель, мис (II) ва кумуш ионларига нисбатан сорбцияловчи хоссалари сорбцион-фотометрик усуллар асосида исботланган;

илк бор спектрофотометрик ва атом-эмиссион спектроскопик анализ усулида глицирризин кислота ҳосилаларининг оғир ва нодир металл ионларига нисбатан сорбцион хоссалари аниқланган;

маҳаллий хомашё асосида синтез қилинган физиологик фаол бирикмалар (госсипол ва глицирризин кислота ҳосилалари) ёрдамида оғир ва нодир металл ионларини табиий сув ҳамда ишлаб чиқариш корхоналари

чиқиндилари таркибидан аниқлаш ва уларни ажратиб олишнинг экологик хавфсиз усули ишлаб чиқилган;

глицирризин кислотаси ҳосилаларининг марганец, темир, кобальт, никель, мис металл ионлари билан сувда эрувчан тузлар ҳосил қилиши, унинг агликон қисми тузилиши билан боғлиқ эканлиги исботланган;

Spirulina subsalsa микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассаларидан металлларни аниқлаш ва ажратишда специфик биосорбентлар яратилган ҳамда уларни рух ва никель металлари ионларини юқори фаолликда сорбциялаши исботланган.

Spirulina subsalsa микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассасининг (5 г/дм³дан 10 г/дм³ гача) рН муҳитга боғлиқ равишда ортиши ва металлларнинг сорбцияланиш самарадорлигини ошириши аниқланган;

Au (III) иони HCl ва H₂SO₄ эритмаларининг юқори, Ag (I) иони эса кислоталарнинг паст концентрациясида максимал ажралишига кўра фосфорорганик бирикмаларнинг ушбу нодир металлларни сорбциялаш самарадорлиги 98,41-99,40% ни ташкил этиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашё асосида синтез қилинган физиологик фаол бирикмалар (госсипол ва глицирризин кислота ҳосилалари) ёрдамида оғир ҳамда нодир металлларни аниқлаш ва ажратиб олишга асосланган экспресс, селектив ва сезгир сорбцион-спектрофотометрик усулларнинг юқори самарадор кўрсаткичлари аниқланган.

табиий ва синтетик физиологик фаол бирикмалар ёрдамида табиий ва оқова сувлар, ишлаб чиқариш чиқиндилари таркибида оғир ва нодир металл ионларини аниқлаш ва ажратиб олиш усуллари ишлаб чиқилган;

Spirulina subsalsa микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассасининг рух ва никель металлари ионларини сорбциялаш хусусиятига кўра, юқори фаолликка эга бўлган специфик биосорбент яратилган;

диалкилтиофосфат кислотасининг калийли тузлари ҳамда изобутил ва гексил радикалли бирикмалари ёрдамида Ag ва Au (III) ионларини субстратлардан экстракция қилишнинг 99,70%гча бўлган самарадорлик кўрсаткичлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Диссертацияда келтирилган маълумотларнинг ишончлилигига мутахассисларнинг баҳолари, шунингдек, уларнинг маҳаллий ва халқаро конференцияларда муҳокама қилиниши ҳамда натижаларни тақриздан ўтадиган илмий нашрларда эълон қилиниши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, биосорбентларни синтез қилиш учун яроқли бўлган бошланғич хомашёларнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва адсорбцион хоссаларига корреляцион боғлиқлигининг аниқланганлиги ҳамда биосорбентлар ассортиментини кенгайтириш ва

сорбцион кўрсаткичлари даражасини оширишга имкон яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти эса табиий, оқова ва сизот сувлари, саноат чиқиндилари таркибини оғир металллардан тозалаш ҳамда табиий манбалар таркибидаги металлларни ажратиб олишда *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқи биомассаси асосида экологик хавфсиз ва юқори иқтисодий самарадорликка эга бўлган усул ишлаб чиқилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Физиологик фаол бирикмаларнинг нодир ва оғир металлларни аниқлаш ҳамда ажратиб олишдаги биосорбцион хоссаларини ўрганиш бўйича олиб борилган тадқиқот натижалари асосида:

табиий физиологик фаол моддалар (госсипол ва глицирризин кислотаси ҳосилалари) ва микроорганизмлар (*Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси) биомассалари асосида яратилган экологик хавфсиз, селектив ва қайта тикланувчан биосорбентлар “Олмалик кон-металлургия комбинати” АЖ корхонасида чиқинди ва оқавалар таркибида оғир металл ионларини аниқлаш ҳамда ажратиб олишда амалиётга жорий қилинган (Олмалик кон-металлургия комбинатининг 2021 йил 28 майдаги АА-004602-сон маълумотномаси). Натижада, корхона чиқиндиси ва оқавалари таркибида кобальт, никель, темир (II, III), марганец (II), кумуш ионларининг миқдорий кўрсаткичларини аниқлаш ва ажратиб олишда самарадорликка эришиш имконини берган;

табиий биосорбентлар (госсипол ва глицирризин кислотаси ҳосилалари, *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси биомассалари ёрдамида оғир металл ионларини аниқлаш ҳамда ажратиб олишнинг яратилган экологик хавфсиз усули Қорақалпоғистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш қўмитасининг атроф-муҳитни ифлосланишини мониторинг қилиш бўлими томонидан табиий сув ҳавзалари ва оқавалари таркибидаги оғир металл ионларини аниқлаш ва ажратиб олиш амалиётига жорий этилган (Қорақалпоғистон Республикаси атроф-муҳитни муҳофаза қилиш Қўмитасининг 2021 йил 26 майдаги 02/18-1211-сон маълумотномаси). Натижада, экологик объектлардан кобальт, никель, темир (II, III), марганец (II), кумуш каби оғир металл ионларини тезкор аниқлаш ва экологик хавфсиз ажратиб олиш имконини берган;

табиий физиологик фаол моддалар (госсипол ва глицирризин кислотаси ҳосилалари) асосида яратилган биосорбентлар “PENG-SHENG” Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонаси томонидан ишлаб чиқиладиган маҳсулотлар таркибидаги оғир ва заҳарли металллар миқдорини аниқлаш ҳамда корхона оқова сувлари таркибини мониторинг қилишда амалиётга жорий қилинган (“PENG-SHENG” Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонасининг 2021 йил 26 апрелдаги 133-сон маълумотномаси). Натижада, технологик

жараёнларни оптималлаштириш ҳамда ишлаб чиқариш оқавалари таркибидиги оғир металл ионлари миқдорини аниқлаш ва тозалашда самарали натижаларга эришиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 6 та халқаро ва 14 та маҳаллий илмий-амалий анжуманларда муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертациянинг асосий натижалари 38 та илмий иш: 1 та монография, 15 та мақола Ўзбекистон Республикаси ОАК томонидан тавсия этилган илмий нашрлар, жумладан, 11 та республика ва 4 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, 5 та боб ва хулоса, ишлаб чиқаришга тавсиялар, фойдаланилган адабиёт манбалари, иловалардан иборат. Диссертация асосий босма матни 130 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида олиб борилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифи келтирилган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, олинган натижаларнинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиниши тўғрисидаги маълумотлар, нашр қилинган ишлар сони ва диссертациянинг таркиби тўғрисидаги маълумотлар келтирилган.

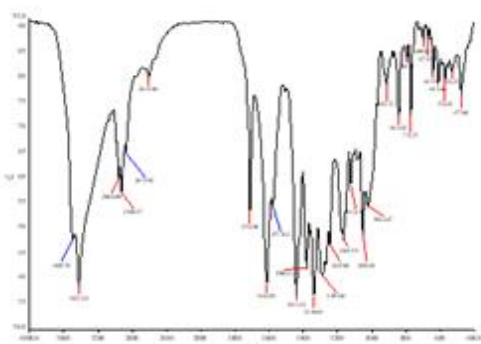
Диссертациянинг **«Оғир ва нодир металлларни аниқлашда органик реагентларнинг биосорбентлар сифатида қўлланилиши»** деб номланган биринчи боби оғир металлларнинг ультрамикро миқдорларини аниқлаш имконини берадиган физикавий ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан боғлиқ адабиёт маълумотларининг таҳлили баён қилиниб, биосорбентларнинг биосорбцион хусусиятларга эга бўлган органик реагентлар ёрдамида оғир ва ноёб металлларни, экотоксикантларни сифат ва миқдорий анализ қилишда, концентрлаш ва ажратишда қўлланилиши бўйича тадқиқот натижалари баён қилинган.

Биосорбент сифатида сув ўтлари биомассасидан фойдаланиш бўйича адабиёт маълумотларининг таҳлили баён этилган. 25-200 мг/л концентрация оралиғида *Chlorella vulgaris* яшил сув ўтлари қуруқ биомассаси ёрдамида кўрғошин ионларини экстракцияси амалга оширилган. Сув ўти ва бактериялар кўрғошин ва кадмий каби оғир металлларни атроф-муҳитдаги ушбу металлларнинг концентрациясига нисбатан мос равишда $1,7 \cdot 10^5$ ва $1 \cdot 10^5$ марта кўп адсорбиллаш хусусиятига эга эканлиги бўйича маълумотлар келтирилган.

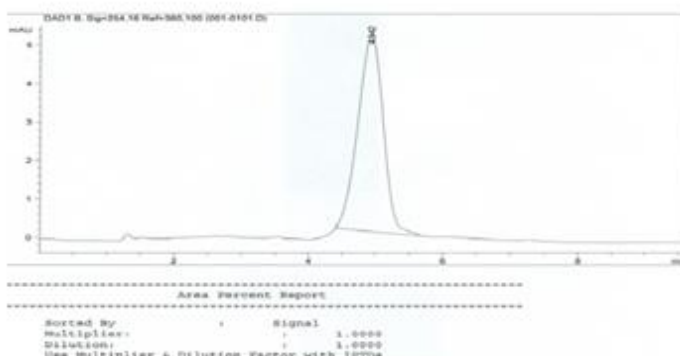
Диссертациянинг **«Оғир ва рангли металлларни аниқлаш ва ажратишдаги табиий бирикмалардан биосорбцион реагент сифатида фойдаланиш»** деб номланган иккинчи бобида баъзи оғир ва рангли металллар анализидида госсипол ҳосилаларининг қўлланилиши билан боғлиқ тадқиқот натижалари ва уларнинг таҳлили баён қилинган.

Госсипол ва унинг ҳосилалари рангли ва оғир металл ионлари билан маълум шароитларда алоҳида рангга эга бўлган рангли комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Госсиполнинг бу хоссаси аналитик кимёда металл ионларини сифат ва миқдорий аниқлашда фойдаланиш имконини беради. Госсипол молекуласида олти гидроксил гуруҳи бўлиб, шулардан иккитаси альдегид гуруҳига нисбатан орто-ҳолатда жойлашганлиги учун кучли кислота хоссасини намоён қилади.

Металлар билан таъсирлашиш асосан, молекуланинг 1,1'-ҳолатдаги углерод атомларига боғланган гидроксил гуруҳлари ва 8,8'-ҳолатларда жойлашган альдегид гуруҳларидаги умумлашмаган электрон жуфтлари ҳисобига амалга ошади. Ушбу гуруҳлари ҳисобига госсипол ва унинг ҳосилалари сувда эрувчан, лекин шу билан бирга ёғлар ҳамда органик эритувчиларда эримайдиган госсиполатлар деб аталувчи бирикмалар ҳосил қилади. Оғир металл ионлари билан аналитик тавсифларини ўрганиш мақсадида ГСК қайта синтез қилинди ва унинг юқори самарали суюқлик хроматограммаси ва ИҚ-спектрлари олинди (1- ва 2-расмларга қаранг).



1-расм. Госсипол сирка кислотасининг ИҚ спектри.



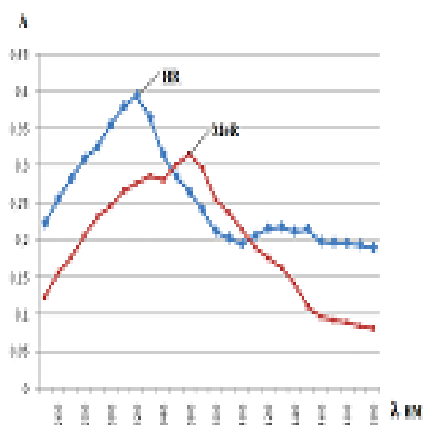
2-расм. Госсипол сирка кислота (ГСК) юқори самарали суюқлик хроматограммаси.

Госсипол ва унинг ҳосилалари молекулалари таркибида ФФГ мавжудлигини инобатга олинган ҳолда, госсипол ҳосилаларидан ГСКнинг марганец (II), темир (II, III), кобальт, никель, мис (II) ва кумуш ионларига нисбатан аналитик тавсифлари сорбцион-спектрофотометрик усулларда тадқиқ қилинди. Табиий бирикмаларнинг биосорбцион хоссаларини ўрганишда металл ионларининг комплекс ҳосил қилиши учун ФФБ ҳисобланган ГСКдан фойдаланилди. Дастлаб, металл ионларини ГСК билан спектрофотометрик аниқлашнинг оптимал шароити танланди.

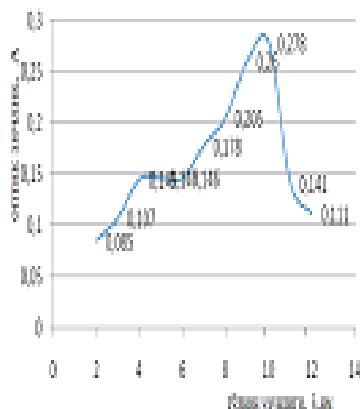
Оптимал шароит танлашда ГСКнинг марганец (II), темир (II, III), кобальт, никель, мис (II) ва кумуш ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари учун, аналитик (фотометрик) реакциянинг танловчанлиги ва нур ютилиши учун энг қулай шароитлари (эритма муҳити, реагентлар қуйиш тартиби, аналитик шакл эритмасини чайқатиш вақти) танланди. Бунинг учун

дастлаб, металл ионларининг реагент билан комплексининг энг юкори нур ютиш соҳаси аниқланди (3-5-расмларга қаранг).

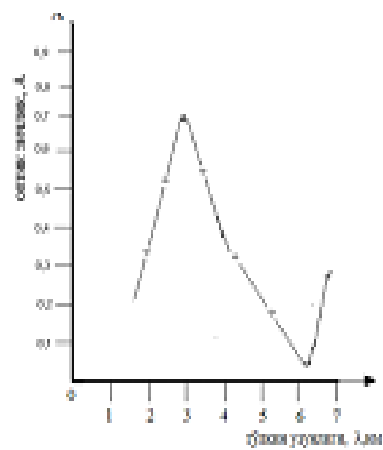
Спектрофотомерттик аниқлашда маълум тўлқин узунликларга эга бўлган (тахминан монохроматик) нурдан фойдаланилиб, эритмада аналитик шакл тўла ҳосил бўлишини ва Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четланмасликни ёки минимал четланишни таъминлайдиган оптимал шароитларда бажарилди.



3-расм. ГСК ва ГСК-Co(II) комплекси оптик зичлигининг ютишган нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги.



4-расм. ГСК-Fe (III) комплекси оптик зичлигининг ютишган нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги



5-расм. ГСК-Mn (II) комплекси оптик зичлигининг тўлқин узунлигига боғлиқлиги.

Танланган қулай шароитлар, ўрганилган металл ионларининг ҳар бири учун ўзига хос эканлиги аниқланди. Бунинг асосий сабаби реагент ва металл ионларининг табиатидир (1-жадвалга қаранг).

1-жадвал

Оғир металл ионларининг ГСК га сорбцияланиши учун оптимал шароитлари $l=1\text{см}$, $n=5$

Система тури	C_{Me}	Эритма муҳити рН	C_R	$\Delta\lambda_{max}$, нм	металл ионини сорбцияланиш вақти, с	Сорбцияланган металл иони концентрацияси, C_{Me}	Сендел бўйича сезгирлиги мкг/см^2
Co-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,0	0,001 М, 3,0 мл	40	2,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Ni-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	8,5	0,001 М, 2,0 мл	35	3,5	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Fe-R	$6,0 \cdot 10^{-4}$	10,11	0,001 М, 2,0 мл	30	2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Mn-R	$8,0 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,001 М, 3,0 мл	28	2,5	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Cu-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,001 М, 3,0 мл	25	1,0	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Ag-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,4	0,001 М, 3,0 мл	40	2,0	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$

Тадқиқот натижалари кўрсатишича, фотометрик реакциялар кобальт, темир (III), марганец (II), кумуш ионлари билан олиб борилганда юкори контрастликка эга эканлиги аниқланди. Оғир металл ионлари экотоксикантлар ичида энг ҳавфлиси бўлиб, ичимлик суви, тупроқ ва ўсимликларда тўпланади.

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усуллар асосида ГСК реагенти билан реал объектларда, жумладан, сув, қотишмалар ва ишлаб чиқариш саноати оқаваларида оғир металллар миқдорини аниқлаш ва ажратиб олишда қайси бегона ионлар ҳалақит беришини аниқлаш мақсадида металл ионлари билан кўп компонентли мураккаб модел аралашмалар таркиби ГСК ёрдамида таҳлил қилинди (2-жадвалга қаранг).

2-жадвал

Мураккаб модел аралашмалар таркибидан ГСК ёрдамида баъзи оғир металл ионларини сорбцион –спектрофотометрик аниқлаш (P=0,95; n=5)

т/р	Кирилди Ме, мкг	Аралашманинг таркиби, мкг (Со:Ме)	Топилди Ме, мкг ($\bar{X} \mp \Delta X$)	S	S _r
1.	Co (10,0)	Cu(1:1,5)+NH ₄ (1:1000)+Pb(1:5000)+Fe(1:0,5)	10,01 \mp 0,35	0,01	0,03
2.	Cu (1,0)	Pb(1:1000) + Zn (1:1,5) + Fe (1:2,5) + Cd(1:0,5) + Co (1:1,5)	0,94 \mp 0,09	0,08	0,08
3.	Ag (2,0)	NH ₄ (1:1000) + Cd(1:0,5) + Cu(1:0,1)	2,04 \mp 0,21	0,19	0,10
4.	Mn (1,0)	Co (1:0,5) + Cd(1:1,5) + Fe (1:1,0)	1,04 \mp 0,12	0,11	0,11

Ишлаб чиқилган усуллар ёрдамида олинган натижаларнинг аниқлиги ва қайта тикланувчанлиги, табиий сувлар намуналарида қўшимчалар қўшиш усули билан, Давлат стандарти талабларидаги ДСТ стандарт сувларнинг намуналарига таққослаб текшириб, тасдиқланди (3-жадвалга қаранг).

Табиий сувларнинг стандартлари бўйича намуналарни ўрганишда Ўзбекистон Республикаси Аналитик назоратнинг ихтисослашган давлат инспекцияси (ГосСИАК-АНИДИ) томонидан ишлаб чиқилган ва “Ўзстандарт” агентлигида тасдиқланган усулларда олинган натижалар билан таққосланди.

3-жадвал

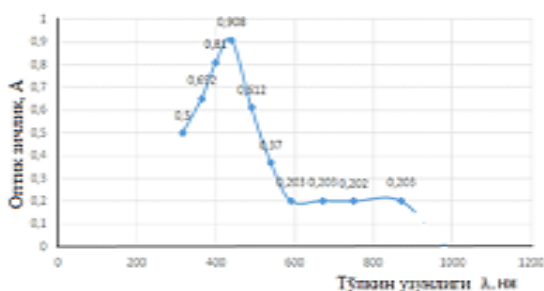
Ишлаб чиқилган усул билан оғир металл ионларини сув намуналаридан аниқлаш ва стандарт паспорти бўйича таққослаш

Сув намунаси	Металл иони	реагент	Топилди, мг/дм ³ (x \pm Δ x)	s _r	UzDSt 950:2000 бўйича металлларни миқдори, мг/дм ³
O`zO`U 0706:2016	Fe	ГСК	0,285 \pm 0,01	0,009	0,29
O`zO`U 414:2009	Cu		0,099 \pm 0,02	0,0669	0,11
ГОСТ 24481-80	Co		0,110 \pm 0,01	0,01	0,13
ГОСТ18963-73	Ni		0,101 \pm 0,01	0,027	0,11
ГОСТ18963-73	Pb		0,080 \pm 0,01	0,006	0,064

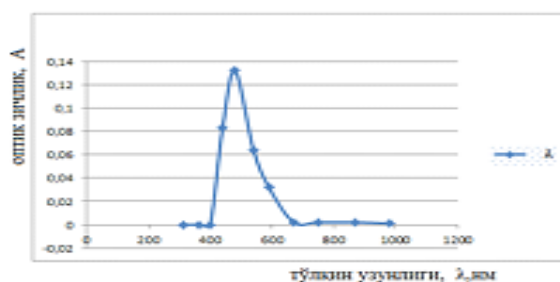
Олинган натижалар кўрсатишича, тажрибада ўрганилган сув намуналари таҳлилининг натижалари назорат усуллари натижаларига мос келади. Ишлаб чиқилган усулларда табиий физиологик фаол бирикманинг биосорбентлик хусусияти стандартдаги усулларга нисбатан мис (II) иони учун юқори танлаб таъсир этувчан эканлиги аниқланди.

Диссертациянинг «Баъзи оғир ва рангли металл ионларининг тритерпенлар билан комплекслари» деб номланган учинчи бобида оғир ва рангли металл ионлар билан ГКнинг ҳосилалари ва уларнинг спектроскопик тавсифлари бўйича олиб борилган тадқиқот натижалари баён қилинган.

ГК баъзи оғир ва рангли металл ионлари билан сувда эрувчан тузлар ҳосил қилади, молекуладаги асосий кимёвий ўзгаришлар глицирризин кислотанинг агликон қисми тузилиши билан боғлиқ. ГК нинг шу каби хусусиятлари унинг моноаммонийли ва монокалийли тузларининг марганец (II), темир (II, III), кобальт, никел, мис (II) ва қумуш метали ионларига биосорбцион хусусиятини физик-кимёвий анализ усулларида тадқиқ қилишга имкон берди.

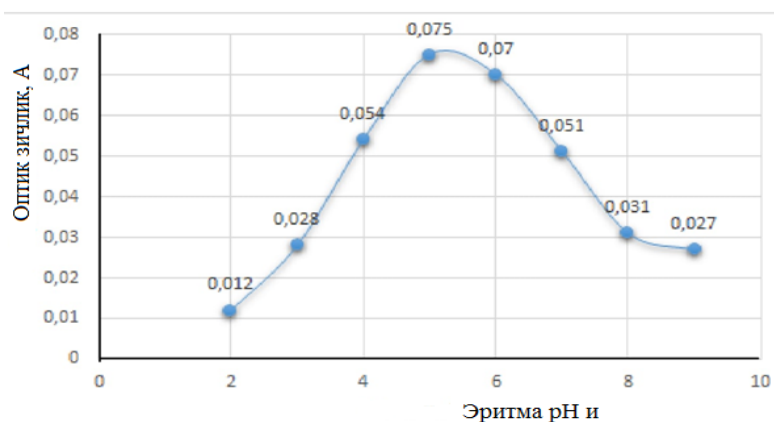


6-расм. ГКМАТ-Fe(III) комплекси эритмаси оптик зичлигининг ютилган нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги $\lambda_{max}=440$ нм.



7-расм. ГКМАТ-Ni²⁺ комплекси эритмаси оптик зичлигининг ютилган нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги $\lambda_{max}=480$ нм

ГКнинг рангли ва оғир металл ионлари билан маълум шароитларда характерли рангга эга бўлган комплекс бирикмалар ҳосил қилиши таркибидаги ФФГ ва аналитик фаол гуруҳ (АФГ) лар мавжудлигидандир. Табиий бирикмаларнинг биосорбцион хоссаларини ўрганишда металл ионларининг комплекс ҳосил қилиши учун ФФБ ҳисобланган ГК, ГКМАТ ва ГКМКТ дан фойдаланилди. Дастлаб, металл ионларини реагентлар билан спектрофотометрик аниқлашнинг оптимал шароити танланди. Бунинг учун дастлаб, металл ионларининг реагент билан комплексининг энг юқори нур ютиш соҳаси аниқланди (6-,7-расмлар).



8-расм. ГКМАТ - Fe(III) комплекси эритмаси оптик зичлигининг эритма муҳитига боғлиқлиги (pH=5,0)

Тадқиқотлар давомида аниқланган оптимал шароити асосида эритмада ҳосил бўлган ГКМАТ-Ме комплексининг таркиби, барқарорлиги, таҳлилнинг аниқлиги ва сезгирлиги, реагентнинг тузилиши ва миқдорига, эритма рНи ва компонентлар тартиби ҳамда концентрациясига боғлиқ эканлиги аниқланди. ГКМАТ ёрдамида бошқа металл ионларидан фарқли равишда темир (III) иони учун оптимал рН=5,0 га тенглиги аниқланди.

ГКМАТ реагенти универсал буфер эритмаси иштирокида Fe^{3+} иони учун аниқланган оптимал шароитда танловчан реагент деб топилди (8-расмга қаранг).. Ишлаб чиқилган усулни табиий объектларга қўллаш мумкинлигини аниқлаш учун модел аралашмалар тайёрланиб, унинг таркибидан темир ионлари миқдорини аниқлашда усулининг тўғрилиги ва такрорланувчанлиги “киритилди-топилди” усули билан текширилди (4-жадвалга қаранг).

4-жадвал

Модел эритмаларда металл ионларини ГКМАТ билан сорбцион – фотометрик аниқлаш (n=5, P=0,95)

Металл иони	Кирилган металл иони, мг/л	Топилган металл иони, \bar{X} мг/л	s	s_r
Fe^{3+}	5,00	4,95	0,1089	0,022
Ni^{2+}	5,00	4,96	0,183	0,018
Co^{2+}	2,0	2,05	0,046	0,022
Cu^{2+}	5,00	5,06	0,0827	0,0164
Ag		5,09	0,083	0,016

Шунингдек, спектрофотометрик усулда олинган натижаларнинг тўғрилиги ва аниқлигини замонавий индуктив боғланган аргон плазмали атом-эмиссион спектроскопия (АЭС) усули билан ўрганилганда тадқиқот натижалари мос келиши кузатилди. Ишлаб чиқилган усуллар ёрдамида олинган натижалар ишончлилиги индуктив боғланган АЭС усулиди текшириб кўрилди ва белгиланган оптимал шароитларда ГКМАТ ва ГКМКТ тузлари темир, кобальт, никел каби металл ионлари билан ишқорий муҳитларда эрувчан комплекс туз ҳосил қилади.

5-жадвал

Ишлаб чиқилган усул билан оғир металл ионларини сув намуналаридан аниқлаш ва стандарт бўйича таққослаш

Сув намунасини таҳлил қилишнинг UzDSt усуллари	Металл иони	реагент	Топилди, мг/дм ³ ($x \pm \Delta x$)	s_r	UzDSt 950:2000 бўйича металлларни миқдори, мг/дм ³
O`zO`U 414:2009	Cu	ГКМАТ	0,105±0,01	0,027	0,11
O`zO`U 0495:2010	Co		0,120±0,01	0,010	0,13
O`zO`U 0495:2010	Ni		0,100±0,01	0,027	0,11
O`zO`U 0495:2010	Pb	ГКМКТ	0,288±0,02	0,023	0,30
O`zO`U 0706:2016	Fe		0,197±0,01	0,006	0,2

Сорбцион-фотометрик усулда аниқланган оптимал шароитларга асосланиб, ГКМАТ ва ГКМКТ реагентлари ёрдамида табиий объектлар, яъни табиий сувлар, ичимлик суви, чиқинди ва оқава сувлар намуналарида қўшимчалар қўшиш усули билан ДСТ намуналарини ўрганиб, таққослаб таҳлил қилинди ва тасдиқланди (5-жадвалга қаранг).

Табиий сувларнинг стандарт намуналари Ўзбекистон Республикаси Аналитик назоратнинг ихтисослашган давлат инспекцияси (ГосСИАК-АНИДИ) томонидан ишлаб чиқилган ва “Ўзстандарт” агентлигида тасдиқланган усуллар бўлиб, ишлаб чиқилган усул ушбу стандартларга қўлланилди. Олинган натижалар кўрсатишича, тажрибада ўрганилган сувлар намуналари таҳлил натижалари назорат усуллари натижалари билан яқин ва бир-бирига мос келади (6-жадвалга қаранг).

6-жадвал

**ГКМАТ ёрдамида сув намуналаридан металл ионларини аниқлаш
(100 см³, P=0,95, n=5)**

Металл ионлари	Сув намуналари	Кирилди, мкг	Топилди, мкг	s _r	Назорат усулда топилди, мкг
Fe ³⁺	Ичимлик	-	0,090± 0,01	0,054	0,1
		2,00	2,05±0,10	0,04	
Cu ²⁺		-	0,95 ± 0,01	0,09	1,00
		2,00	2,78 ± 0,02	0,02	
Fe ³⁺	Чиқинди (ишлаб чиқариш корхонаси)	-	3,09 ± 0,09	0,05	2,90
		3,00	5,92 ± 0,07	0,05	
Cu ²⁺		-	2,74± 0,02	0,08	2,60
		2,00	4,62± 0,06	0,08	
Fe ³⁺	Оқава (зовур сувлари)	-	2,66 ± 0,17	0,05	2,30
		3,00	5,71± 0,20	0,11	
Cu ²⁺		-	1,21 ± 0,04	0,02	1,14
		2,00	3,12± 0,21	0,14	
Fe ³⁺	Дарё суви (Сирдарё)	-	0,15± 0,02	0,06	0,16
		2,00	2,12±0,01	0,01	
Cu ²⁺		-	1,45 ± 0,02	0,09	1,20
		2,00	3,38 ± 0,02	0,02	
Fe ³⁺	Дўстлик канали	-	0,20± 0,02	0,04	0,19
		2,00	2,12±0,01	0,01	
Cu ²⁺		-	2,45 ± 0,02	0,12	2,20
		2,00	4,35 ± 0,02	0,02	

Оғир металллар таҳлили учун қўлланилган физиологик фаол бирикмалардан ГКМАТ (Cu, Co, Ni) ва ГКМКТ (Pb, Fe) ёрдамидаги ишлаб чиқилган усулларда табиий физиологик фаол бирикмалар реагент сифатида қўлланилганлиги, юқори танлаб таъсир этувчанлиги ва қайта такрорланувчанлиги билан мавжуд усулларга нисбатан бир қанча афзалликларга эга эканлиги ишлаб чиқилган усулнинг амалий ахамиятини асослайди.

Табиий ва ичимлик сувлари ҳамда саноат чиқиндиларини тахлил қилиш учун таклиф этилаётган усуллар UzDSt усуллари билан таққослаб текширилганлиги учун метрологик асосланганлиги қайд этилди.

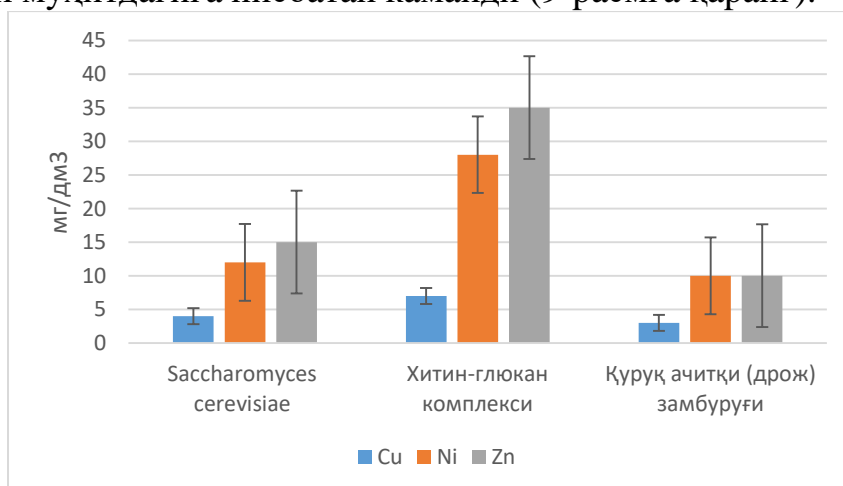
«Металларни аниқлаш ва ажратишда микроорганизм ва сув ўтларидан фойдаланиш» деб номланган диссертациянинг тўртинчи бобида Сув ўтлари ва микроорганизмларнинг биосорбцион хусусиятлари билан боғлиқ ҳолда Оғир металлар ва уларнинг концентрациясини аниқлаш ёки ажратишда микроорганизмлар биомассасларидан ҳам фойдаланиш асосида тадқиқот натижалари баён этилади.

Ушбу олиб борилган тадқиқотлар давомида Олмалик тоғ-кон заводи чиқити ҳамда сизот сувлари таркибида оғир металларни аниқлаш ва концентрациясини камайтириш мақсадида *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси ва *Spirulina subsalsa* микросувўти биомассасидан фойдаланилган.

Тадқиқотлар давомида аввал саноат чиқити ва сизот сувлари таркибида оғир металларнинг мавжудлик ҳолатини атом-адсорбцион хроматография ёрдамида намуналар таркибини, сўнгра тайёрланган *Saccharomyces cerevisiae* ва *Spirulina subsalsa* биомассаси ҳамда пиво тайёрлашда қўлланиладиган куруқ ачитқидан тайёрланган биосорбентларни чиқит экстракти ва сизот сув муҳитида маълум вақт давомида ушлаб тургандан сўнг, ушбу биомасса таркибидаги оғир металлар мавжудлиги ва миқдори аниқланди.

Тадқиқотда фойдаланилган *Saccharomyces cerevisiae* ачитқи мембранасининг тузилиши ИҚ- ва масспектроскопия усуллари ёрдамида ўрганилганда целлюлоза ва D-глюкозанининг молекуляр тузилишига ўхшашлиги ва ўзаро α -1,4- ва β 1,6-боғлар орқали боғланган глюкоза қолдиқларидан ташкил топганлиги аниқланди.

Saccharomyces cerevisiae ҳужайра мембранасининг сорбцион хоссалари Cu(II), Zn(II), Ni(II) ионлари билан ҳосил қилган комплексларига кўра аниқланди. Бунда 24 соатдан сўнг 25-30⁰С ҳарорат оралиғида оғир металлар миқдори *Saccharomyces cerevisiae* биомассасидан фойдаланилганда хитин глюканли муҳитдагига нисбатан камайди (9-расмга қаранг).



9-расм. Биосорбентлар қўлланиши натижасига кўра муҳитдаги қолдиқ металл ионлари миқдори мг/дм³

Эритмадаги ўрганилаётган ионларнинг дастлабки концентрациясини, рН, биосорбент концентрациясини биосорбцион концентрлаш жараёнининг боришига таъсири аниқланди. Сорбент дозасини текширилаётган ионлар сорбциясининг самарадорлигига таъсирини аниқлаш шуни кўрсатдики, Cu(II) ионларининг биосорбцияси учун биомассанинг оптимал концентрация 1,0 г/л, Zn(II) - 2,9 г/л ва Ni(II) ~ 4,3 г/л, Ni⁺² – 2,4 г/л ни ташкил қилди. Бу металлларнинг ўрганилаётган ионлари учун асосий сорбцияси турли фаол функционал гуруҳлари ёрдамида амалга оширилди, бунда сорбент концентрацияси ортиб борса ўзаро муаносиблик кўрсаткичи ҳам ортиб бориши мумкин эканлиги билан изоҳлаш мумкин.

Ачитқи хужайраси мембранаси *S. cerevisia*га Zn⁺², Ni⁺² ва Cu⁺² ионларини биосорбциясини амалга ошириш учун рНнинг оптимал қиймати рН 4,5 – 5,5 га тенг бўлганда ҳисобланди. Металл ионларнинг биосорбцияси рН (5,5-6,0) соҳада борди, бунда ионларнинг максимал сорбцион сифимининг қийматлари куруқ сорбентга нисбатан 177,5 мг/гни ташкил қилди, бунда фенол биосорбцияси (фенол тартиқбли полютантлар) кислотали шароитда боради. Буни адсорбирланаётган моддани эритмадаги шакли билан тушунтириш мумкин. Масалан, фенолнинг кислоталик хоссаси унинг диссоциацияси билан аниқланади:

Сувли эритмалардан Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ачитқи хужайраси деворига адсорбцияси механизмини тавсифлаш учун ва унинг термодинамик параметрларини аниқлаш оғир металлларни аналитик аниқлашда жуда муҳим ҳисобланади. Биосорбция термодинамикаси қуйидаги параметрлар билан ифодаланади: ΔG^0 – Гиббс энергияси, ΔH^0 – жараён энтальпияси ва ΔS^0 – жараён энтропияси. Гиббс эркин энергияси металл ионларининг сорбент ва эритма K_D фазаси орасида тақсимланиш коэффициентига боғланган (7-жадвалга қаранг).

7- жадвал

Ni(II), Cd(II) ва Cu(II) ионларининг *Saccharomyces cerevisia* ачитқи хужайра деворларига биосорбцияси термодинамик параметрлари

Металл иони	T(K)	KD	ln K _D	ΔG^0 (кЖ/моль)	ΔH^0 (кЖ/моль)	ΔS^0 (Ж/моль К)
Ni(II)	301	2,33	0,798	-1,958	18,65	77,8
	314	2,61	0,895	-2,263		
	322	2,72	0,949	-2,502		
Zn(II)	304	1,43	0,301	-0,749	20,51	81,7
	311	1,73	0,488	-1,236		
	317	1,87	0,575	-1,505		
Cu (II)	303	1,17	0,98	-0,244	21,54	79,8
	308	1,45	0,311	-0,799		
	321	1,58	0,398	-1,870		

Ҳароратнинг ортиши биосорбция жараёнининг ўз-ўзича содир бўлишини ва адсорбциянинг кучайишини билдиради. Буни эркин энергиянинг (ΔG^0) манфий қийматидан ҳам билиш мумкин. Энтальпиянинг мусбат қиймати биосорбциянинг эндотермик жараён эканлигини ва энтропиянинг мусбат қиймати эса, оғир металл ионларини биосорбент юзасида тасодифий тақсимланиш эҳтимоллиги юқорилигини кўрсатади.

Оғир металл ионларининг биосорбциясини реал шароитларга максимал даражада яқинлаштириш мақсадида, яъни оқава сувларда кўп ионлар иштирокида, Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг сорбцияси мульти-ион системаларда аниқланди. Тажриба ўтказиш техникаси юқорида келтирилган методикага ўхшаш. Мульти-ионли аралашмалар дастлабки эритмаларни аралаштирилиб тайёрланди ва бунда ҳар бир оғир металл ионининг концентрацияси 1 ммоль/л га тенг қилиб олинди.

8-жадвал

Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг индивидуал ва мульти-ион системаларида *Saccharomyces cerevisia* ачитқи ҳужайра мембранасига сорбцияси сиғими

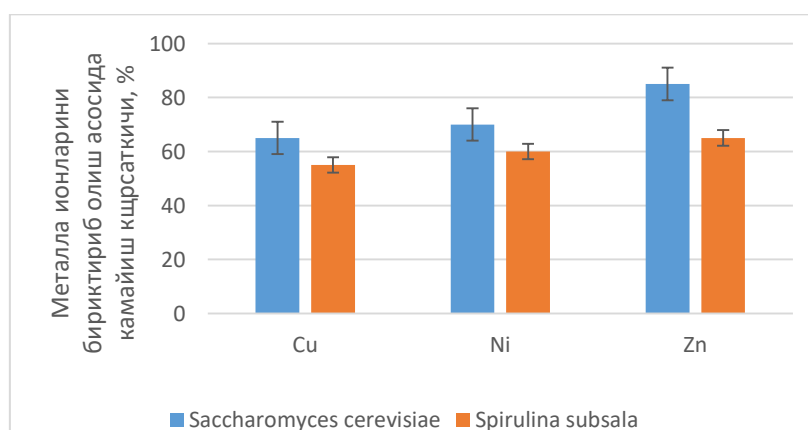
Оғир металл иони	Максимал сорбцион сиғим Q_{\max}		Металл ионларининг би ва учталиқ системалардаги умумий сорбцион сиғими, ммоль/г
	мг/г	ммоль/г	
Индивидуал металл ионлари системаси			
Ni ⁺²	121,31	0,533	
Zn ⁺²	29,88	0,298	
Cu ⁺²	23,14	0,398	
Иккита металл ионли система			
Ni ⁺² + Zn ⁺²			0,591
Ni ⁺²	99,41	0,501	
Zn ⁺²	7,13	0,8	
Ni ⁺² + Cu ⁺²			0,628
Ni ⁺²	88,77	0,389	
Cu ⁺²	9,67	0,15	
Ni ⁺² + Cu ⁺²			0,422
Zn ⁺²	18,54	0,13	
Cu ⁺²	13,75	0,22	
Учта металл ионли система			
Ni ⁺² + Zn ⁺² + Cu ⁺²			0,603
Ni ⁺²	54,71	0,291	
Zn ⁺²	8,11	0,11	
Cu ⁺²	9,18	0,21	

Ачитқи ҳужайраси мембранаси биосорбцион сиғимини оғир металллар ионларининг мувозанат концентрацияларига боғлиқлиги классик сорбция

билан тавсифланиши мумкинлиги топилди, бунда адсорбент юзасида адсорбатнинг мономолекуляр қатлами ҳосил бўлади. Эритмада бегона ионларнинг бўлиши, асосий компонентга нисбатан сорбцион сиғимнинг пасайишига олиб келади. Масалан, Zn(II) ионларининг бўлиши сорбцион сиғими Cu(II) ~ ионларига нисбатан 36% га пасайтиради, бинар аралашмада мис ионларининг бўлиши сорбентнинг сорбцион сиғимини Zn(II)–га нисбатан 40%. дан кўпроқ қийматга пасайтиради. Бегона ионларнинг бўлиши шунингдек биосорбцион жараёнларда эътиборга олинадиган бошқа сорбцион параметрларнинг ўзгаришига ҳам олиб келади. Бу эса ди- ва три-ион системалар Ni^{+2} , Zn^{+2} ва Cu^{+2} биосорбцияси якка металл иони бўлгандаги механизм билан амалга оширидан ва айти металл ионининг замбуруф мембранасининг фаол функционал гуруҳига мойиллиги, унинг концентрацияга боғлиқлигидан далолат беради (8-жадвалга қаранг).

Бунда энг яхши адсорбцион қобилиятни Ni(II) ионлари индивидуал ҳолда, шунингдек, ди- ва три-ионли системаларда ҳам намоён қилади. Три-ионли системада шунингдек, ионлар ўртасида боғловчи жойлар учун рақобат кузатилиб, у кўрғошин ва қисман мис ионлари учун хос, бу ачитки хужайраси девори биополимерларининг функционал гуруҳларини бу ионларга нисбатан кучли мойиллиги борлигидан далолат беради.

Микросувўтининг металлларни аниқлаш ёки ажратиш бўйича сизот суви ва саноат чиқиндиси экстракти муҳитига киритилган *Spirulina subsalsa* сув ўти биомассаси *Saccharomyces cerevisiae* биомассаси билан солиштирилган ҳолда ўрганилди. Бунда *Spirulina subsalsa* сув ўти биомассасининг металлларни сорбциялаш фаоллиги юқори эканлиги аниқланди (10-расмга қаранг).



10-расм. Саноат чиқити ва сизот сувлари таркибидан биосорбентлар ёрдамида металлларни сорбциялаш асосида қолдик кўрсаткичлар, %

Гарчи *Spirulina subsalsa* сув ўти биомассасининг металлларни бириктириш фаоллиги *Saccharomyces cerevisiae* биомассасидан юқори бўлсада, ҳар иккала биосорбент сифатида қўлланилган маҳсулотлар рух ва никел металлари ионларини юқори кўрсаткичда сорбциялаш хоссаларини намоён қилди.

Микроорганизмларнинг металл ионларини хужайра мембраналарининг фаол марказлари билан боғлаш кўрсаткичининг юқори бўлиши, биринчидан, фенол бирикмалари миқдори билан боғлиқ бўлса, иккинчидан рН муҳитга боғлиқ эканлиги тўғрисида хулосалар қилинди. Бунда муҳитда рН кўрсаткичининг юқори, яъни кислотали бўлиши металлларни сорбциялаш кўрсаткичини оширди (9-жадвалга қаранг).

9-жадвал

Оғир металллар ионларининг микроорганизмлар биомассасига асорцияланиш даражасининг рН муҳитга боғлиқлик кўрсаткичлари

Био-масса, г/дм ³	рН муҳит	<i>Spirulina subsalsa</i> микросув- ўти биомассаси			<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ачитки биомассаси		
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
5	5,5	48,5±0,5	50,3±0,4	46,8±0,7	49,8±0,6	31,2±0,5	88,3±0,8
	8,5	51,5±0,1	60,1±0,5	49,9±0,4	42,2±0,3	37,3±0,7	79,8±0,7
10	5,5	66,7±1,4	70,1±0,2	67,8±0,3	66,8±0,5	69,1±0,2	90,4±0,4
	8,5	71,8±0,7	81,2±0,8	86,2±0,6	69,5±0,4	67,8±0,3	89,8±0,6

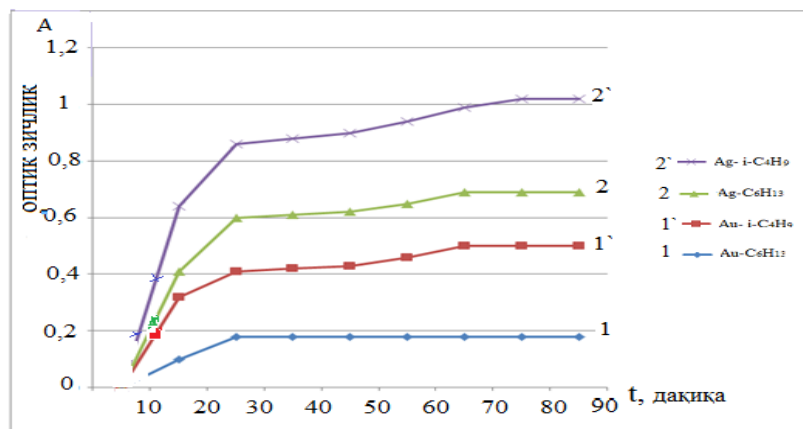
Жадвалда келтирилган маълумотлар асосида шуни қайд этиш мумкинки, микроорганизмларнинг металлларни физиологик фаол функционал гуруҳлари ёрдамида бириктириб олиш хоссаси рН муҳитга боғлиқ экан. рН муҳит кўрсаткичининг ортиши, яъни кислотали муҳитда *Spirulina subsalsa* микросувўти биомассаси ёрдамида камаяди. Бунда *Spirulina subsalsa* биомассасининг металлларни боғлаб олиш хоссаси рН 8,5 да энг юқори кўрсаткични намоён қилди. Худди шундай кўрсаткич *Saccharomyces cerevisiae* биомассасининг мис, рух ва никел металл ионларини бириктириб олишда ҳам кузатилди. Микроорганизмлар биомассасининг ортиши (5 г/дм³ дан 10 г/дм³ гача) металлларнинг металлларнинг сорбцияланиш самарадорлигини оширди.

Диссертациянинг “**Фосфорорганик бирикмаларнинг нодир ва оғир металлларни аниқлаш ва ажратишдаги биосорцион хусусиятлари**” деб номланган бешинчи бобида фосфорорганик бирикмалар синтези ва уларнинг оғир ва нодир металлларни ажратишдаги биосорбцион хоссалари билан боғлиқ бўлган тадқиқот натижалари баён этилган.

Экстракцион-спектрофотометрик усулда олтин (III) ва кумуш ионлари 0,0-диалкилтиофосфор кислотасининг калийли тузлари билан экстракцион-спектрофотометрик усулда аниқланди. Au(III) ва Ag(I) металининг 0,0-диалкилтиофосфор кислотасининг калийли тузлари билан комплекс ҳосил қилиш экстракцион-спектрофотометрик реакциясининг оптимал шароити таққослаш эритмасига нисбатан танланди. Me-R_{реагент} комплексининг дастлабки ютилиш спектри, моляр сўндириш коэффициенти ва реакциянинг сезгирлиги Сендел усули бўйича аниқланди.

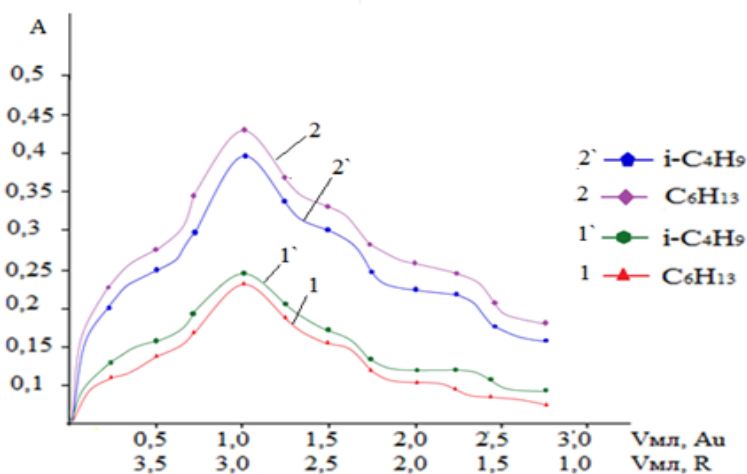
Экстракция жараёнида кумуш иони учун реагент ва металл тузи эритмаларидан эквивалент миқдорларда олинди, Au (III) иони учун эса реагент эритмаси металл тузи эритмасига нисбатан 3 марта ошиқча олинди.

Текширилаётган эритмаларда металлнинг миқдори $0,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л ни ташкил қилди. Металларни реагент эритмаси билан хлороформ ва изобутил спирти аралашмасида HCl ли эритмалардан экстракция қилинди. $\text{Me-R}_{\text{реагент}}$ комплекслари оптик зичлиги экстракция вақтига ҳам боғлиқ (11-расмга қаранг).



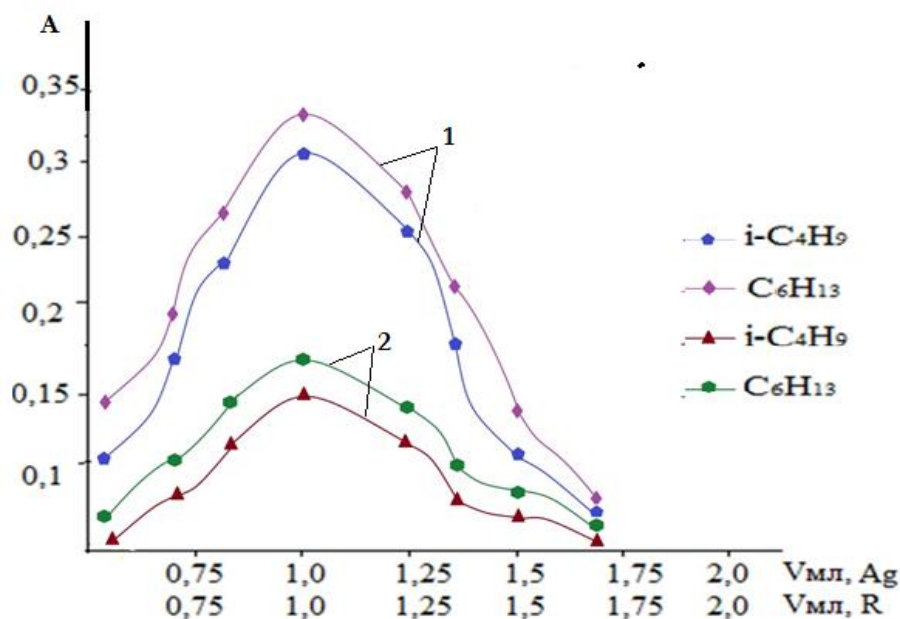
11-расм. $\text{Me-R}_{\text{реагент}}$ комплекси оптик зичлигининг экстракция вақтига боғлиқлиги. $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SK}$ $\text{R} = \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}$.

Фазалар қаватларга ажралгач, органик фазадаги металлнинг миқдорини реагентнинг таққослаш эритмасига нисбатан экстракцион-спектрофотометрик усулида аниқланди. Аниқланган оптимал шароит бўйича олтин ва кумуш ионининг 0,0-диалкилтиофосфор кислотаси калийли тузи билан комплекс (Me-R) ҳосил қилиш реакцияси моллар нисбатини таққослаш усули билан ўрганилганда органик фазада ҳосил бўлган Au-R комплекс бирикмаси таркибий қисмлари 1:3 нисбатда (13-расмга қаранг), Ag-R комплекси таркибий қисмлари эса 1:1 нисбатда (14-расмга қаранг) бирикиши аниқланди.



13-расм. Моллар нисбатини таққослаш усули билан $\text{Au-R}_{\text{реагент}}$ комплекси таркибини аниқлаш.

$1, 1' = C_{\text{Au}} = C_{\text{R}} = 0,5 \cdot 10^{-5}$; $2, 2' = C_{\text{Au}} = C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-5}$; $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SK}$; $\text{R} = \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}$



14-расм. Моллар нисбатини таққослаш усули билан Ag- R_{реагент} комплекси таркибини аниқлаш.

$C_{Ag} = C_R = 1 \cdot 10^{-5}$; $C_{Ag} = C_R = 0,5 \cdot 10^{-5}$; $(RO)_2P(O)SK$; $R=i-C_4H_9O-, C_6H_{13}-$

Моллар нисбатини таққослаш усулининг тўғрилигини тасдиқлаш ва текшириш учун тўйинтириш усули қўлланилди. Тадқиқот натижалари кўрсатишича, органик фазада Au-R ва Ag-R комплекс бирикмалари ҳосил бўлиши реакциясида таъсирлашаётган таркибий қисмлар моллар нисбатини таққослаш усулидагига мослиги аниқланди.

Даражали графиги усулида О,О-диалкилтиофосфор кислотаси калийли тузлари билан эритма таркибидаги олтин(III) ва кумуш ионлари миқдорини аниқлаш ва усулнинг тўғрилигини текшириш учун аниқланган оптимал шароит ёрдамида Me-R_{реагент} комплексининг оптик зичлигини металл ионлари эритмасининг 8 хил концентрацияси учун ўлчаниб, олинган натижалар математик статистика усули билан қайта ҳисобланди. Me-R комплексларининг барқарорлик константаси ўрганилди ва натижалар кўрсатишича комплекслар юқори барқарорликни кўрсатди.

Кумушнинг калий-О,О-диалкилтиофосфат билан комплекс ҳосил қилиш реакцияси экстракция даражасини аниқлаш

Олтин (III) ва кумушнинг калий-О,О-диалкил тиофосфатлар билан экстракцияси 2 марта такрорланганда металл ионлари эритма таркибидан Олтин (III) иони калий-О,О-диизобутилтиофосфат билан 98,41% ажратиб олинди, реагентнинг (-C₆H₁₃) ҳосиласи билан деярли тўлиқ (99,4%) ажратиб олинди. Кумуш эса реагентнинг (-i-C₄H₉) ҳосиласи билан 98,72%, (-C₆H₁₃) ҳосиласи билан эса 98,83 % ажратиб олинди (10-жадвалга қаранг).

Me-R_{реагент} комплекси ҳосил бўлиш реакциясида экстракция даражаси (m) ни аниқлаш. (RO)₂P(O)SK R = -i-C₄H₉, -C₆H₁₃

R	Me	Кирилган Me		A ₁	A ₂	(A ₁ /A ₂).100,%	m
		мл	мкг				
-i-C ₄ H ₉	Au	0,5	10	0,157	0,161	97,51	98,41
		1,0	20	0,289	0,291	99,31	
	Ag	0,5	10	0,152	0,154	98,70	98,72
		1,0	20	0,315	0,319	98,74	
-C ₆ H ₁₃	Au	0,5	10	0,154	0,155	99,35	99,4
		1,0	20	0,363	0,365	99,45	
	Ag	0,5	10	0,171	0,174	98,27	98,83
		1,0	20	0,330	0,332	99,397	

Экстракция даражаси (m) дан фойдаланиб Me-R комплексларининг тақсимланиш коэффиценти (D) ва экстракция доимий (K_{ex}) лари аниқланди (11-жадвалга қаранг).

Me-R_{реагент} комплекси ҳосил бўлишда тақсимланиш коэффицент (D) лари ва экстракция доимий (K_{ex}) ларини аниқлаш (RO)₂P(O)SK R = i-C₄H₉, -C₆H₁₃

R-	Me	Кирилган Me, мкг	D	K _{ex}
-i-C ₄ H ₉	Au	10	104,26	3,13·10 ⁵
	Ag	10	86,71	4,94·10 ⁵
-C ₆ H ₁₃	Au	10	127,20	3,816·10 ⁵
	Ag	10	113,94	5,69·10 ⁵

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор госсиполнинг сирка кислота билан комплекси асосида табиий муҳит ва сунъий сув ҳавзалари ҳамда ишлаб чиқариш комплекслари қолдиқларида кобальт, никель, темир (II, III), марганец (II), кумуш ионларини мавжудлигини ва миқдорини аниқлаш кўрсатилди.
2. Глицирризин кислотасининг металллар билан комплекс тузлар ҳосил қилиши, унинг агликон қисми асосида амалга ошириши исботланди ва табиий муҳит ва сунъий сув ҳавзалари ҳамда ишлаб чиқариш комплекслари қолдиқларида марганец, кобальт, никель, мис металл ионлари билан сувда эрувчан тузлар ҳосил қилиши аниқланди.
3. госсипол ва глицирризин кислота ҳосилалари ёрдамида оғир ва нодир металл ионларини табиий сув ва ишлаб чиқариш корхоналари чиқиндилари таркибида аниқлаш ҳамда уларни ажратиб олишнинг экологик хавфсиз усули ишлаб чиқилди;
4. глицирризин кислота агликон қисми асосида марганец, темир, кобальт, никель, мис ионлари билан боғ ҳосил қилиши, бошқа оғир металллар билан юқори электрофил тортишиш кучига боғлиқ эканлиги исботланди;
5. *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқиси ҳужайра мембранасининг сорбцион хусусияти аниқланди ва уларнинг биомассаси ёрдамида рух, никел металлари ионларини сорбциялаш фаоллиги юқорилиги исботланди.
6. *Saccharomyces cerevisiae* ачитқи биомассасининг рН муҳитга боғлиқ равишда ортади (5 г/дм³дан 10 г/дм³ гача) ва бу металлларнинг сорбцияланиш самарадорлигини оширади.
7. Нодир металлларни экстракция қилишда фосфорорганик бирикмаларнинг самарадорлик кўрсаткичлари аниқланди. Бунда Ag ва Au (III) ионлари учун диалкилтиофосфор кислотаси калийли тузларининг изобутил- ва гексил- радикалли бирикмалари ёрдамида экстракция икки марта такрорланганда 98,41-99,40% экстракциялашга эришилди.

Ишлаб чиқаришга тавсиялар

1. Госсипол сирка кислотаси ва ГКМАТ табиий сувлар ва ишлаб чиқариш оқаваларидан темир (III) ва мис (II) ионларини аниқлашда танланган оптимал шароитда специфик реагент сифатида фойдаланишга тавсия этилди;
2. *Spirulina subsalsa* микросувўти ва *Saccharomyces cerevisiae* ачитқи биомассаси биосорбент сифатида рух ва никел металлари ионларини сорбциялаш фаоллиги юқори бўлиб, микроорганизмларнинг ушбу биосорбцион хоссаларидан специфик биосорбентлар сифатида фойдаланишга тавсия этилди;
3. Фосфорорганик бирикмалар нодир металлارни аниқлашда самарали усул сифатида тавсия этилди. Бунда Ag ва Au (III) ионлари учун диалкилтиофосфор кислотаси калийли тузларининг изобутил- ва гексил-радикалли бирикмалари ёрдамида экстракция икки марта такрорланганда 98,41-99,40% экстракциялашга эришилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/05.06.2020.B.91.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ГУЛИСТАНСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

ГУЛИСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АБДУРАХМАНОВА УГИЛАЙ КОХХОРОВНА

**БИОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ И РАЗДЕЛЕНИИ
БЛАГОРОДНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

**02.00.10 –Биоорганическая химия
(биологические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ (DSc) ДИССЕРТАЦИИ

Гулистан-2021

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2021.2.DSc/B139.

Диссертационная работа выполнена в Гулистанском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.biochem.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Научный консультант:

Кушиев Хабибжон Хожибобоевич
доктор биологический наук, профессор

Официальные оппоненты:

Сайитмуратова Огульжан Худайбергеновна
доктор биологический наук

Давронов Кахрамон Давронович
доктор биологический наук, профессор

Сманова Зудайхо Асаналиевна
доктор химический наук, профессор

Ведущая организация:

Андижанской государственной университет

Защита состоится «16» 07 2021 года в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/05.06.2020.B.91.03 при Гулистанском государственном университете по адресу: 120100, г. Гулистан, 4-микрорайон, Тел.: (67) 225-40-42, факс: (67) 225-42-75.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном ресурсном центре Гулистанского государственного университета (зарегистрирована за № 4) Адрес: г.Гулистан, 4-микрорайон, тел.: (67) 225-40-42, факс: (67) 225-42-75, e-mail guldu@edu.uz.

Автореферат диссертации разослан «3» 07 2021 г.
(реестр протокола рассылки № 4 от «3» 07 2021г).



З.Тилибаев

Зам. Председатель ученого совета по присуждению учёных степеней, д.б.н., профессор

З.У.Абдукулов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению учёных степеней, к.б.н., доцент

Н.Хошимова

Председатель Научного семинара при Научном совете по присуждению учёных степеней, д.б.н., с.н.с.

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день во всем мире растет спрос на высокоэффективные сорбенты для очистки промышленных отходов от тяжелых металлов и извлечения редких металлов. Поэтому особое внимание уделяется использованию в качестве сорбента природных органических, неорганических и особенно природных ресурсов. В результате этого растет интерес к материалам с естественными биосорбционными свойствами из-за их экологичности, низкой стоимости, простоты использования и возможности многократной регенерации при отделении и очистке сточных вод ионов тяжелых металлов и других токсичных компонентов. Поэтому важна разработка новых методов и технологий создания таких сорбентов для очистки промышленных отходов, окружающей среды, питьевых и сточных вод от тяжелых металлов, а также отделения от них редких металлов.

Многие исследовательские центры по всему миру проводят исследования по созданию сорбционно-ионообменных материалов с уникальным составом и структурой, направленные на защиту окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. В связи с этим особое внимание уделяется созданию экологически безопасных биосорбентов на основе природных физиологически активных веществ при обнаружении и разделении тяжелых и редких металлов в природных источниках, отходах производства и сточных водах.

Сегодня в нашей стране достигаются определенные результаты на основе принимаемых программных мер по рациональному использованию местных ресурсов, очистке окружающей среды за счет использования различных сорбционно-ионообменных материалов, а также разработке рациональных технологий промышленного освоения. Исходя из этого, Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит важные задачи по «Стимулированию научной и инновационной деятельности, созданию эффективных механизмов реализации научных и инновационных достижений на практике»³. В связи с этим обнаружение небольших количеств тяжелых и редких металлов в массах физиологически активных веществ и микроорганизмов, обладающих биосорбционными свойствами, и создание сорбентов, способствующих их разделению, дает высокие результаты.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных Постановлений Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года №ПП-4947 «Разработка Стратегии действий на 2017-2021 годы на основе пяти приоритетных

³Постановление Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года №ПП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

направлений развития Республики Узбекистан” и Указ от 25 октября 2018 года №УП-3983 “О мерах по ускорению развития химической промышленности Узбекистана”, а также, Указ от 26 ноября 2018 года №УП-4030 “О мерах по созданию условий для осуществления деятельности по добыче драгоценных металлов методом золотоискателей”, а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данная научно-исследовательская работа проводилась в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики IV - «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации⁴.

Исследования по созданию сорбционно-ионообменных материалов на основе минеральных и вторичных органических ресурсов для очистки сточных вод проводятся в ведущих мировых научных центрах и высших учебных заведениях, в том числе: Cairo University (Египет), Department of Chemical Engineering, McGill University (Канада), Chemical Engineering, Pukyong National University (Корея), Department of Chemical Engineering, Institute of New York (США), Luxenbourg Institute of Science and Technology (Германия), Mexico of Science Attapulcus (Мексика), Chemical Society of Japan (Япония), University of Science and Technology (Китай), Department of Chemistry (Индия), National Nanotechnology Center (Таиланд), Казанский технологический университет (Россия), Department of Chemical Engineering (Иордания), Институт общей и неорганической химии РАН, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Россия), а также Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В результате мировых исследований по определению биосорбционной концентрации экотоксикантов для решения экологических проблем получен ряд научных результатов, в том числе: с помощью микроорганизмов были выделены токсиканты на Department of Chemical Engineering, Institute of New York (США), Cairo University (Египет), Luxenbourg Institute of Science and Technology (Германия) и McGill University Monreal (Канада).; Mexico of Science Attapulcus (Мексика), Pukyong National University (Корея), Institute of Landscape Ecology (Чехия) – обнаружена сорбция ионов тяжелых металлов на основе остаточных дрожжевых микроорганизмов в пивоварении; Chemical Society of Japan (Япония), University of Science and Technology (Китай), National Nanotechnology Center (Таиланд), Казанском технологическом университете (Россия) – показана эффективность биосорбции живых микроорганизмов; В Московском государственном университете им. М. В.

⁴Обзор зарубежных исследований по теме диссертации:

<https://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/101-BP%2795-11,235-50-RevHolan.pdf>,

https://www.researchgate.net/publication/266795209_Biosorption_of_Heavy_Metals_A_Review,

<https://www.cheric.org/PDF/KJChE/KC19/KC19-2-0277.pdf>, www.km.ru, www.fundamental-research.ru,

www.works.doklad.ru, www.dissercat.com, www.api.org и разработан на основе других источников.

Ломоносова (Россия), Харьковском техническом университете (Украина) идентифицированы мутантные виды микроорганизмов, толерантных к экотоксикантам; Department of Chemistry (Индия) – выявлены биосорбционные свойства сорбентов, полученных из дрожжевых клеток; биосорбционные материалы из живых и мертвых клеток дрожжей получены в Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Турция); Chemical and Biomedical Engineering University (Индия); в Chinese Research Academy of Environmental Sciences (Китай) было обнаружено, что биосорбенты превосходят многие природные и синтетические сорбционные материалы по своей сорбционной способности; в Самаркандском государственном университете (Узбекистан) на основе отходов процесса пивоварения были выделены тяжелые металлы, токсины и радионуклиды.

В мире проводится ряд исследований по выявлению тяжелых и редких металлов в промышленных стоках, отходах и природных средах, в том числе по следующим приоритетным направлениям: обоснование соотношений металлов в биологических объектах методами биоэлементологии, элементов в промышленных продуктах и отходах и методы атомно-эмиссионной спектроскопии создание эффективных биосорбентов для обнаружения и разделения редких и тяжелых металлов в промышленных отходах и сточных водах.

Степень изученности проблемы. Достигнуты многочисленные результаты по выделению тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов из отходов технологических объектов, природных водных источников и промышленных предприятий. Salman H. Abbas и др. (Египетский университет химической инженерии), Min-Gyu Lee, Jun-Heok Lim и Sang-Kyu Kam (Национальный университет Кореи), Sri Lakshmi Ramya, Vinay Kumar и Sudhamani Muddada (Индия) показали, что разделение тяжелых и редких металлов с использованием микроорганизмов с биосорбционными свойствами является экологически безопасным и недорогим по сравнению с другими технологическими процессами. Zdravka Velkjoва, Gergana Kirova (Болгарский медицинский университет), Margarita Stoycheva (Инженерный университет, Мексика), Sonia Kostadinova, Kostadinka Todorova, Velizar Gochev (Болгария) показали в своих исследованиях о возможности защиты экологии на основе разделения радионуклидов с помощью биосорбентов. Аналогичные исследования также отражены в результатах исследований, проведенных такими учеными, как Omran Abdi (Иран), Yoshihiro Ojima, Shogo Kosako и др. (Япония), Anwar Hossain (Австралия). Б. Валеский, Д. Кратчовил, З. Холан обнаружили, что спрос на пивоваренных дрожжей не будут хорошими из-за их низкой сорбционной способности по отношению ионам тяжелых металлов. Затем в начале 2000 годов ученые Турции (А. Azer, D. Ozer), затем Индии (V. Padmavathy, P. Vasudevan, S. C. Dhingra) и Китая (J. L. Wang, S. Chen) показали, что биосорбционная способность живых и мертвых клеток дрожжей в некоторых случаях превосходят многих

природных и синтетических сорбционных материалов с точки зрения сорбционной способности и что их можно использовать.

Исследования ученых СНГ Г.И. Каравайко, А.Д.Буракаевой, И.С.Жубановой, Р.А.Гаранин, М.В.Шулаева, О.В.Браваровой проводились с целью определения эффективности биосорбции с использованием живых микроорганизмов, принадлежащих к разным таксономическим группам, а также поиска мутантных штаммов, устойчивых к большому количеству токсинов. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин, Н.Л. Москвин, Л.Г. Царицына, В.М. Иванов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, З.Темердашев в своих исследованиях использовали твердые матрицы для сорбционных концентраций экотоксикантов для аналитического использования из существующих биосорбентов.

Также в Узбекистане Б.Д. Кабуловым для получения модифицированных целлюлозосодержащих сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии, З.А.Смановой создан метод спектроскопического определения анализа тяжелых металлов в природной среде с использованием иммобилизованных полимерных носителей органических реагентов, под руководством академика С.Ш. Рашидовой разработаны биологически активные вещества на основе хитозана, Х.Т. Шариповым разработана технология сорбционного концентрирования редких и сателлитных металлов с помощью биосорбентов. Результаты исследований, проведенных Д.М. Аронбоевым показали возможность определения и отделения экотоксикантов с помощью избытка дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, используемых при приготовлении пива.

Результаты вышеуказанных исследований свидетельствуют о том, что для выявления тяжелых и редких металлов из источников и их разделения требуется более глубокое изучение свойств физиологически активных веществ и микроорганизмов. Из результатов исследований, проведенных в этом направлении, следует, что актуальной, научно-практической значимостью является проведение исследований в направлении определения возможности выделения тяжелых и редких металлов из продукции производственных предприятий, сточных вод, природных объектов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана Гулистанского государственного университета «Изучение реакционной способности тяжелых и редких металлов в природных источниках».

Цель исследования является создание биосорбентов в результате обнаружения и извлечения небольших количеств тяжелых и редких металлов из биомассы природных и синтетических физиологически активных соединений и микроорганизмов.

Задачи исследования:

определение природных физиологически активных соединений с биосорбционными свойствами и анализ их физико-химических и сорбционно-аналитических свойств;

определение механизма действия и важных функциональных групп физиологически активных соединений в процессе селективной биосорбции ионов тяжелых металлов;

получение госсипольных комплексов с сорбционными свойствами и определение условий обнаружения и извлечения металлов в биологическом объекте и промышленных отходах;

получение комплексов глицирризиновой кислоты с сорбционными свойствами и определение условий сорбции металлов в биологическом объекте и промышленных отходах;

получение биосорбентов на основе микроводорослей *Spirulina subsalsa* и биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, определение сорбции металлов из биологических объектов и отходов производства;

оценка аналитических возможностей определения ионов металлов биосорбентов, полученных на основе биомассы микроводорослей *Spirulina subsalsa* и дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, госсипола, глицирризиновой кислоты и биосорбционного концентрирования;

анализ возможных фосфорорганических соединений при извлечении тяжелых и редких металлов из природных источников и сравнение с природными биосорбентами.

Объектами исследования служили госсипол и его производные, комплексы глицирризиновой кислоты, микроводоросль *Spirulina subsalsa* и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, промышленные стоки Алмалыка и подземные воды, являющиеся источником фосфорорганических соединений и остатков металлов.

Предметом исследования являются природные физиологически активные соединения и их производные, фосфорорганические соединения, а также биосорбенты, созданные на основе биомассы микроорганизмов, важных для обнаружения тяжелых и редких металлов и их разделения.

Методы исследования. В диссертации использованы методы физико-химического анализа: потенциметрическое титрование, термогравиметрия, полярографические методы, спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия аргоновой плазмы, элементный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия. При приготовлении биосорбентов использовались экстракционные и хроматографические методы.

Научная новизна результатов исследования:

на основе сорбционно-фотометрических методов впервые доказаны сорбционные свойства госсипола и уксусной кислоты по отношению к ионам марганца (II), железа (II, III), кобальта, никеля, меди (II) и серебра. с учетом наличия функционально активных групп в молекуле госсипола;

впервые методами спектрофотометрического и атомно-эмиссионного спектроскопического анализа определены сорбционные свойства производных глицирризиновой кислоты по отношению к ионам тяжелых и редких металлов;

разработан экологически безопасный метод обнаружения и отделения ионов тяжелых и редких металлов из природных вод и промышленных стоков с использованием физиологически активных соединений (производных госсипола и глицирризиновой кислоты), синтезированных на основе местного сырья;

было показано, что образование производных глицирризиновой кислоты с водорастворимыми солями с ионами металлического марганца, железа, кобальта, никеля, меди связано со структурой агликонового фрагмента;

специфические биосорбенты были разработаны для обнаружения и отделения металлов из микроводоросля *Spirulina subsalsa* и биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, и было показано, что они сорбируют их с высокой активностью ионов цинка и никеля;

было обнаружено, что микроводоросль *Spirulina subsalsa* и биомасса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* увеличивают рН (от 5 г/дм³ до 10 г/дм³) в зависимости от окружающей среды и повышают эффективность сорбции металлов;

установлено, что эффективность сорбции фосфорорганических соединений этих редких металлов составляет 98,41-99,40% за счет максимального разделения иона Au (III) в растворах HCl и H₂SO₄ при высоких концентрациях, а иона Ag (I) при низких концентрациях. концентрации кислот.

Ниже приведены практические результаты исследования:

выявлены высокоэффективные экспрессивные, селективные и чувствительные сорбционно-спектрофотометрические методы, основанные на обнаружении и разделении тяжелых и редких металлов с использованием физиологически активных соединений (производных госсипола и глицирризиновой кислоты), синтезированных на основе местного сырья;

разработаны методы обнаружения и разделения ионов тяжелых и редких металлов в природных и сточных водах, промышленных отходах с использованием природных и синтетических физиологически активных соединений;

был создан специфический биосорбент с высокой активностью на основе способности микроводорослей *Spirulina subsalsa* и биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* сорбировать ионы цинка и металлического никеля;

эффективность извлечения ионов Ag и Au (III) из субстратов с использованием калиевых солей диалкилтиофосфатной кислоты и изобутильных и гексильных радикальных соединений составила 99,70%.

Достоверность результатов исследования. Достоверность информации, представленной в диссертации, объясняется оценкой экспертов,

а также их обсуждением на местных и международных конференциях и публикацией результатов в рецензируемых научных журналах.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется химическим составом первичного сырья, пригодного для синтеза биосорбентов, определением корреляционной зависимости от физико-химических и адсорбционных свойств, а также возможностью расширения ассортимента биосорбентов и повышения уровня сорбционных свойств.

Практическая значимость результатов исследований объясняется разработкой экологически безопасного и высокоэкономичного метода, основанного на очистке природных, сточных и подземных вод, промышленных отходов от тяжелых металлов и извлечении металлов из природных источников на основе микроводоросля *Spirulina subsalsa* и биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Внедрение результатов исследования. На основании результатов исследований по изучению биосорбционных свойств физиологически активных соединений при обнаружении и выделении редких и тяжелых металлов:

на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате внедрен экологически безопасный метод биосорбции и выделения ионов тяжелых металлов с использованием биомассы природных физиологически активных веществ (производных госсипола и глицирризиновой кислоты) и микроорганизмов (микроводоросли *Spirulina subsalsa* и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*) (Справка Алмалыкского горно-металлургического комбината № АА- 004602, 28.05.2021). В результате достигнута эффективность определения количественных показателей кобальта, никеля, железа (II, III), марганца (II), ионов серебра в сточных водах и сточных водах предприятия;

экологически безопасный метод обнаружения и разделения ионов тяжелых металлов с использованием природных биосорбентов (производные госсипола и глицирризиновой кислоты, микроводоросль *Spirulina subsalsa* и биомасса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*) внедрен Комитетом по экологии и охране окружающей среды Республики Каракалпакстан в практику обнаружения и разделения ионов тяжелых металлов в природных водоемах и сточных водах (Справка Государственного комитета по охране окружающей среды Республики Каракалпакстан №02/18-1211, 26.05.2021). В результате появилась возможность быстро обнаруживать ионы тяжелых металлов из объектов окружающей среды, таких как кобальт, никель, железо (II, III), марганец (II), серебро, и извлекать их без вреда для окружающей среды;

Узбекско-Китайское совместное предприятие «PENG-SHENG» внедрило в практику биосорбенты на основе природных физиологически активных веществ (производные госсипола и глицирризиновой кислоты) для определения содержания тяжелых и

токсичных металлов в продуктах и контроля состава сточных вод. (Справка Узбекско-Китайского СП «PENG-SHENG» №133 26.04.2021). В результате были достигнуты эффективные результаты в оптимизации технологических процессов и определении количества ионов тяжелых металлов в сточных водах в процессе производства и их очистки.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 6 международных и 14 местных научно-практических конференциях.

Объявление результатов исследования. Основные результаты диссертации изложены в 38 научных работах: 1 монография, 15 статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан, в том числе в 11 республиканских и 4 зарубежных журналах.

Размер и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, рекомендаций к производству, использованных источников литературы, приложений. Основной печатный текст диссертации составляет 130 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во вводной части диссертации дана актуальность и необходимость исследования, дано описание целей и задач исследования, указана целесообразность приоритетных направлений развития республиканской науки и техники, раскрыта научная новизна и практическая значимость полученных результатов, дана информация о внедрении новых технологий.

В первой главе диссертации под названием "**Применение органических реагентов в качестве биосорбентов при определении тяжелых и благородных металлов**" описан анализ литературных данных о методах физических и физико-химических исследований, позволяющих определять ультрамикрочисла тяжелых металлов с помощью органических реагентов, обладающих свойствами биосорбентов, приведены результаты исследования по определению содержания тяжелых металлов.

Описан анализ литературных данных по использованию биомассы водорослей в качестве биосорбента. В диапазоне концентраций 25-200 мг/л сухой биомассы зеленых водорослей *Chlorella vulgaris* проведена экстракция ионов свинца. Приведены данные о том, что водоросли и бактерии обладают свойством адсорбировать тяжелые металлы, такие как свинец и кадмий, соответственно, в $1,7 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^5$ раз больше концентрации этих металлов в окружающей среде.

Во второй главе диссертации под названием "**Использование природных соединений при обнаружении и разделении тяжелых и цветных металлов в качестве биосорбционного реагента**" описываются результаты исследования и их анализ, связанные с применением производных госсипола при анализе некоторых тяжелых и цветных металлов.

Госсипол и его производные окрашены и с ионами тяжелых металлов образуют цветные комплексные соединения, которые при определенных условиях имеют особый цвет. Это свойство госсипола позволяет использовать его в аналитической химии для качественного и количественного определения ионов металлов. В молекуле госсипола есть шесть групп гидроксила, две из которых проявляют сильное кислотное свойство, так как они находятся в орто-состоянии относительно альдегидной группы.

Взаимодействие с металлами осуществляется в основном за счет не обобщенных электронных пар гидроксильных групп 1,1'-углеродных атомах и в 8,8'- альдегидных групп. За счёт этих групп госсипол и его производные образуют госсиполаты - водорастворимые соединения, они не растворяются в жирах и органических растворителях. С целью изучения аналитических характеристик ионов тяжелых металлов был повторно синтезирован ГУК, и были получены его высокоэффективная жидкостная хроматограмма и ИК-спектры (см. рисунки 1 и 2).

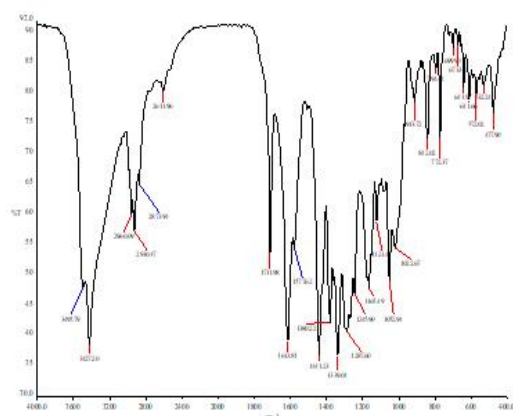


Рис.1. ИК-спектр госсипола уксусной кислоты

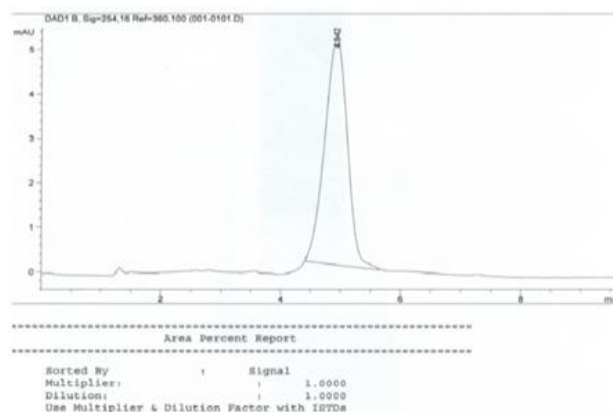


Рис.2. ВЭЖХ госсипола уксусной кислоты

Учитывая наличие ФАГ в составе молекул госсипола и его производных, аналитические характеристики ГУК из производных госсипола в отношении ионов марганца (II), железа (II, III), кобальта, никеля, меди (II) и серебра были изучены сорбционно-спектрофотометрическими методами. При изучении биосорбционных свойств природных соединений была использована ГУК, как ФАВ для образования комплексов с ионами металлов. Первоначально были выбраны оптимальные условия для спектрофотометрического определения ионов металлов с помощью ГУК.

При выборе оптимальных условий для комплексных соединений, образуемых ГУК с ионами марганца (II), железа (II, III), кобальта, никеля, меди (II) и серебра, были выбраны наиболее благоприятные условия для селективности аналитической (фотометрической) реакции и поглощения света (среда раствора, порядок введения реагентов, время перемешивания

раствора аналитической формы). Для этого первоначально определяли наибольшую область поглощения света комплекса реагента с ионами металлов (см. 3-5 рисунки).

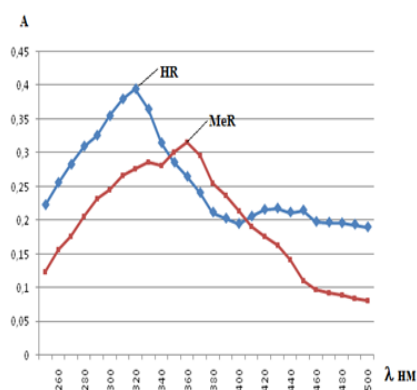


Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплекса ГУК и ГУК-Со(II) от длины волны поглощенного света

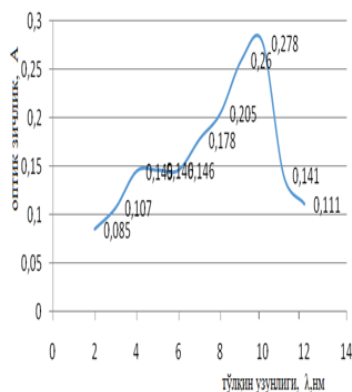


Рис. 4. Зависимость оптической плотности ГУК-Fe (III) комплекса от длины волны поглощенного света

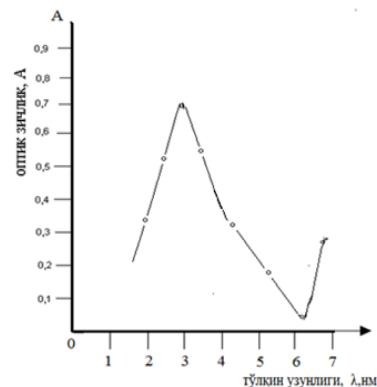


Рис. 5. Зависимость оптической плотности комплекса ГУК-Mn (II) от длины волны поглощённого света

При спектрофотометрических исследованиях использовался свет с определенными длинами волн (приблизительно монохроматический), при котором в растворе полностью формировалась аналитическая форма и определения выполнялись при оптимальных условиях, не отклоняясь или при минимальном отклонении от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Было установлено, что выбранные условия были специфичны для каждого из изученных ионов металлов. Основной причиной этого является природа реагента и ионов металлов (см. Таблицу 1).

Таблица 1

Оптимальные условия для сорбции ионов тяжелых металлов на ГУК
 $l=1\text{см}, n=5$

Тип систе-мы	C_{Me}	pH среды раствора	C_R	$\Delta\lambda_{\text{max}}$, нм	Время сорбции иона металла, с	Конц-я иона сорбированного металла, C_{Me}	Чувствительность по Сенделю мкг/см^2
Co-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,0	0,001 М, 3,0 мл	40	2,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Ni-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	8,5	0,001 М, 2,0 мл	35	3,5	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Fe-R	$6,0 \cdot 10^{-4}$	10,11	0,001 М, 2,0 мл	30	2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Mn-R	$8,0 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,001 М, 3,0 мл	28	2,5	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Cu-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,001 М, 3,0 мл	25	1,0	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Ag-R	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,4	0,001 М, 3,0 мл	40	2,0	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$

Результаты исследования показали, что фотометрические реакции с ионами кобальта, железа (III), марганца (II), серебра показали высокую контрастность. Ионы тяжелых металлов являются наиболее опасными среди экотоксикантов и накапливаются в питьевой воде, почве и растениях.

На основе разработанных сорбционно-спектрофотометрических методов был проведен анализ состава многокомпонентных комплексных модельных соединений с ионами металлов с использованием ГУК.

С целью определения того, какие чужеродные ионы будут мешать определению и разделению с реагентом ГУК тяжелых металлов в реальных объектах, включая воду, сплавы и промышленные сточные воды (см. табл. 2).

Таблица 2

Сорбционно-спектрофотометрическое определение некоторых ионов тяжелых металлов с использованием ГУК из состава сложных модельных соединений (P=0,95; n=5)

т/р	Введено Ме, мкг	Состав смеси, мкг (Со:Ме)	Найдено, Ме, мкг ($\bar{X} \mp \Delta X$)	S	S _r
1.	Co (10,0)	Cu(1:1,5)+NH ₄ (1:1000)+Pb(1:5000)+Fe(1:0,5)	10,01 \mp 0,35	0,01	0,03
2.	Cu (1,0)	Pb(1:1000) + Zn (1:1,5) + Fe (1:2,5) + Cd(1:0,5) + Co (1:1,5)	0,94 \mp 0,09	0,08	0,08
3.	Ag (2,0)	NH ₄ (1:1000) + Cd(1:0,5) + Cu(1:0,1)	2,04 \mp 0,21	0,19	0,10
4.	Mn (1,0)	Co (1:0,5) + Cd(1:1,5) + Fe (1:1,0)	1,04 \mp 0,12	0,11	0,11

Точность и воспроизводимость результатов, полученных с использованием разработанных методов, была подтверждена сравнением проб воды государственного стандарта ДСТ с методом добавления добавок в образцы природных вод (см. таблицу 3).

Таблица 3

Определение ионов тяжелых металлов из проб воды разработанным методом и сравнение по стандартным паспортам

Образец воды	Ион металла	Реагент	Найдено, мг/дм ³ ($x \pm \Delta x$)	s _r	Кол-во металлов по UzDSt 950:2000, мг/дм ³
O`zO`U 0706:2016	Fe	ГУК	0,285 \pm 0,01	0,009	0,29
O`zO`U 414:2009	Cu		0,099 \pm 0,02	0,0669	0,11
ГОСТ 24481-80	Co		0,110 \pm 0,01	0,01	0,13
ГОСТ18963-73	Ni		0,101 \pm 0,01	0,027	0,11
ГОСТ18963-73	Pb		0,080 \pm 0,01	0,006	0,064

В третьей главе диссертации под названием "**Комплексы некоторых ионов тяжелых и цветных металлов с тритерпенами**" были описаны результаты исследования характер взаимодействия производных ГК с ионами тяжелых и цветных металлов и их спектрофотометрических характеристик.

ГК образует водорастворимые соли с некоторыми ионами тяжелых и цветных металлов, основные химические изменения в молекуле обусловлены структурой агликоновой части ГК. Аналогичные свойства ГК позволили изучить биосорбционные свойства его моноаммониевых и монокальциевых солей по отношению к ионам марганца (II), железа (II, III), кобальта, никеля, меди (II) и серебра методами физико-химического анализа.

Это связано с наличием ФАГ и аналитической активной группы (ААГ), в составе которой К образует комплексные соединения, имеющие характерный цвет при определенных условиях с окрашенными ионами тяжелых металлов.

При изучении биосорбционных свойств природных соединений были использованы ГК, МАСГК и МКСГК, которые рассматривались как ФАГ для образования комплексов с ионами металлов. Первоначально были выбраны оптимальные условия для спектрофотометрического определения ионов металлов с помощью реагентов.

Для этого первоначально определяли наибольшую площадь поглощения пучка в комплексе с реагентом ионов металлов (6-, 7-рисунки).

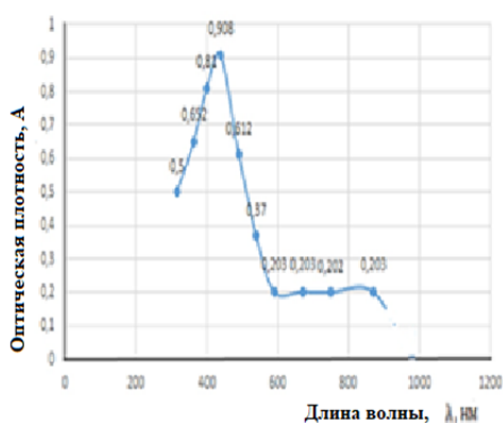


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора комплекса МАСГК:Fe(III) от длины волны поглощённого света, $\lambda_{max}=440$ нм.

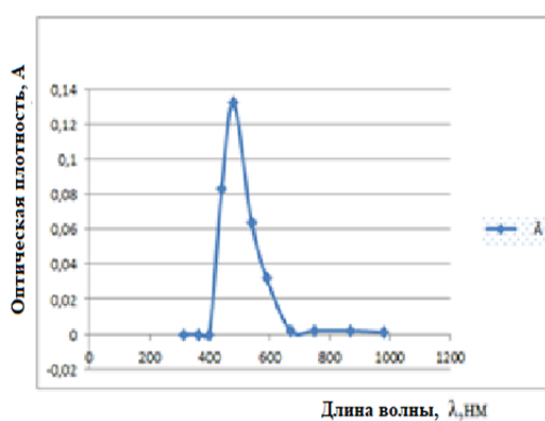


Рис. 7. Зависимость оптической плотности раствора комплекса ГКМАТ-Ni²⁺ от длины волны поглощённого света, $\lambda_{max}=480$ нм

Исходя из оптимальных условий, определенных в ходе исследований, было установлено, что состав, стабильность, точность и чувствительность анализа комплекса МАСГК-Ме, образующегося в растворе, зависят от структуры и количества реагента, рН раствора, порядка и концентрации компонентов. С помощью МАСГК было определено, что, в отличие от других ионов металлов, оптимальный для иона железа (III) рН=5,0.

Установлено, что в определенных с участием универсального буферного раствора оптимальных условиях реагент МАСГК является селективным реагентом для иона Fe^{3+} (см. рис. 8).

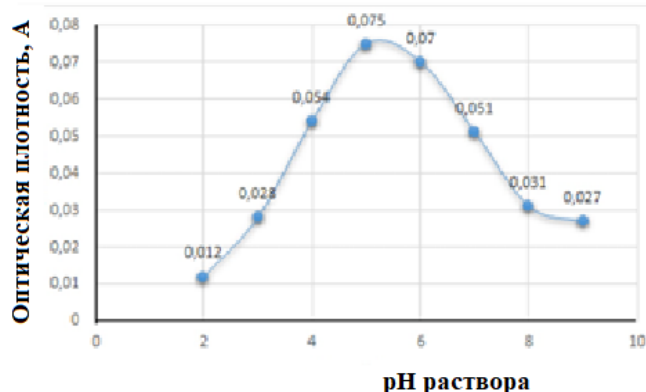


Рис. 8. Зависимость оптической плотности раствора комплекса МАСГК - Fe(III) от pH раствора (pH=5,0)

Для определения возможности применения разработанного метода к природным объектам были подготовлены модельные смеси, правильность и воспроизводимость метода при определении количества ионов железа из его состава проверялась методом "введено-найдено" (см. таблицу 4).

Таблица 4

Сорбционно-фотометрическое определение ионов металлов в модельных растворах с помощью МАСГК (n=5, P=0,95)

Ион металла	Введено ионов металла, мг/л	Найдено ионов металла, \bar{X} мг/л	s	s_r
Fe ³⁺	5,00	4,95	0,1089	0,022
Ni ²⁺	5,00	4,96	0,183	0,018
Co ²⁺	2,0	2,05	0,046	0,022
Cu ²⁺	5,00	5,06	0,0827	0,0164
Ag		5,09	0,083	0,016

Кроме того, при проверке точности и достоверности результатов, полученных спектрофотометрическим методом с использованием современного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (АЭС), было отмечено, что результаты исследования согласуются. Достоверность результатов, полученных с использованием разработанных методов, была исследована индуктивно коррелированными колебаниями АЭС, и при установленных оптимальных условиях соли МАСГК и МКСГК образуют растворимые комплексные соли в щелочных средах с ионами металлов, таких как железо, кобальт, никель.

Исходя из оптимальных условий, выявленных сорбционно-фотометрическим методом, образцы ГСТ были изучены, сравнены и проанализированы с использованием реагентов МАСГК и МКСГК методом добавления добавок в образцы природных объектов, а именно природной воды, питьевой воды, отходов и сточных вод (см. таблицу 5).

Стандартные пробы природных вод-это методы, разработанные специализированным государственным управлением аналитического контроля Республики Узбекистан (ГосСИАК-АНИДИ) и утвержденные

агентством "Узстандарт", разработанная методика применялась к этим стандартам.

Таблица 5

Определение ионов тяжелых металлов из проб воды разработанным методом и сравнение по стандарту

Методы анализа пробы воды по UzDSt	Ион металла	реагент	Найдено, мг/дм ³ ($x \pm \Delta x$)	s _r	Кол-во металлов по UzDSt 950:2000, мг/дм ³
O`zO`U 414:2009	Cu	МАСГК	0,105±0,01	0,027	0,11
O`zO`U 0495:2010	Co		0,120±0,01	0,010	0,13
O`zO`U 0495:2010	Ni		0,100±0,01	0,027	0,11
O`zO`U 0495:2010	Pb	МКСГК	0,288±0,02	0,023	0,30
O`zO`U 0706:2016	Fe		0,197±0,01	0,006	0,2

Полученные результаты показали, что результаты анализа проб вод, исследованных в эксперименте, близки и согласуются с результатами методов контроля (см. таблицу 6).

Таблица 6

Определение ионов металлов в пробах воды с помощью МАСГК (100 см³, P=0,95, n=5)

Ионы металлов	Образцы воды	Введено, мкг	Найдено, мкг	s _r	Найдено методом контроля, мкг
Fe ³⁺	Питьевая вода	-	0,090± 0,01	0,054	0,1
		2,00	2,05±0,10	0,04	
Cu ²⁺		-	0,95 ± 0,01	0,09	1,00
		2,00	2,78 ± 0,02	0,02	
Fe ³⁺	Отходы (производства)	-	3,09 ± 0,09	0,05	2,90
		3,00	5,92 ± 0,07	0,05	
Cu ²⁺		-	2,74± 0,02	0,08	2,60
		2,00	4,62± 0,06	0,08	
Fe ³⁺	Сточная (грунтовых вод)	-	2,66 ± 0,17	0,05	2,30
		3,00	5,71± 0,20	0,11	
Cu ²⁺		-	1,21 ± 0,04	0,02	1,14
		2,00	3,12± 0,21	0,14	
Fe ³⁺	Речная вода (Сырдарья)	-	0,15± 0,02	0,06	0,16
		2,00	2,12±0,01	0,01	
Cu ²⁺		-	1,45 ± 0,02	0,09	1,20
		2,00	3,38 ± 0,02	0,02	
Fe ³⁺	Канал (Дустлик)	-	0,20± 0,02	0,04	0,19
		2,00	2,12±0,01	0,01	
Cu ²⁺		-	2,45 ± 0,02	0,12	2,20
		2,00	4,35 ± 0,02	0,02	

В методах, разработанных с помощью физиологически активных соединений МАСГК (Cu, Co, Ni) и МКСГК (Pb, Fe), для анализа тяжелых металлов природные физиологически активные соединения используются в качестве реагентов и это имеет ряд преимуществ перед существующими

методами из-за высокой селективности действия и воспроизводимости, это обуславливает их практическое значение.

Было отмечено, что предложенные методы анализа природной и питьевой воды, а также промышленных отходов являются метрологически обоснованной, так как сравнены с методами УЗГСТ.

В четвертой главе диссертации под названием "**Использование микроорганизмов и водорослей для обнаружения и разделения металлов**" описываются результаты исследования, основанные на использовании биомассы как микроорганизмов при определении или разделении тяжелых металлов, так и их концентрации в связи с биосорбционными свойствами водорослей и микроорганизмов.

В ходе этих исследований биомасса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и микроводорослей *Spirulina subsalsa* были использованы для определения тяжелых металлов в составе сточных вод АГМК и грунтовой воды и снижения их концентрации.

В ходе исследований присутствие тяжелых металлов в промышленных отходах и грунтовых водах определяли с помощью атомно-адсорбционной хроматографии. Далее экстракты отходов и грунтовых вод некоторое время держали биосорбенты, изготовленные из биомассы *Saccharomyces cerevisiae* и *Spirulina subsalsa*, затем определяли количество тяжелых металлов в этих биомассах.

При изучении структуры мембраны дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, использованной в исследовании, методами ИК - и ^1H ЯМР - спектроскопии было обнаружено, что целлюлоза и D-глюкоза имеют сходную молекулярную структуру и состоят из остатков глюкозы, связанных взаимными α -1,4 - и β 1,6-связями.

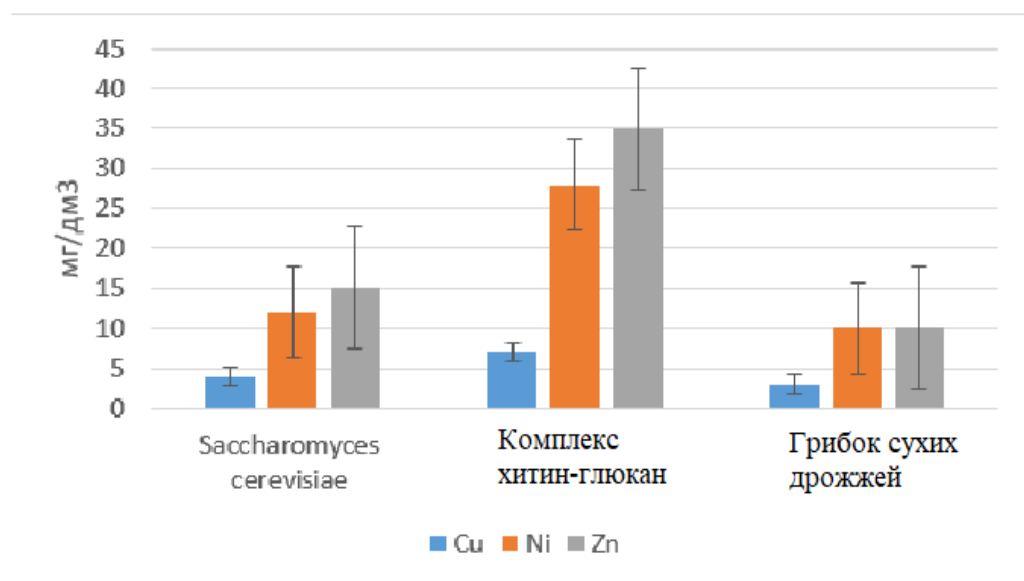


Рис. 9. Количество остаточных ионов металлов в среде после применения биосорбентов, мг/дм³

Сорбционные свойства клеточной мембраны *Saccharomyces cerevisiae* определялись по их комплексам, образованным ионами Cu(II), Zn(II), Ni(II). Через 24 часа количество тяжелых металлов в диапазоне температур 25-30⁰ С уменьшилось по сравнению со средой хитин-глюкана при использовании биомассы *Saccharomyces cerevisiae* (см. рис. 9).

Определено влияние начальной концентрации исследуемых ионов в растворе, рН среды, концентрации биосорбента на ход процесса биосорбционного концентрирования.

Для определения влияния дозы сорбента на эффективность сорбции исследуемых ионов было установлено, что оптимальная концентрация биомассы для биосорбции ионов Cu(II) составляла 1,0 г/л, Zn(II) - 2,9 г/л и Ni(II) ~ 4,3 г/л, Ni⁺² – 2,4 г/л. Основная сорбция этих металлов для исследуемых ионов осуществлялась с помощью различных активных функциональных групп, что можно объяснить тем, что показатель взаимной пропорциональности также может увеличиваться при увеличении концентрации сорбента.

Мембрану дрожжевой клетки *S. cerevisiae* рассчитывали, когда оптимальное значение рН для осуществления биосорбции ионов Zn⁺², Ni⁺² и Si⁺² было равно рН 4,5 – 5,5. Биосорбция ионов металлов протекает в области рН (5,5-6,0), значения максимальной сорбционной емкости этих ионов составляли 177,5 мг/г по сравнению с сухим сорбентом, в котором биосорбция фенола (фенольные полютанты) идет в кислых средах. Это можно объяснить формой адсорбента в растворе. Например, кислотное свойство фенола определяется его диссоциацией:

Для характеристики адсорбции Ni(II), Zn(II) и Cu(II) из водных растворов на стенки клетки дрожжей и определения ее предельных стадий очень важно аналитическое определение тяжелых металлов.

Таблица 7

Термодинамические параметры биосорбции ионов Ni(II), Cd(II) и Cu(II) на стенки клетки *Saccharomyces cerevisia*

Ион металла	T(K)	KD	ln K _D	ΔG ₀ (кЖ/моль)	ΔH ₀ (кЖ/моль)	ΔS ₀ (Ж/моль К)
Ni(II)	301	2,33	0,798	-1,958	18,65	77,8
	314	2,61	0,895	-2,263		
	322	2,72	0,949	-2,502		
Zn(II)	304	1,43	0,301	-0,749	20,51	81,7
	311	1,73	0,488	-1,236		
	317	1,87	0,575	-1,505		
Cu (II)	303	1,17	0,98	-0,244	21,54	79,8
	308	1,45	0,311	-0,799		
	321	1,58	0,398	-1,870		

Термодинамика биосорбции характеризуется следующими параметрами: ΔG^0 – энергия Гиббса, ΔH^0 – энтальпия процесса и ΔS^0 – энтропия процесса. Свободная энергия Гиббса связана с коэффициентом распределения ионов металлов между сорбентом и фазой раствора K_D (см. таблицу 7).

Таблица 8

Сорбционная ёмкость ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) в индивидуальных и мульти-ионных системах на мембраны клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisia*

Ион тяжелого металла	Максимальная сорбционная ёмкость, Q_{\max} .		Общая сорбционная ёмкость ионов металлов би и тройных систем, ммоль/г
	мг/г	ммоль/г	
Система индивидуальных ионов металлов			
Ni ⁺²	121,31	0,533	
Zn ⁺²	29,88	0,298	
Cu ⁺²	23,14	0,398	
Система с двумя ионами металлов			
Ni ⁺² + Zn ⁺²			0,591
Ni ⁺²	99,41	0,501	
Zn ⁺²	7,13	0,8	
Ni ⁺² + Cu ⁺²			0,628
Ni ⁺²	88,77	0,389	
Cu ⁺²	9,67	0,15	
Ni ⁺² + Cu ⁺²			0,422
Zn ⁺²	18,54	0,13	
Cu ⁺²	13,75	0,22	
Система с тремя ионами металлов			
Ni ⁺² + Zn ⁺² + Cu ⁺²			0,603
Ni ⁺²	54,71	0,291	
Zn ⁺²	8,11	0,11	
Cu ⁺²	9,18	0,21	

Результаты найденной энтальпии свидетельствуют о том, что процессы биосорбции обладают эндотермическим свойством. Отрицательное значение свободной энергии показало, что биосорбция ΔG^0 имеет спонтанный характер. Чтобы максимально приблизить биосорбцию ионов тяжелых металлов к реальным условиям, то есть когда в сточных водах было не одно, а много ионов, в многоионных системах была обнаружена сорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Si(II). Методика проведения экспериментов аналогична методике, описанной выше. Многоионные смеси готовили путем смешивания исходных растворов, и концентрация каждого иона тяжелого металла в смеси была равной 1 ммоль/л.

Установлено, что связывание фермента биосорбционной способности клеточной мембраны с равновесными концентрациями ионов тяжелых металлов может характеризоваться классической сорбцией, при которой на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата. Наличие посторонних ионов в растворе приводит к снижению сорбционной емкости по отношению к основному компоненту. Например, присутствие ионов Zn(II) снижает сорбционную емкость на 36% по сравнению с Cu(II) ~ ионами, присутствие ионов меди в бинарной смеси на 40% снижает сорбционную емкость сорбента по сравнению с Zn (II). Присутствие посторонних ионов также приводит к изменению других параметров сорбции, которые заслуживают внимания в процессах биосорбции. Биосорбция ди- и три-ионных систем Ni⁺², Zn⁺² и Cu⁺² происходит при механизме как с одним ионом металла, так и предрасположенности одного и того же иона металла к активной функциональной группе мембраны грибов, его зависимости от концентрации (см. таблицу 8).

При этом ионы Ni(II), демонстрируют наилучшую адсорбционную способность как в индивидуальном, так и в ди- и три-ионных системах. В системе три-ионов также существует конкуренция за места связывания между ионами, что характерно для ионов свинца и частично меди, что указывает на сильную склонность функциональных групп биополимеров стенки клетки дрожжей к этим ионам.

Способность микроводорослей обнаруживать или выделять металлы изучалась в сравнении с биомассой водорослей *Spirulina subsalsa* и биомассы *Saccharomyces cerevisiae*, введением их в среду грунтовой воды и экстракты промышленных отходов. При этом определено, что биомасса водорослей *Spirulina subsalsa* обладает высокой сорбционной активностью по отношению металлам (см. рис. 10).

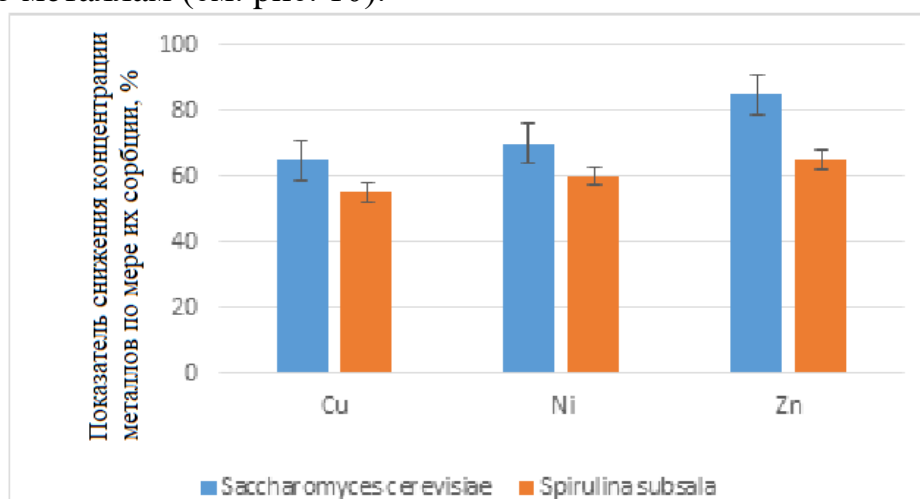


Рис. 10. Показатели остаточных ионов металлов после сорбции из состава сточных вод и грунтовых вод, %

Хотя активность связывания металлов в биомассе водорослей *Spirulina subsalsa* была выше, чем в биомассе *Saccharomyces cerevisiae*, продукты,

используемые в качестве обоих биосорбентов, с высокой эффективностью сорбировали ионы металлов цинка и никеля.

Сделан вывод, высокий показатель ассоциации ионов металлов с активными центрами клеточных мембран микроорганизма, обусловлен во-первых, количеством фенольных соединений, а во вторых - рН среды. При этом высокий показатель рН, то есть кислотность, увеличивает показатель сорбции металлов (см. Таблицу 9).

Таблица 9

Показатели зависимости степени ассоциации на биомассы микроорганизмов ионов тяжелых металлов от рН среды

Био-масса, г/дм ³	рН среды	Биомасса микроводоросли <i>Spirulina subsalsa</i>			Биомасса дрожжей <i>Saccharomyces cerevisiae</i>		
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
5	5,5	48,5±0,5	50,3±0,4	46,8±0,7	49,8±0,6	31,2±0,5	88,3±0,8
	8,5	51,5±0,1	60,1±0,5	49,9±0,4	42,2±0,3	37,3±0,7	79,8±0,7
10	5,5	66,7±1,4	70,1±0,2	67,8±0,3	66,8±0,5	69,1±0,2	90,4±0,4
	8,5	71,8±0,7	81,2±0,8	86,2±0,6	69,5±0,4	67,8±0,3	89,8±0,6

На основании данных, представленных в таблице, можно отметить, что, свойства присоединение металлов физиологически активными функциональными группами микроорганизмов зависит от рН среды. При высоких значениях рН, то есть в кислой среде, концентрация ионов металлов уменьшается с помощью биомассы микроводоросли *Spirulina subsalsa*. При этом свойство биомассы связывать металлы проявляет самый высокий показатель на уровне рН 8,5. Аналогичный показатель наблюдался в связывании ионов металлов меди, цинка и никеля с биомассой *Saccharomyces cerevisiae*. Увеличение биомассы микроорганизмов (с 5 г/дм³ до 10 г/дм³) повысило эффективность сорбции металлов.

В пятой главе диссертации под названием "**Биосорбционные свойства фосфорных соединений при определении и разделении редких и тяжелых металлов**" описаны результаты исследования, связанного с синтезом фосфорных соединений и их биосорбционными свойствами при разделении тяжелых и редких металлов.

Экстракционно-спектрофотометрическим методом определяли ионы золота (III) и серебра с калиевыми солями 0,0-диалкилтиофосфорной кислоты. По отношению с раствором сравнения были выбраны оптимальные условия экстракционно-спектрофотометрической реакции образования комплекса металлов Au(III) и Ag с калиевыми солями 0,0-диалкилтиофосфорной кислоты. Исходный спектр поглощения комплекса Me-R_{reagent}, молярный коэффициент поглощения и чувствительность реакции определялись методом Сенделя.

В процессе экстракции растворы реагента и соли металла для ионов серебра брали в эквивалентных количествах, в то время как для ионов Au (III) раствор реагента брали в 3 раза больше, чем раствор соли металла.

Количество металлов в исследуемых растворах составляло $0,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Металлы экстрагировали из растворов HCl в смеси хлороформа и изобутилового спирта с раствором реагента. Оптическая плотность комплекса $Me-R_{\text{реагент}}$ также зависит от времени экстракции (см. рис. 11).

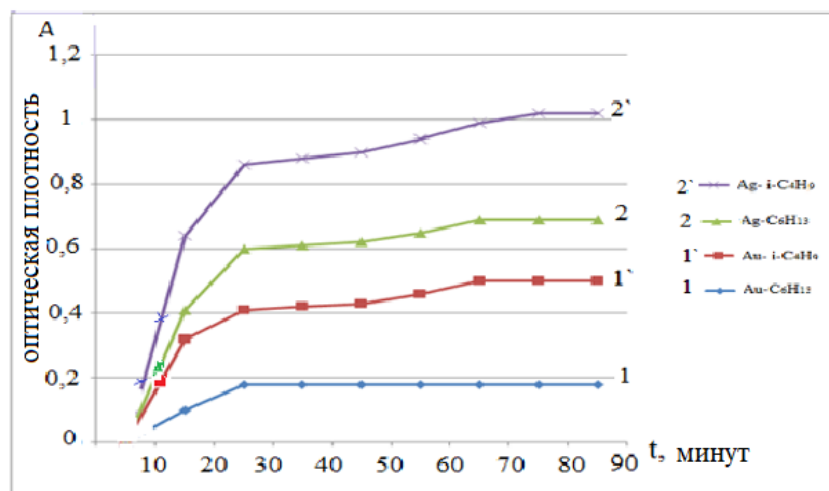


Рис. 11. Зависимость оптической плотности комплекса $Me-R_{\text{реагент}}$ от времени экстракции. $(RO)_2P(O)SK$ $R = i-C_4H_9^-$, $C_6H_{13}^-$.

После разделения фаз на слои количество металла в органической фазе определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом по отношению к раствору сравнения реагента. Реакция комплексобразования ионов золота и серебра ($Me-R$) с солями калия 0,0-диалкилтиофосфорной кислоты при оптимальных условиях изучена методом сравнения молей, при этом обнаружено, что образующиеся в органической фазе комплексы $Au-R$ образуются в соотношении компонентов 1:3 (см. рис. 12), в то время как компоненты комплекса $Ag-R$ соединяются в соотношении 1:1 (см. рис. 13).

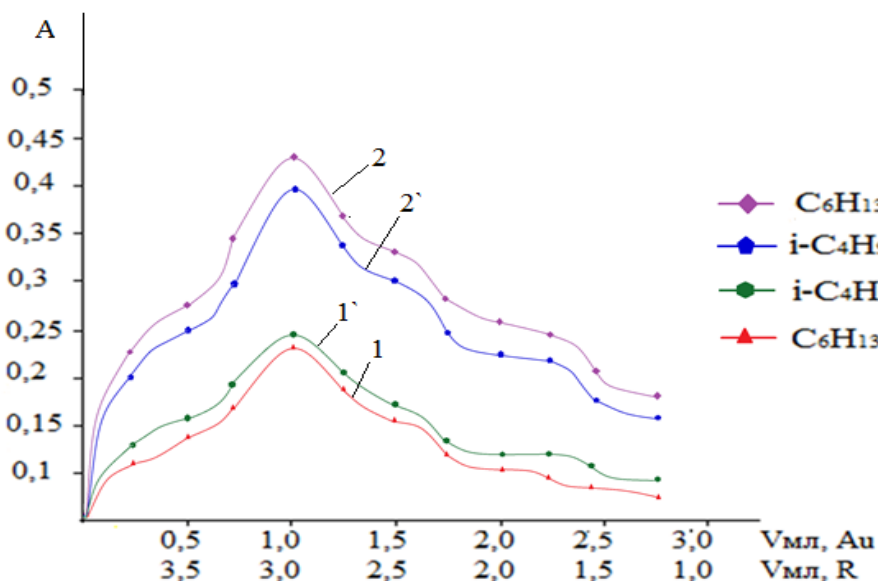


Рис. 12. Определение состава комплекса Au- R_{реагент} методом сравнения мольных отношений: 1, 1' = C_{Au} = C_R = 0,5 · 10⁻⁵; 2, 2' = C_{Au} = C_R = 1 · 10⁻⁵; (RO)₂P(O)SK; R = i-C₄H₉O-, -C₆H₁₃.

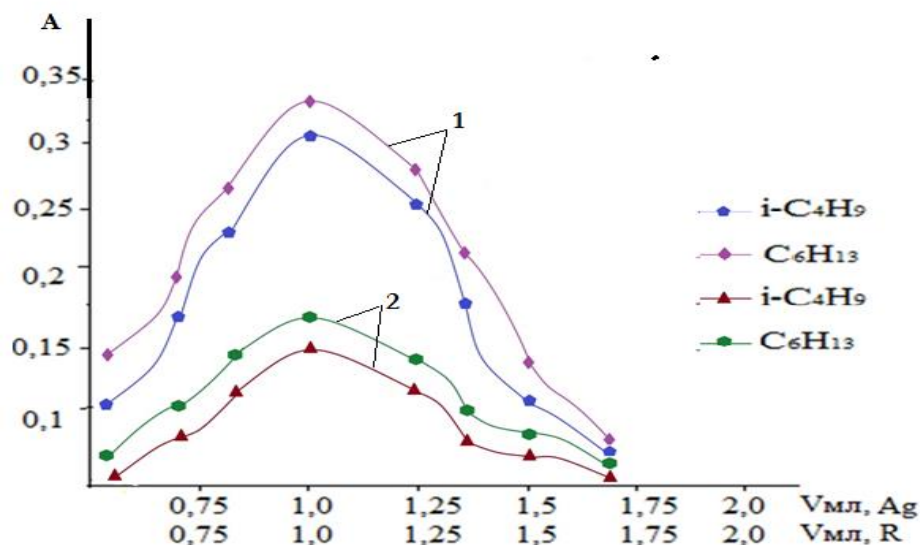


Рис. 13. Определение состава комплекса Ag- R_{реагент} методом сравнения мольных отношений: 1- C_{Ag} = C_R = 1 · 10⁻⁵; 2- C_{Ag} = C_R = 0,5 · 10⁻⁵; (RO)₂P(O)SK; R = i-C₄H₉O-, -C₆H₁₃.

Для подтверждения и проверки правильности метода сравнения соотношения молей был использован метод насыщения. Результаты исследования показали, что в реакции с образованием комплексных соединений Au-R и Ag-R в органической фазе соотношение компонентов, которые подвергаются воздействию, оказались идентичными с методом сравнения соотношения молей.

Используя оптимальные условия, установленные для определения количества ионов золота (III) и серебра, содержащихся в растворе с калиевыми солями о,о-диалкилтиофосфорной кислоты, и для проверки правильности метода, измеряли оптическую плотность комплекса реагентов для 8 различных концентраций раствора ионов металлов, и полученные результаты пересчитывали математико-статистическим методом. Была изучена константа устойчивости комплекса Me-R, и результаты показали, что комплекс показал высокую стабильность.

Определение степени экстракции реакции комплексобразования серебра с калием-О,О-диалкилтиофосфатом

При повторном 2-кратном извлечении золота (III) и серебра о,о-диалкилтиофосфатом калия, степень извлечения металлов при использовании различных реагентов составил: о, о-диизобутилтиофосфатом калия на 98,41%; (-C₆H₁₃) производным реагента

на (- 99,4%); серебро извлекли реагентом (-i-C₄H₉) с выходом 98,72%; а с реагентом (-C₆H₁₃) выход составил 98,83% (см. таблицу 10).

Таблица 10

**Определение степени экстракции (m) реакции комплексобразования
Me-R_{реагент} (RO)₂P(O)SK R = -i-C₄H₉, -C₆H₁₃**

R-	Me	Введено Me		A ₁	A ₂	(A ₁ /A ₂).100,%	m
		мл	мкг				
-i-C ₄ H ₉	Au	0,5	10	0,157	0,161	97,51	98,41
		1,0	20	0,289	0,291	99,31	
	Ag	0,5	10	0,152	0,154	98,70	98,72
		1,0	20	0,315	0,319	98,74	
-C ₆ H ₁₃	Au	0,5	10	0,154	0,155	99,35	99,4
		1,0	20	0,363	0,365	99,45	
	Ag	0,5	10	0,171	0,174	98,27	98,83
		1,0	20	0,330	0,332	99,397	

Используя скорость извлечения (m), определяли коэффициент распределения комплекса Me-R (D) и константу экстракции (K_{ex}) (см. Таблицу 11).

Таблица 11

**Определение коэффициента распределения (D) и константу
экстракции (K_{ex}) реакции комплексобразования Me-R_{реагент}
(RO)₂P(O)SK R = i-C₄H₉, -C₆H₁₃**

R-	Me	Введено Me, мкг	D	K _{ex}
-i-C ₄ H ₉	Au	10	104,26	3,13·10 ⁵
	Ag	10	86,71	4,94·10 ⁵
-C ₆ H ₁₃	Au	10	127,20	3,816·10 ⁵
	Ag	10	113,94	5,69·10 ⁵

ВЫВОДЫ

1. Впервые были показаны методы определения наличия и количества ионов кобальта, никеля, железа (II, III), марганца (II), серебра в остатках природных сред и искусственных водоемов и производственных бассейнов на основе уксуснокислого комплекса госсипола.

2. Доказано, что глицирризиновая кислота образует комплексные соли с металлами на основе своей агликоновой части, а в природной среде и искусственных водоемах, а также в остатках производства она образует водорастворимые соли с ионами металлов марганца, кобальта, никеля, меди.

3. С помощью производных госсипола и глицирризиновой кислоты разработан экологически безопасный метод определения и разделения ионов тяжелых и редких металлов в составе природных вод и производственных предприятий;

4. Доказано, что агликонная часть глицирризиновой кислоты обладает сорбирующим свойством, а ее производные образуют водорастворимые соли с ионами марганца, железа, кобальта, никеля, меди;

5. Определены сорбционные свойства клеточной мембраны микроводоросли *Spirulina subsalsa* и дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, и с помощью их биомассы была доказана высокая сорбирующая активность по отношению ионам металлов цинка, никеля.

6. Биомасса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* увеличивается в зависимости от pH среды (от 5 г/дм³ до 10 г/дм³) и повышает эффективность сорбции этих металлов.

7. Определены показатели эффективности фосфорорганических соединений при извлечении ионов редких металлов. С помощью изобутил- и гексилрадикальных соединений калиевых солей диалкилтиофосфорной кислоты для ионов Ag и Au (III) при двукратном повторении экстракции было достигнуто 98,41 - 99,40% экстракции.

Рекомендации для производства

1. Госсипол уксусная кислота и МАСГК рекомендованы для использования в качестве специфического реагента в оптимальных условиях для определения ионов железа (III) и меди (II) из природных вод и сточных вод производства.

2. Определена высокая сорбционная активность *Spirulina subsalsa* микроводоросли и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* по отношению к ионам цинка и никеля, микроорганизмы рекомендованы в качестве специфических биосорбентов.

3. Фосфорорганические соединения рекомендованы как эффективный реагент для определения редких металлов. При двойной экстракции изобутил- и гексил- радикальными соединениями калиевых солей диалкилтиофосфорной кислоты ионов Ag и Au (III) достигнуто 96,41-99,40% экстракции.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.03 / 05.06.2020.B.91.03 ON THE JUDGMENT
OF SCIENTIFIC DEGREES AT THE GULISTAN STATE UNIVERSITY**

GULISTAN STATE UNIVERSITY

ABDURAKHMANOVA UGILAY KOXXOROVNA

**"BIOSORPTION PROPERTIES OF PHYSIOLOGICALLY
ACTIVE COMPOUNDS IN THE DETECTION AND SEPARATION OF
NOBLE AND HEAVY METALS"**

02.00.10 –Bioorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF SIENCE (DSc) ON BIOLOGICAL SCIENCES**

Gulistan – 2021

This title of dissertation of doctor of science (DSc) has been by Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2021.2.DSc/B139.

The dissertation has been prepared at the Gulistan State University.

The abstract of the dissertation is posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website of the Scientific Council (www.biochem.uz) and on the website of "ZiyoNet" information and educational portal (www.ziynet.uz).

Scientific consultant:

Kushiev Khabibjon Hojiboboebich
doctor of biological sciences, professor

Официальные оппоненты:

Sayitmuratova Oguljan Xudaybergenevna
doctor of biological sciences

Davronov Kahramon Davronovich
doktor biologicheskij nauk, professor

Smanova Zulayxo Asanaliyevna
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization:

Andijan State University

Defense will take place on "16" 07 2021 year 10⁰⁰ at the meeting of the Scientific council DSc.03/05.06.2020.B.91.03 of the Gulistan State University at the following address: 120100, 4th microdistrict, Gulistan city, Syrdarya rejion. Phone.: (67) 225-40-42, fax: (67) 225-42-75, e-mail: guldu@edu.uz.

The dissertation has been registered at the is Information Resource Centre of the Gulistan State University (registered by 4). (Address: 120100, 4th microdistrict, Gulistan city, Syrdarya rejion. Phone.: (67) 225-40-42, fax: (67) 225-42-75, e-mail: guldu@edu.uz).

Abstract of the dissertation is distributed on "3" 07. 2021.
(protocol at the register No 4 dated 03.072021).



Z.Tilyabaev
Deputu Chairman of the scientific council
doctor of biological sciences, professor

Z.U.Abdukulov
Scientific secretary of the scientific council
candidate of biological sciences, docent

N.R.Xoshimova
Chairman of the scientific seminar under
the scientific council doctor of biological
sciences, senior researcher

ABSTRACT OF DSc DISSERTATION

The aim of the study is to Creation of biosorbents from biomass of natural and synthetic physiologically active compounds and microorganisms for identification and concentration of heavy and rare metals.

Object of research Were taken gossypol and its derivatives, a complex of glycyrrhizic acid, microalgae *Spirulina subsalsa* and yeast *Saccharomyces cerevisiae*, phosphorus compounds, as well as industrial waste from the Almalyk Mining And Metallurgical Complex and ground water, which are sources of metal residues.

The subject of the study is the creation of bisorbents, which are important in the identification and separation of heavy and rare metals on the basis of natural (gossypol and glycyrrhic acid) physiologically active compounds and their derivatives, phosphorus compounds, biomass of microorganisms.

The scientific novelty of the research results for the first time, taking into account the presence of functional active groups in the composition of the gossypol molecule, based on sorption-photometric methods, the sorption properties of acetic acid of gossypol in relation to ions of manganese (II), iron (II, III), cobalt, nickel, copper (II) and silver have been proved;

for the first time, the sorption properties of glycyrrhizic acid derivatives with respect to ions of heavy and rare metals were determined by the method of spectrophotometric and atomic emission spectroscopic analysis;

with the help of physiologically active compounds (derivatives of gossypol and glycyrrhizic acid), synthesized on the basis of local raw materials, an environmentally friendly method for the determination and separation of ions of heavy and rare metals in the composition of natural waters and industrial waste was developed;

it has been proven that derivatives of glycyrrhizic acid form water-soluble salts with metal ions of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, and this is due to the structure of its agluconic part;

Specific biosorbents were created from the biomass of the microalgae *Spirulina subsalsa* and the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, and their sorption ability of zinc and nickel metal ions with high activity was proved.

It was found that the biomass of the microalga *Spirulina subsalsa* and the yeast *Saccharomyces cerevisiae* (from 5 g / dm³ to 10 g / dm³) increases the pH depending on the environment and increases the efficiency of metal sorption;

It was found that Au (III) ions in HCl solutions are maximally extracted at high acid concentrations, while Ag ions are extracted at certain acid concentrations, the efficiency of sorption of these metals by organophosphorus compounds reaches 98.41-99.40 %.

Implementation of research results. Based on the results of studies on the study of the biosorption properties of physiologically active compounds in the detection and isolation of rare and heavy metals:

at the Almalyk Mining and Metallurgical Combine, an environmentally friendly method of biosorption and release of heavy metal ions was introduced using biomass of natural physiologically active substances (derivatives of gossypol and glycyrrhizic acid) and microorganisms (microalgae *Spirulina subsalsa* and yeast *Saccharomyces cerevisiae*). (Certificate of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine №AA- 004602, 28.05.2021) As a result, it achieved efficiency in the replenishment and extraction of cobalt, nickel, iron (II, III), manganese (II), silver ions from wastewater and production waste;

an environmentally friendly method of biosorption and separation of heavy metal ions using natural biosorbents (derivatives of gossypol and glycyrrhizic acid, from microorganisms *Spirulina subsalsa* and biomass of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*) was introduced in the activities of the Department of Ecology and Environmental Protection in the practice of detecting and separating heavy metal ions from objects environment, ions of cobalt, nickel, iron (II, III), manganese (II) and silver. (Reference of the State Committee for Environmental Protection of the Republic of Karakalpakstan № 02 / 18-1211, 05/26/2021). As a result, rapid detection and environmentally safe extraction of heavy metal ions from environmental objects such as cobalt, nickel, iron (II, III), manganese (II), silver have been achieved;

natural physiologically active substances (derivatives of gossypol and glycyrrhizic acid) was introduced in the activities of the Uzbek-Chinese joint venture (JV) "PENG-SHENG" achieved effective results when optimizing the monitoring of the content of heavy and toxic metals in industrial products and wastewater treatment of industrial facilities (Reference of the Uzbek-Chinese JV "PENG-SHENG" № 133 04/26/2021). As a result, the optimization of technological processes and the achievement of effective results in the detection and purification of heavy metal ions in industrial wastewater;

Testing the results of investigations. The basic results of the research were discussed at 20, including 6 international and 14 national scientific and practical conferences.

Publication of research results. The main results of the dissertation are presented in 37 scientific works: 1 monograph, 15 articles were published in scientific publications recommended by the Republic of Uzbekistan, including 11 republican and 4 foreign journals.

Volume and structure of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, 5 chapters, findings, conclusions, recommendations for production, a list of literary Easterners. The volume of the dissertation is 130 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть: Part I)

1. Абдурахманова У.К. Нодир, айрим оғир ва рангли металлларнинг анализи усуллари. Монография. –Сирдарё: Сирдарё нашриёти. 2020. -120 б.
2. Абдурахманова У.К. Спектрофотометрик усулда кобальтнинг микроикдорини аниқлаш // Композицион материаллар. – 2015. -№ 3. – Б.38-41. (02.00.00, №4).
3. Абдурахманова У.К. Мисни табиий бирикмалар асосида спектрофотометрик аниқлаш Композицион материаллар. –2017. -№ 2. -Б. 18-21. (02.00.00, №4).
4. Абдурахманова У.К., А.Х.Абдуғаниев, М.Р.Аскарлова Табиий бирикмалар таркибини эмиссион анализ усулида ўрганиш // Композицион материаллар. –2018. -№ 3.-Б. 98-100. (02.00.00, №4).
5. Abdurahmanova U.K., X.T.Saydullaeva, Esonov Z.S 8-Oksixinolinning supramolekulyar komplekslari va ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlari // SamDU Ilmiy Axborotnomasi. – 2020. -№ 4 (121). –Б.83-89. (02.00.00, №9).
6. Абдурахманова У.К., М.Р.Аскарлова Аналитические свойства госсиполуксусной кислоты // Журнал Universum: химия и биология. – 2020. -№12 (78). –С.30-35. (02.00.00, №2).
7. Абдурахманова У.К., Аскарлова М. Р. Темир (III) ионлари тритерпенларга таъсирининг спектрофотометрик тавсифлари // Композицион материаллар. –2020. -№ 3. –Б.214-218. (02.00.00, №4).
8. У.К.Абдурахманова Кушиев Х.Х. Госсипол сирка кислотаси тузилишининг металллар билан комплекс ҳосил қилишдаги аҳамияти // Композицион материаллар. –2020. -№ 4. –Б.223-226. (02.00.00, №4).
9. Абдурахманова У.К., Кушиев Х.Х., Жумабаева И.М. // Применение моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в качестве биосорбационного реагента на ионы железа (III) // Журнал Universum: химия и биология. –2021. -№ 3(81). –С. 37-42. (02.00.00, №2).
10. Абдурахманова У.К., Кушиев Х.Х., Эргашев Ш.Э., Абулов Ф.Ю. Изучение физико-химических свойств супрамолекулярных комплексов производных глицирризиновой кислоты с 8-оксихинолином Журнал Universum: химия и биология. –2021. -№ 3(81). –С. 48-53. (02.00.00, №2).
11. У.К.Абдурахманова Кушиев Х.Х. Глицирризин кислотаси монокалийли тузининг мис (II) ни аниқлашда қўлланилиши //НамДУ илмий ахборотномаси. – 2021. -№ 3. –Б.65-72. (03.00.00, №17).
12. Ugilay Abdurahmanova K., Khabibjon Kushiev H., Jumabaeva Iroda M., Majidov Sardor A., O'tkir Shopo'latov M., Bexruz Tuliyeв A. Adsorption properties of monoammonium salt of glycyrrhizic acid // International Journal

- of Current Microbiology and Applied Sciences. –2021. -№ 4(10). –P.7-14. (03.00.00, №25).
13. Abdurahmanova Ugilay Koxxorovna, Qushiev Habibjon Hojiboboevich, Xudoynazarov Muxriddin Shuxrat ugli, Majidov Sardor Abdujalil ugli // The use of physiologically active substances in the biosorption of iron (III) ion Guliston davlat universiteti axborotnomasi, Tabiiy va qishloq xo'jaligi fanlari seriyasi. -2021. -№1. Б. 30-36 . (03.00.00, №3).
 14. Abduraxmanova U.K., Kushiev X.X. Glitsirrizin kislotasi monoammoniy tuzining nikelni aniqlash hamda ajratib olishdagi biosorbtsion xossasi // Kimyo va kimyo texnologiyasi. -2021. -№3. –В. 63-67. (02.00.00, №3).
 15. С.Ў.Султонов, Абдурахманова У.К., Д.Н.Долимов Кобальтни табиий бирикмалар ёрдамида фотоколориметрик аниқлаш // ГулДУ ахборотномаси. –2015. -№ 2.-Б.25-29. (03.00.00, №3).
 16. Абдурахманова У.К., Нишонов Р.А. Табиий бирикмалар асосида олинган металл комплексларини микдоран ўрганиш // ГулДУ ахборотномаси. – 2017 -№1. –Б.11-15. (03.00.00, №3).

II бўлим (II часть; Part II)

17. Абдурахманова У.К., Бабаев Б.Н., Далимов Д.Н. Кумуш ионларини О,О-диамилтиофосфор кислотасининг калийли тузи билан комплекс ҳосил қилиш реакциясини ўрганиш // ГулДУ ахборотномаси. – 2005. -№1-3. – Б.15-17.
18. Абдурахманова У.К. Олтин (III) ионларини О,О-диамилтиофосфор кислотасининг калийли тузи билан комплекс ҳосил қилиш реакциясини ўрганиш// ГулДУ ахборотномаси. –2006. -№1-2. –Б.3-5.
19. Abdurakhmanova U.K., A.N.Abduganiev Determination of cobalt in natural objects // Znanstvena misel. –2018. -№21. –P.53-56.
20. Абдурахманова У.К. Экстракция золота и серебра О,О-диамилтиофосфатом калия // Материалы международной науч.-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем». –Россия, 2007. -С.158-162 .
21. Абдурахманова У.К., С.У.Султонов, Ф.Исмаилова Экстракционно-фотометрическое определение кобальта с госсиполом // Перспективы развития науки и образования. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. -Россия,2015. -С121-122.
22. Абдурахманова У.К., Применение госсипола в аналитической химии Молодеж и наука: реальность и будущее.//Материалы VIII Международной научно практической конференции. –Россия, 2015. Т 1. –С.32-35.

23. Abdurakhmanova U. Derivative of gossypol as analytic reagent //International porous powder materials simpozium & exnibition.-Turkey, 2015. –P.156-158.
24. Абдурахманова У.К. Норқулов У. Мис (II) ни спектрофотометрик аниқлаш усули // “Таълим тизимида педагог кадрларни тайёрлаш масалалари” Гулистон давлат университетининг 50 йиллигига бағишланган илмий –назарий анжуман материаллари/ -ГулДУ, 2016. – Б.165-168.
25. Абдурахманова У.К. Экстракциянинг металл ионларини концентрлашдаги аҳамияти // Кимёнинг долзарб муаммолари ва уни ўқитиш услубиёти мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. - Гулистон, 2005. –Б.9.
26. Абдурахманова У.К.У.Мирзақулов Экстракциянинг кимёвий анализда қўлланилиши /«Кимёнинг долзарб муаммолари ва уни ўқитиш услубиёти» Республика илмий-амалий анжумани / -ГулДУ, 2005. –Б.22-23.
27. Абдурахманова У.К. Экстракцион-спектрофотометрик усулда олтин (III) нинг микроикдорини аниқлаш// Фан ютуқлари ва қишлоқ хўжалигини ривожлантириш истиқболлари мавзусида республик илмий-амалий анжуман. -Самарқанд, 2005, -Б.93-194.
28. Абдурахманова У.К., Ф.Абулов, Ў.Шопўлатов, Д.Н.Долимов Госсипол ва унинг ҳосилаларининг аналитик реагент сифатида қўлланилиши //Композицион материаллар ва улардан маҳсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари мавзусида республика илмий-техникавий конференция материаллари. –Тошкент,2015. –Б.404-405.
29. Абдурахманова У.К., Шопўлатов Ў., Абулов Ф., Аскарлова М.Р. Табиий бирикмаларнинг анализда қўлланилиши // Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. -Гулистон, 2016. –Б.262-263.
30. Абдурахманова У.К., Шопўлатов Ў., Долимов Д.Н. Темир (III) ионларининг госсиполли комплексларини ўрганиш //Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари. -Гулистон, 2016. –Б.263-265 .
31. Абдурахманова У.К., Норқулов У., Раҳманов С.Қ., Алланиёзова М.К. Глицирризин кислотаси ҳосиласи ёрдамида мис (II) ни спектрофотометрик аниқлаш. //Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. - Гулистон, 2016. –Б.103-104.
32. Абдурахманова У.К., Султонов С.Ў. Кобальт (II) ионини ГСК-3 билан комплекс бирикмаси учун оптимал нур фильтрини танлаш. //Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. -Гулистон, 2016. –Б.142-143.
33. Абдурахманова У.К. Госсипол ҳосилаларининг оғир металллар анализда қўлланилиши// VI Международная научно-практическая конференция

- «Проблемы рационального использования и охрана биологических ресурсов южного приаралья».- Нукус, 2016. –С.86-87.
34. Абдурахманова У.К., Р.Нишонов, С.Хамидов Кумуш метали ионларини миқдоран ўрганиш // Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги V- Республика илмий – амалий анжумани. – Термиз, 2017. - Б.139-140.
35. Алланазарова Д., Хамидов С., Абдурахманова У.К. Кумуш металининг спектрофотометрик анализи // Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари мавзусидаги республика илмий амалий конференцияси.- Ургенч, 2017. –Б.236-237.
36. Абдурахманова У.К., Еттибоева Л.А. Мисни табиий бирикмалар ёрдамида кислотали муҳитдаги тахлили // Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2018. –Б.24-25.
37. Абдурахманова У.К., Эгамбердиев Х.К., Долимов Д.Н. Глициррин кислотаси моноалмашиган ҳосиласининг никел билан фотометрик реакцияси // Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. – Гулистон, 2018. -Б 26-28.
38. Алланазарова Д.М., Мажидов С.А., Абдурахманова У.К., Темир (III) ионларининг госсиполнинг азобирикмаларига таъсири // “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари мавзусидаги профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. – Тошкент, 2020.-Б. 456б.

Диссертация автореферати «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида
таҳрирдан ўтказилди

Бичими 60x84 1/16. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 37.
Баҳоси келишилган нархда.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.