



ნინო ნიკოლაშვილი

მიკროორგანიზმების მეშვეობით ზოგიერთი მეტალის
ბიორემედიაციული პროცესების შესწავლა

გამოყენებითი ბიომეცნიერებების სამაგისტრო პროგრამა

ნაშრომი შესრულებულია გამოყენებითი ბიომეცნიერებების მაგისტრი
ბიოტექნოლოგიებში აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ეთერ ლელაღუტაშვილი, ფიზიკა-მათემატიკურ მეცნიერებათა აკადემიური
დოქტორი, უფროსი მეცნიერ თანამშრომელი, ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის
ინსტიტუტი

ნინო ინასარიძე, ბიოლოგიურ მეცნიერებათა დოქტორი, გამოყენებითი
ბიომეცნიერებების სამაგისტრო პროგრამის ხელმძღვანელი, ივ. ჯავახიშვილის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნაშრომი შესრულებულია ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტში

თბილისი 2017

ანოტაცია

მძიმე მეტალებით ბუნებრივი რესურსების დაბინძურება თანამედროვეობის თანმდევ პრობლემას წარმოადგენს. დაბინძურება იწვევს გარემოს ეკოლოგიური წონასწორობის დარღვევას. მისი შედეგები უარყოფითად აისახება ადამიანის ჯანმრთელობაზე და ზოგადად ბიომრავალფეროვნებაზე. მძიმე მეტალები გახანგრძლივებული ექსპოზიციისა და აკუმულაციის პირობებში ხასიათდებიან სახიფათო ტოქსიკური ეფექტით, არ ექვემდებარებიან ბიოდეგრადაციას, ახასიათებთ მდგრადობა, ბიოაკუმულაციისა და ბიომაგნიფიკაციის უნარი. ამ თვისებების გამო მათგან გარემოს გასუფთავების ეფექტური მეთოდების ძიება და მათი დანერგვა ძალზე მნიშვნელოვანია.

ბიორემედიაცია მეტალებით დაბინძურებული გარემოს აღდგენის ერთ-ერთი წარმატებული მეთოდია, სადაც დაბინძურებული გარემოს გასუფთავების პროცესი ცოცხალი ორგანიზმების საშუალებით მიმდინარეობს. ეს ორგანიზმები პოლუტანტებს შლიან, გარდაქმნიან ნაკლებად ტოქსიკურ, ან არა ტოქსიკურ ფორმებად.

მძიმე მეტალთა მარილები ძირითადად გახსნილია წყალში და მათი გამოყოფა ფიზიკო-ქიმიური მეთოდების (ქიმიური დალექვა, ფილტრაცია, შეზრუნებული ოსმოსი, მემბრანული ტექნოლოგიები) გამოყენებით შეუძლებელია. ალტერნატიული ბიოლოგიური მეთოდი - ბიოსორბცია კი იძლევა მათი გამოყოფის საშუალებას.

მოცემული კვლევის მიზანს წარმოადგენს, კონტროლირებად ლაბორატორიულ პირობებში ლურჯ-მწვანე წყალმცენარის ციანობაქტერია - *Spirulina platensis* ცოცხალი, ინტაქტური უჯრედების, როგორც ბიოსორბენტის კვლევა. კვლევის ფარგლებში შესწავლილი და შეფასებული იქნა სპირულინას კომპონენტების (ქლოროფილი, კაროტინოიდები, ფიკოციანინი) მიერ მეტალთა იონების - Cr(III), Cr(VI) და Zn(II)-ის ბიოსორბციის უნარი, სპირულინას შთანთქმის სპექტრის ცვლილებებზე დაკვირვებით.

ნაჩვენები იქნა, რომ სპირულინას ახასიათებს Cr(III), Cr(VI) და Zn(II)-ის ბიოსორბციის უნარი, სხვადასხვა ეფექტურობით. მეტალთა იონები უკავშირდებიან ციანობაქტერიის კომპონენტებს (ქლოროფილი, კაროტინოიდები, ფიკოციანინი). დაკავშირების შედეგად მათი შთანთქმის ინტენსივობის მაქსიმუმი მცირდება. მონაცემები რაოდენობრივად დახასიათებულია შეკავშირების კონსტანტებით, რომელიც განისაზღვრა 440ნმ, 621ნმ,

6815მ ტალღის სიგრძეებზე, ფრეიდლიხის განტოლების საფუძველზე. მიღებულ შედეგებზე დაყრდნობით შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ აღნიშნული სამი მეტალიდან ყველაზე ეფექტურად ხდება თუთიის იონის ბიოსორბცია, თუთიის შეკავშირების კონსტანტის ლოგარითმი სპირულინასთან უდრის -3.52; Cr(III) და Cr(VI) იონების ბიოსორბციის ეფექტურობა Zn(II)-თან შედარებით დაბალია, Cr(VI)-ის შემთხვევაში შთანთქმის ცვლილების მაქსიმუმი 55.88%-მდე შემცირდა 621 ნმ (ფიკოციანინის შთანთქმის მაქსიმუმი) ტალღის სიგრძეზე, შეკავშირების კონსტანტის ლოგარითმი ტოლია -4.44. რაც შეეხება Cr(III)-ს, შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება შემცირდა 76.77 %-მდე 821 ნმ ტალღის სიგრძეზე, რომელიც შეესაბამება ქლოროფილის შთანთქმის მაქსიმუმს, შეკავშირების კონსტანტის ლოგარითმი უდრის -4.69.

Annotation

The heavy metal pollution of natural resources constitutes the accompanying problem of contemporary life violating ecological balance of environment. These effects have a negative impact on human health and biodiversity. Prolonged exposure to heavy metals and their accumulation may have dangerous toxic effects. The heavy metals are characterized by sustainability, bioaccumulation and biomagnification. Consequently, development and implementation of effective environmental cleaning and decontamination methods are of the great importance.

Bioremediation is one of the successful method for the restoration of contaminated environment using of living organisms, which remove the pollutants, transform them into less toxic/non-toxic forms. Microorganisms are the most effective tools for bioremediation.

The heavy metals salts are commonly diluted in water and their separation by means of common physical and chemical methods (chemical sedimentation, filtration, reverse osmosis, membrane technologies) is impossible. Separation can be done by alternative biological method - biosorption.

The purpose of current research is to study biosorption properties of the Blue-Green algae Cyanobacteria- *Spirulina platensis* intact cells in controlled laboratory conditions. The ability of *Spirulina platensis* components (chlorophyll, carotenoids, phycocyanin) to absorb metal ions - Cr (III), Cr (VI) and Zn (II) has been revealed by the assessment of absorption spectrum changes.

The different effectiveness in biosorption ability of *Spirulina platensis* for Cr (III), Cr (VI) and Zn (II) metal ions have been shown. As a result of association of metal ions with cyanobacteria components (chlorophyll, carotenoids, phycocyanin), the absorption intensity has been decreased. The obtained results have been characterized by the binding constants which were determined on 440 nm, 621 nm, 681 nm wavelength, according to Freundlich equation.

On the basis of obtained results, we can assume that the biosorption of the zinc ion is most effective (with binding constant logarithm -3.52) in comparison to other three metals; The effectiveness of the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) ions is lower than Zn (II) - in case of Cr (VI) the maximum absorption amplitude decreased to 55.88% on 621 nm wavelength (the maximum amount of phycocyanin absorption) with binding constant logarithm -4.44. As for Cr (III) the absorption intensity change decreased to 76.77% on 821 nm wavelength (chlorophyll absorption spectrum) and the binding constant logarithm is -4.69.

სარჩევი

ანოტაცია	2
ANNOTATION.....	3
შესავალი.....	6
I. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	8
I.1. ბიორემედიაცია	8
I.1.1 ბიოსორბციის მექანიზმი	11
I.2. მეტალები, მეტალთა ტოქსიკურობა	13
I.2.1 მძიმე მეტალები	15
I.2.2 ქრომი (Cr(VI) ,Cr(III)).....	20
I.2.3 თუთია (Zn)	21
I.3. მიკროორგანიზმები, როგორც ბიოსორბენტი	23
I.3.1. ციანობაქტერია (ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე)	24
I.3.2. <i>Spirulina platensis</i> (ციანობაქტერია)	26
I.3.3. მაფოტოსინთეზირებელი პიგმენტების დახასიათება	30
II. ექსპერიმენტული ნაწილი	32
II. 1 საკვლევი ობიექტი და მეთოდები	33
II.2 მონაცემთა ანალიზი.....	35
III. შედეგები და მათი განხილვა.....	37
IV. დასკვნა	56
გამოყენებული ლიტერატურა:	57

შესავალი

გარემო, სადაც ვცხოვრობთ, განსაკუთრებით ინდუსტრიული რევოლუციის შემდგომ, მუდმივად განიცდის უარყოფით ანთროპოგენურ ზემოქმედებას. უარყოფითი ზეგავლენა უმეტესწილად გულისხმობს ნიადაგის, მიწისქვეშა და ზედაპირული წყლების, ჰაერის დაბინძურებას სახიფათო, ტოქსიკური ნარჩენებით.

წყლისა და ნიადაგის დაბინძურება წარმოშობს მძიმე ეკოლოგიურ პრობლემებს. აღნიშნული რესურსების სიჯანსაღეზე დამოკიდებული სიცოცხლე დედამიწაზე. სუფთა, ჯანსაღი წყალი და ნიადაგი პირდაპირ კავშირშია ჯანსაღ ცხოვრებასთან.

ნიადაგისა და წყლის რესურსების მრავალ დამბინძურებელ ნაერთთა შორისაა მძიმე მეტალები. უკანასკნელი ათწლეულების განმავლობაში ძლიერ შეიცვალა ეკოლოგიური მდგომარეობა: გაიზარდა მძიმე მეტალებით გარემოს დაბინძურების ხარისხი, რაც დღემდე ჯერ კვლავ რჩება მსოფლიოს ერთ-ერთ უმწვავეს პრობლემად. მეტალთა ჭარბი კონცენტრაციები ცოცხალ ორგანიზმებზე ავლენენ ტოქსიკურ, მუტაგენურ და კანცეროგენულ ეფექტს; უმრავლესი ორგანული დამაბინძურებლებისგან განსხვავებით, მძიმე მეტალები არ ექვემდებარებიან ბიოდეგრადაციას, ამიტომ ბუნებრივი რესურსების, მოცემულ შემთხვევაში წყლისა და ნიადაგის გაწმენდა მძიმე მეტალებისგან ერთ-ერთ პრიორიტეტულ ამოცანას წარმოადგენს.

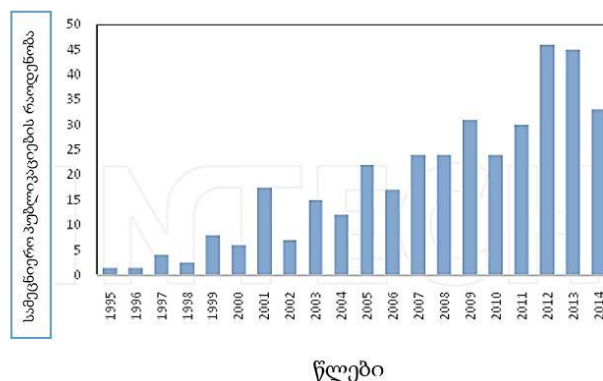
ნარჩენების მართვის ტენდენციები 70-იანი წლებიდან მოყოლებული მათი მდგრადი მართვის პრინციპით შეიცვალა, რაც გულისხმობს ყველა იმ ზომის გატარებას, რომელიც უზრუნველყოფს ნარჩენების საზიანო ზეგავლენის შემცირებას ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოზე. მწვანე ინჟინერია კი გულისხმობს გარემოსადმი ნაკლებად მავნე მიდგომებისა და პრინციპების გამოყენებას, რომელიც თანამდროვე ტექნოლოგიებთან, ფუნდამენტურ მეცნიერებებთან და საინჟინრო პრაქტიკასთან ერთობლიობაში მიმართულია ადგილობრივი და გლობალური გარემოს ხარისხის გაუმჯობესებისაკენ.

თანამდროვე გარემოსდაცვით ტენდენციებს შეესაბამება სწორედ რემედიაციული მიდგომები, ბიორემედიაცია - მიკროორგანიზმების გამოყენებაზე დაფუძნებული ტექნოლოგიები.

მიკროორგანიზმები ყველგან არიან წარმოდგენილი, გასაკუთრებით დომინირებენ მძიმე მეტალებით დაბინძურებულ ნიადაგში, სადაც ისინი მეტალებს გარდაქმნიან არა ტოქსიკურ ფორმაში [31].

მეტალთა რემედიაციის ეფექტური, შედარებით დაბალი ღირებულებისა და მაღალი ეფექტურობის მქონე მეთოდია ბიოსორბცია - მეტალებსა და ბიომასას შორის ურთიერთქმედების პროცესი, სადაც სორბენტი ბიოლოგიური წარმოშობისაა.

ბაქტერიული ბიომასის მიერ მძიმე მეტალთა იონებით დაბინძურებული ნარჩენი წყლების გასუფთავება ინტენსიურად შეისწავლებოდა და დღესაც შეისწავლება (Hassan et al. 2009 ; Kao W-C et al. 2008; Tuzen et al. 2008 ; Akhtar et al. 2007; Kadukova and Vircikova, 2005; Chaisuksant, 2003; Leung et al. 2001; Veglio et al. 1997; Akhtar and Mohan, 1995; Fourest et al. 1994; Volesky, 2003, 1994, 1990). მიკროორგანიზმების, როგორც პერსპექტიული ბიოსორბენტების, მიმართ ინტერესს ცხადყოფს **დიაგრამა 1.**, სადაც მოცემულია 1995 -2014 წლებში ბიორემედიაციაში გამოყენებული მიკროორგანიზმების შესახებ გამოქვეყნებული სამეცნიერო პუბლიკაციების ზრდის დინამიკა.



დიაგრამა 1. სამეცნიერო პუბლიკაციები ბიორემედიაციაში გამოყენებული მიკროორგანიზმების შესახებ [27]

ციანობაქტერია - *Spirulina platensis* ცნობილია, როგორც ხელმისაწვდომი, კულტივირების დაბალი ხარჯის მქონე მიკროორგანიზმი, როგორც ცოცხალი, ასევე მკვდარი ბიომასის გამოყენების შესაძლებლობით.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ *Spirulina platensis* - ის გააჩნია ბიოსორბციის უნარი სპირულინას უჯრედების ექსპონენციალური ზრდის ფაზაში, განსხვავებულ გარემო

პირობებში (მაგ. ლიტერატურიდან [16] ცნობილია Cr (VI)-*Spirulina platenis*- ის შეკავშირების კონსტანტის ლოგარითმი ტოლია -3.59, pH 5.5) მეტალთა იონების სხვადასხვა კონცენტრაციით თანაობისას. ჩვენი კვლევა მიმდინარეობდა სპირულინას ცოცხალ, ინტაქტურ უჯრედებზე (pH=9.6). აღნიშნული კვლევა წარმოადგენს სიახლეს.

კვლევის მიზანია ციანობაქტერია - *Spirulina platensis*, როგორც პერსპექტიული ბიოსორბენტის კვლევა, მეტალთა იონების - Cr(III), Cr(VI) და Zn(II) ბიოსორბციის უნარის შესწავლა და შეფასება.

აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დაისახა შემდეგი ამოცანები:

- Zn(II), Cr(III) და Cr(VI)- ის განსხვავებულ კონცენტრაციებზე, სპირულინას კომპონენტთა შთანთქმის ინტენსივობების ცვლილებებზე დაკვირვება (440ნმ, 621ნმ, 681ნმ ტალღის სიგრძეებზე);
- ბიოსორბციის უნარის შესწავლა უი-ხილული სპექტროსკოპიის, აგრეთვე დიალიზისა და ატომურ ადსორბციული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით;
- სპირულინას კომპონენტების მიერ (ქლოროფილი, კაროტინოიდები, ფიკოციანინი) მეტალების შეკავშირების კონსტანტების გამოთვლა 440ნმ, 621ნმ და 682 ნმ ტალღის სიგრძეებზე ფრეიდლიხის განტოლებაზე დაყრდნობით.

I. ლიტერატურის მიმოხილვა

I.1. ბიორემედიაცია

ბიორემედიაციის პროცესი საჭიროებს სამ აუცილებელ კომპონენტს, რაც ქმნის ბიორემედიაციის სამკუთხედს: მიკროორგანიზმები, საკვები და ნუტრიენტები. მიკროორგანიზმები წარმოდგენილი არიან ყველგან, ისინი საკვებს ითვისებენ ნიადაგიდან და წლიდან. მიკროორგანიზმებისათვის დამაბინძურებელი აგენტი დამატებით საკვებს წარმოადგენს, მაგ. ნახშირბადის წყაროს, რომელიც ზრდისთვის ესაჭიროება და ასევე ენერჯის წყაროს, რომელიც მიიღება ქიმიური ბმების გაწყვეტისა და ელექტონთა გადაცემის ხარჯზე (ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები). კონტამინანტი, რომელიც კარგავს ელექტრონს იჟანგება და ელექტრონის აქცეპტორი კი აღდგება.

მიკროორგანიზმები ელექტრონის აქცეპტორად ძირითადად იყენებს ჟანგბადს. ბიორემდიაცია მიმდინარეობს, როგორც აერობულ ისე ანაერობულ პირობებში[30].

ნიადაგისა და წყლის გასუფთავების მეთოდები, ჩვეულებრივ მოიცავს დაბინძურებული ადგილიდან დამაბინძურებელი ნივთიერებების მოცილებას, რასაც უწოდებენ *ex situ* ბიორემდიაციას, ან დაბინძურებული საიტის ადგილზე გასუფთავებას, დამაბინძურებელი ნაერთების მოცილების გარეშე, რასაც *in situ* ბიორემდიაცია ეწოდება. ამ უკანასკნელს ანიჭებენ უპირატესობას ნაწილობრივ იმიტომ, რომ ნაკლებად ძვირადღირებულია, ვიდრე *ex situ* მიდგომები. არ არის საჭირო ნიადაგის გადატანა, ან წყლის ამოტუმბვა, ამიტომ ერთდროულად შეიძლება დიდ ფართობზე რემდიაციის ჩატარება. *In situ* მიდგომები ემყარება დაბინძურებულ ნიადაგსა და წყალში არსებული მიკროორგანიზმების სტიმულირებას [39]. დაბინძურებულ გარემოში *in situ* ბიორემდიაციული მიდგომებია: ავტოქტონური მიკროორგანიზმების მიერ ბუნებრივი რემდიაცია, ბიოაუმენტაცია - მიკრობთა გამიზნული შეყვანა გარემოში, ეფექტის ინტენსივობის გაზრდის მიზნით და ბიო სტიმულაცია, სადაც იგულისხმება მიკრობული პოპულაციების სტიმულირება საკვები არაორგანული ნივთიერებების, ჟანგბადისა და სხვათა დამატებით.

ტოქსიკური მეტალებით დაბინძურებული ნიადაგის გადამუშავების მეთოდებს მიეკუთვნება 1) ნიადაგის დამუშავება: ექსკავაცია, ტრანსპორტირება და ნებადართულ სახიფათო ნარჩენებისათვის განკუთვნილ ადგილზე განთავსება. 2) ფიქსაცია: ნიადაგის ქიმიური გადამუშავება, მეტალების იმობილიზაციით, ძირითადად ნიადაგის ზედაპირზე და 3) გამოტუტვა: მჟავა ხსნარების გამოყენება ადგილზე, მეტალების დესორბციის მიზნით. ხოლო მძიმე მეტალებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდის მეთოდებია 1) პრეციპიტაცია, ან ფლოკულაცია, რომელსაც მოჰყვება სედიმენტაცია 2) იონთა ცვლა 3) შებრუნებული ოსმოსი 4) მიკროფილტრაცია 5) ელექტროდიალიზი 6) ევაპორაცია. აღნიშნული მეთოდები არაეფექტური და ძვირია, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც მძიმე მეტალთა კონცენტრაცია ძალიან მაღალია, ამიტომ მნიშვნელოვანია დაბინძურებული გარემოს აღდგენის პერსპექტიული და შედარებით იაფი მეთოდების გამოყენება, როგორცაა ბიორემდიაცია.

ბიორემედიაცია მოიცავს ბიოსორბცის პროცესს, რომელიც შეგვიძლია განვმარტოთ, როგორც ბიოლოგიური მასალის უნარი მოახდინოს მძიმე მეტალების აკუმულაცია მეტაბოლიზმზე დამოკიდებული პროცესის მეშვეობით, ან ფიზიკო-ქიმიური გზით.

მექანიზმი, რომლის საშუალებითაც ხდება მეტალთა იონების დაკავშირება უჯრედის ზედაპირზე, მოიცავს ელექტროსტატიკურ ურთიერთკავშირებს, ვანდერვაალსის ძალებს, კოვალენტურ კავშირებს, ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებს და გარე უჯრედულ პრეციპიტაციას, ან ჩამოთვლილ პროცესთა კომბინაციას. ბაქტერიული უჯრედის კედელზე უარყოფითად დამუხტული ჯგუფები (კარბოქსილი, ჰიდროქსილი, ფოსფორილი) იკავშირებენ მეტალთა კათიონებს.

მეტალთა ბიოსორბცის უნარის მქონე კარგად ცნობილი მიკროორგანიზმები მოყვანილია ცხრილი 1. ში, სადაც მოცემულია Cr და Zn ათვისების უნარის მქონე მიკროორგანიზმები.

ცხრილი 1. მეტალთა ათვისება ბაქტერიული ბიომასის მიერ [32]

მეტალი	ბიომასის ტიპი	მეტალთა ათვისება მგ/გ
Cr	<i>Bacillus coagulans</i>	39.9
	<i>Bacillus megatarium</i>	30.7
	<i>Bacillus thuringiensis</i>	83.3
	<i>Bacillus licheniformis</i>	69.4
	<i>Zooglia ramigera</i>	2
	<i>Streptomyces nouresei</i>	1.8
	<i>Aeromonas caviae</i>	284.4
	<i>Pseudomonas sp.</i>	95.0
	<i>Staphylococcus xylosus</i>	143.0
	<i>Manganese oxidising bacteria</i>	50
Zn	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	43.29
	<i>Thiobacillus ferroxidans</i>	172.4
	<i>Pseudomonas putida</i>	17.7
	<i>Streptomyces rimosus</i>	80.0
	<i>Streptoverticillium cinnamoneum</i>	21.3
	<i>Bacillus firmus</i>	418
	<i>Arthrobacter nicotianae</i>	75.9
	<i>Bacillus licheniformis</i>	66.1

1.1.1 ბიოსორბციის მექანიზმი

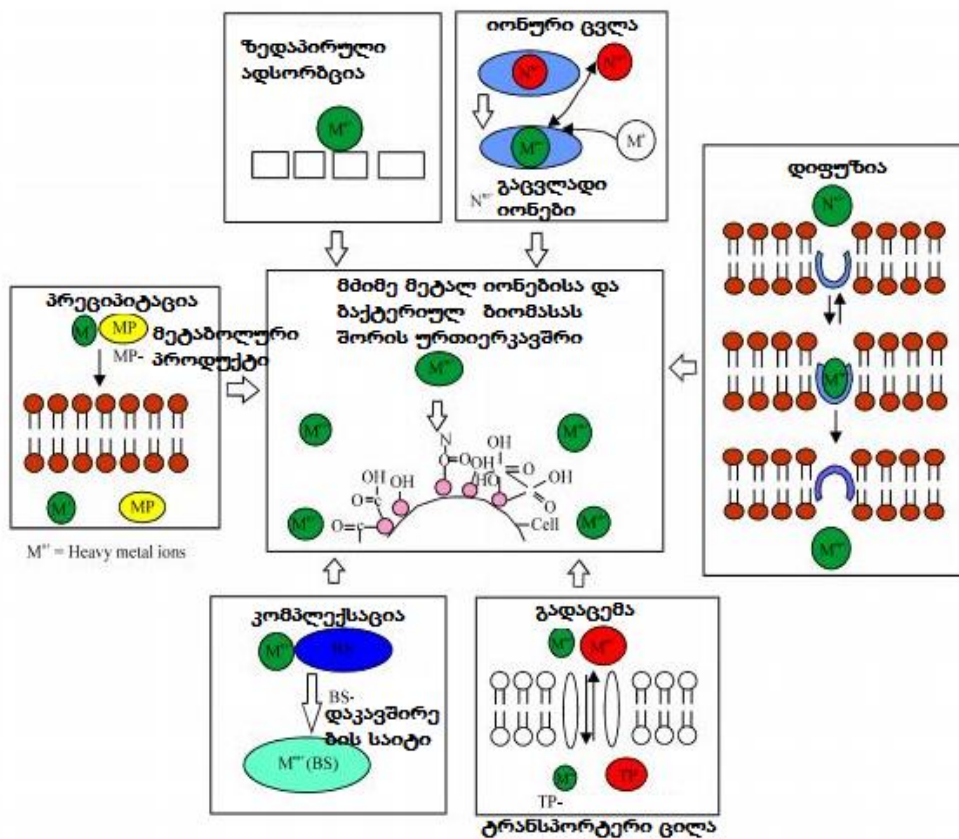
ბიოსორბცია შეიძლება იყოს მეტაბოლიზმზე დამოკიდებული და/ან მისგან დამოუკიდებელი, ხოლო სორბენტის ლოკალიზაციის მიხედვით გამოყოფენ: გარე უჯრედულ აკუმულაციას-პრეციპიტაციას, უჯრედის ზედაპირზე სორბციას-ადსორბციას და შიდა უჯრედულ აკუმულაციას-აბსორბციას.

ადსორბცია გულისხმობს უჯრედის ზედაპირზე არსებული ფუნქციური ჯგუფების პასიურ დაკავშირებას მეტალთა იონებთან [35].

სორბენტსა და ადსორბენტს შორის კავშირის მექანიზმის დადგენა რთულია და შესაძლებელია ხდებოდეს სხვადასხვა პროცესების კომბინაციის ხარჯზე, როგორცაა იონთა ცვლა, კომპლექსაცია, კოორდინაციული ბმების წარმოქმნა, ადსორბცია, ელექტორსტატიკური ურთიერთქმედება, ხელაცია და მიკროპრეციპიტაცია[5].

ბიოსორბცია მოიცავს ორ საფეხურს: პასიურ და აქტიურ სორბციას. პირველი საფეხური-მეტალთა უჯრედის კედლის ზედაპირზე ადსორბცია. მეორე საფეხური: მეტალთა იონების შეღწევა უჯრედის მემბრანაში- შიდა უჯრედული დაკავშირება.

სურათი 1.-ზე მოცემულია ბიოსორბციის გზები. მეტალები უჯრედის შიგნით შესაძლებელია მოხდეს დიფუზიის გზით, ასევე დაკავშირება ხდება იონთა ცვლით, ზედაპირული ადსორბციის გზით, პრეციპიტაციით, კომპლექსების წარმოქმნით.

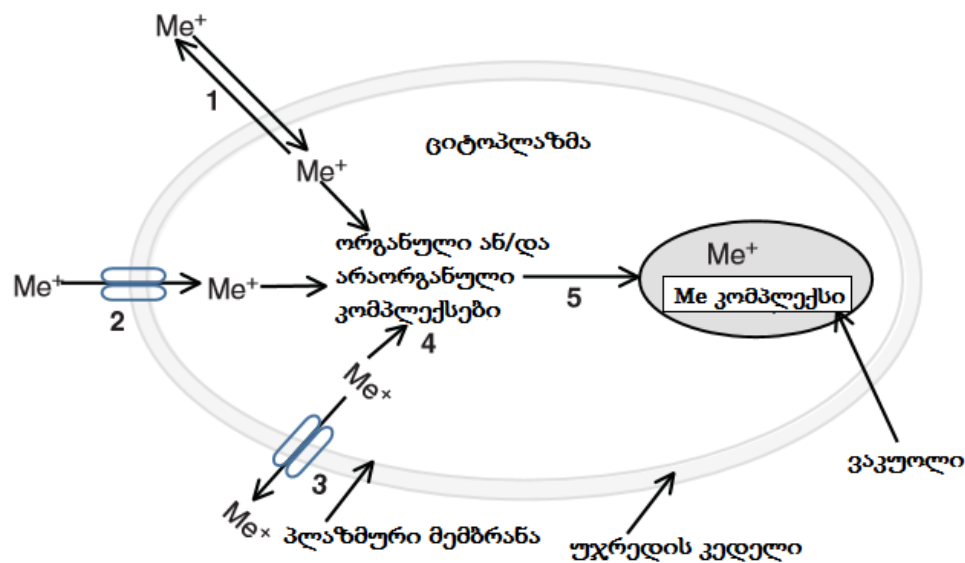


სურათი 1. მძიმე მეტალების ბიოსორბციის პროცესი [7]

ბიოსორბციის ძირითადი მექანიზმები :

- ა. მეტალთა კათიონები შეიძლება დაუკავშირდეს უჯრედის ზედაპირს (ბიოსორბცია),/ დაგროვდეს უჯრედის კედლის შიგნით (ბიოაკუმულაცია) და ასევე დაგროვდნენ უჯრედის შიგნით მიკროპრეციპიტაციის გზით;
- ბ. მეტალთა იონები შესაძლებელია აქტიური ტრანსლოკაციით უჯრედის შიგნით დაუკავშირდეს მეტალის დამაკავშირებელ ცილას ;
- გ. მეტალთა პრეციპიტაცია, როდესაც მძიმე მეტალები ურთიერთქმედებენ გარე უჯრედულ ანიონებთან (სულფატი, ან ფოსფატი);
- დ. ფერმენტთა მეშვეობით ბიოტრანსფორმაცია - აორთქლება;

ბიოსორბციის მექანიზმი პროცესთა კომპლექსია, რომელიც ასახულია სურათი 1. და 2.-ებზე; მეტალთა იონების აბსორბციის მექანიზმი ასახულია სურათი 2.-ზე, რომლის მიხედვით მეტალები უჯრედის შიგნით ხვდებიან დიფუზიის გზით, ასევე აქტიური ტრანსპორტით, რის შედეგადაც ციტოპლაზმაში ფორმირდება თავისუფალ მეტალ იონთა კომპლექსები სხვა და სხვა ორგანულ, თუ არაორგანულ კომპონენტებთან, რომელიც საბოლოო ჯამში შენახვის მიზნით გადაიტანება უჯრედის ვაკუოლში თავისუფალი ან კომპლექსების სახით.



1 - დიფუზია 2- აქტიური შეთვისება იუნური ტრანსპორტერით 3- მეტალთა თავისუფალი იონების აქტიური გადინება 4- თავისუფალი მეტალ იონების კომპლექსთა ფორმირება სხვა და სხვა ორგანული და არაორგანული კომპონენტებისგან ციტოპლაზმაში 5- ვაკუოლში გადატანა და შენახვა თავისუფალი მეტალ იონის ან კომპლექსების სახით

სურათი 2. მეტალთა იონების ათვისებისა და დეტოქსიკაციის პროცესი (აბსორბცია) უჯრედის შიგნით[14]

1.2. მეტალები, მეტალთა ტოქსიკურობა

მეტალები მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ცოცხალი ორგანიზმებისათვის დამახასიათებელი სასიცოცხლო პროცესების მიმდინარეობაში. ჩართულნი არიან ფიზიოლოგიურ, ბიოქიმიურ და მეტაბოლურ პროცესში, ასრულებენ კო-ფაქტორების ფუნქციას ზოგიერთი ფერმენტისათვის. ასევე წარმოადგენენ მიკრონუტრიენტებს,

ოსმოსური წნევის რეგულატორებს, მოლეკულათა სტაბილიზატორებს. მათი ტოქსიკური ეფექტი კი გამოწვეულია ფიზიოლოგიური დოზის გადაჭარბებით.

მეტალები შეგვიძლია გავაერთიანოთ სამ ჯგუფში, მათ ბიოლოგიური ფუნქციებსა და მოქმედების მიხედვით:

1. ბიო ელემენტები, ორგანიზმისათვის აუცილებელი, შეუცვლელი ელემენტები (Na, K, Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, W) ;
2. ტოქსიკური მეტალები (Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Ti, Pb, Al; Ge, As, Sb, Se);
3. არა ბიოგენური, არა ტოქსიკური მეტალები, რომელთა ბიოლოგიური ფუნქცია არაა ცნობილია (Rb, Cs, Sr, T) [2].

70 კგ წონის ადამიანი შიცავს **5 გ Fe, 2 გ Zn, 100 მგ Cu, 12–20 მგ Mn, 5 მგ Mo, 2 მგ Cr და Co.** ადამიანისათვის აუცილებელი ელემენტების რაოდენობა დღეს დღეობით სულ 21-ის ტოლია, აქედან 11 მეტალი და 10 არამეტალი (სურათი 3.)

1												18						
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*																

სურათი 3. პერიოდული სისტემის ელემენტები, რომლებიც მოიცავს ბიოგენურ ელემენტებს, ისინი ნაჩვენებია შავი ფერით (ქრომის გამოკლებით); ის აუცილებელი ელემენტები, რომლებიც შეზღუდულია სახეობების მიხედვით მოცემულია ნაცრისფრად. არ არის მოყვანილი ლანთანოიდებისა და აქტინოიდებს ჯგუფი (მითითებულია ვარსკვლავით) [40].

1.2.1 მძიმე მეტალები

ტერმინი მძიმე მეტალები აერთიანებს მეტალთა ჯგუფს, რომელთა სიმკვრივე მეტია 5 გ/სმ³-ზე. მძიმე მეტალებს მიეკუთვნება ფართოდ გავრცელებული პოლუტანტები. მათი გამოყენება ხდება უამრავ წარმოებაში, საიდანაც ისინი პირდაპირ ხვდებიან გარემოში. ზოგიერთი მძიმე მეტალი აუცილებელ ბიოგენურ ელემენტს წარმოადგენს, დაბალი კონცენტრაციით მოითხოვება ორგანიზმის მიერ, ფიზიოლოგიურ კონცენტრაციაზე მაღალი დოზით კი იწვევს შესაძლო ტოქსიკურ ეფექტს, როგორც ადამიანებში, ისე ცხოველებსა და მიკროორგანიზმებში [22].

მენდელეევის პერიოდული სისტემის 90 ელემენტიდან 53 ელემენტი მძიმე მეტალებს ეკუთვნის:

- V -დან As- მდე : V ,Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, **Zn**, Ga, Ge, As (Sc დაTi გამოკლებით),
- Zr- დან Sb-მდე : Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb (Y გამოკლებით) La - Po და ლანთანოიდები და აქტინოიდები.

მეტალთა ტოქსიკურობა არის მეტალების უნარი, გამოიწვიონ ორგანიზმისთვის არასასურველი შედეგი, ეს კი დამოკიდებულია მძიმე მეტალის ბიოათვისებადობასა და დოზაზე.

ტოქსიკურობა გამოიხატება ფერმენტთა სტრუქტურისა და ფუნქციების მოშლაში, თიოლურ და ცილოვან ჯგუფებთან დაკავშირებით, ან ფერმენტთა კო-ფაქტორების შეცვლის გზით [9]. მეტალთა კათიონებს შეუძლიათ დაუკავშირდნენ ამინო მჟავებში არსებულ SH ჯგუფებს, რაც იწვევს ფერმენტთა ინჰიბირებას. მეტალთა კათიონები ზომით ძალიან ჰგავს ერთმანეთს, რის გამოც იოლად ხვდებიან უჯრედში, ადვილად ენაცვლებიან ბიომოლეკულების მეტალთა იონებს მაგ. $Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ -ის, ან Ca^{2+} -ის ნაცვლად; Ni^{2+} და $Co^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ -ის ნაცვლად, $Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ -ის ნაცვლად და ამგვარად იწვევენ ფიზიოლოგიური კათიონების ფუნქციების ინჰიბირებას. **ცხრილი 2.-** ში მოყვანილია ზოგიერთი მძიმე მეტალის ტოქსიკური ეფექტი და ბუნებაში მოხვედრის წყაროები.

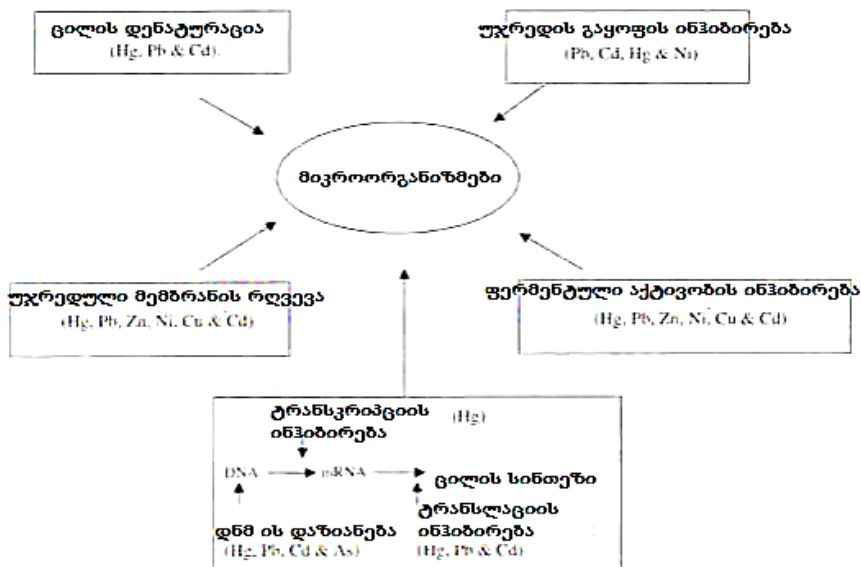
ცხრილი 2. ზოგიერთი მძიმე მეტალის წყარო და ტოქსიკური ეფექტი [24]

მეტალი	წყარო	ზემოქმედება ადამიანზე	ზემოქმედება მცენარეებზე	ზემოქმედება მიკრო ორგანიზმებზე
ქრომი (Cr)	გალვანიზაცია, საღებავების წარმოება, ფოლადის ფაბრიკაცია, ტექსტილის წარმოება	ბრონქოპნევმონია, ქრონიკული ბრონქიტი, დიარეა, თავის ტკივილი, კანის გაღიზიანება, სასუნთქი გზების ქავილი, ღვიძლის დაავადებები, ფილტვის კიბო, გულისრევა, თირკმლის უკმარისობა, რეპროდუქციული ტოქსიურობა	ქლოროზი, შეფერხებული ზრდა, ოქსიდაციური სტრესი	ლაგ ფაზის გაგრძელება, ზრდის ინჰიბირება, ჟანგბადის ათვისების ინჰიბირება
სპილენძი (Cu)	სპილენძის გაპრიალება, სამთო მოპოვება, საღებავები, ბეჭდვითი ოპერაციები	მუცლის ტკივილი, ანემია, დიარეა, თავის ტკივილი, ღვიძლის და თირკმლის დაზიანება, მეტაბოლური დარღვევები, გულისრევა	ქლოროზი, ოქსიდაციური სტრესი, ზრდის ჩამორჩენა	უჯრედული ფუნქციების განადგურება ფერმენტთა ფუნქციის ინჰიბირება
თუთია (Zn)	თითბურის წარმოება, სამთო მოპოვება,	ატაქსია, დეპრესია, ნაწლავის გაღიზიანება, ჰემატურია,	გავლება ფოტოსინთეზზე, ზრდის ინჰიბირება, ქლოროფილის	ბიომასის შემცირება, ზრდის ინჰიბირება

	ნავთობის რაფინირება	სიყვითლე, თირკმლის და ღვიძლის უკმარისობა, ლეთარგია, მაკულარული დეგენერაცია, პროსტატის კიბო, კრუნჩხვები	შემცველობს შემცირება		
		ატაქსია, ყურადღების ელემენტები, ნახშირის წვა, გეოქიმიური აქტიურობა, სამთო მოპოვება, საღებავების წარმოება, ქალაქის წარმოება, ვულკანის ამოფრქვევა, ქანების გამოფიტვა	სიბრმავე, სიყრუე, ნაყოფიერების პროცენტული შემცირება, დემენცია, თავბრუსხვევა, ნაწლავის გალიზიანება, მეხსიერების დაკარგვა, ფილტვების შეშუპება, დაქვეითებული იმუნიტეტი, სკლეროზი	გავლენას ახდენს ანტიოქსიდანტურ სისტემაზე, ფოტოსინთეზზე, გენოტოქსიკური ეფექტი, ზღუდავს მცენარეთა ზრდას, ოქსიდაციური სტრესი	პოპულაციის ზომის შემცირება, ცილების დენატურაცია, ფერმენტთა ფუნქციის ინჰიბირება
ვერცხლის- წყალი(Hg)					
	ნახშირის წვა, ელემენტების წარმოება, სამთო მოპოვება,	ანორექსია, ქრონიკული ნეფროპათია, ნეირონების დაზიანება, მაღალი	გავლენას ახდენს ფოტოსინთეზსა და ზრდაზე, იწვევს ქლოროზს, ფერმენტთა	ამინომჟავებისა და ცილების დენატურაცია, ფერმენტთა აქტივობისა და	
ტყვია(Pb)					

საღებავები, პიგმენტები, გალვანიზაცია	წნევა, ჰიპერაქტიურობა, უძილობა, დასწავლის დეფიციტი, ნაყოფიერების შემცირება, თირკმლის დაზიანება, რისკ ფაქტორი ალკჰიმერის დაავადებისას	აქტივობის ინჰიბირებას და ასევე თესლის გერმინაციის ინჰიბირებას, ოქსიდაციურ სტრესს	ტრანსკრიპციის ინჰიბირება
--	---	--	-----------------------------

ტოქსიკურობის მექანიზმს ყოფენ სამ კატეგორიად 1 აუცილებელი ბიოლოგიური ფუნქციური ჯგუფების ბლოკირება, როგორცაა ცილები და ენზიმები, 2. ბიო მოლეკულებში ბიოგენურ მეტალთა იონების ადგილის დაკავება და 3. ბიო მოლეკულათა კონფორმაციის ცვლილება, რის შედეგადაც იკარგება სპეციფიკური აქტიურობა.



სურათი 4. მძიმე მეტალების ტოქსიკური გავლენა მიკრო ორგანიზმებზე [2]

მეტალები წყალ ხსნარებში ძირითადად წარმოდგენილია დადებითად დამუხტული იონების სახით, გამონაკლისს წარმოადგენს Cr(VI)-ის იონი, რომელსაც უარყოფითი ჟანგვის რიცხვიც აქვს (-6). მეტალთა იონები შეიძლება დავყოთ სამ ძირითად კლასად ფუნქციონალური ჯგუფების დონორული ატომების მიხედვით (წარმოდგენილია სურათი 5. -ზე), ესენია: **A კლასი, დემარკაციელ მეტალთა იონები და B კლასი**, რომელთაც შეესაბამებათ ბიოლოგიურ სისტემებში არსებული შემდეგი ლიგანდები:

ცხრილი 3. მეტალთა და ბიოლოგიურ ლიგანდთა სამი კლასი [12]

ლიგანდთა კლასები	ლიგანდები	მეტალთა კლასები
I. უპირატესად A კლასის ლიგანდები	F ⁻ , O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ⁻ , RO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	A კლასი: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al
II. სხვა მნიშვნელოვანი ლიგანდები	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N, =N-, -CO- N-R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	ლანთანოიდები, აქტინოიდები, დემარკაციულ მეტალთა იონები: Ti, V, Cr , Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn , Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III. უპირატესად B კლასის ლიგანდები	H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ As	B კლასი: B, Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

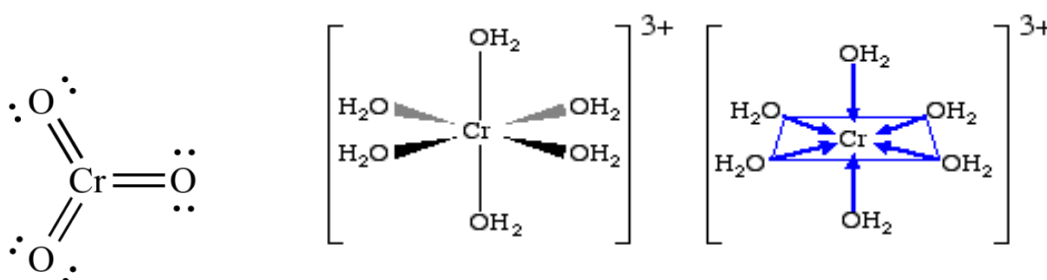
მძიმე მეტალების კონცენტრაცია გარემოში დღეს დღეისობით საშიშ ზღვრებს აღწევს. ძირითად დამაბინძურებლებად განიხილება - ტყვია, ვერცხლისწყალი, კადმიუმი, ქრომი(VI), დარიშხანი, სელენიუმი, ნიკელი და თუთია [2].

1.2.2 ქრომი (Cr(VI), Cr(III))

ქრომი მენდელეევის ელემენტთა პერიოდულობის სისტემის ქიმიური ელემენტი, ატომური ნომრით 24.

ელემენტის კატეგორია	გარდამავალი მეტალი
ჯგუფი, პერიოდი, ბლოკი	6, 4, d
ატომური მასა	51.9961(6) გ მოლი ⁻¹

ქრომისათვის დამახასიათებელია შემდეგი ჟანგვის რიცხვები: +2, +3 და -6.



სურათი 5. CrO₃ და [Cr(H₂O)₆]³⁺ სტრუქტურა

ცხრილი 4. ქრომის ჟანგვის ხარისხი და მისი კავშირების სტერეოქიმია [42]

ჟანგვის ხარისხი	კოორდინაციული რიცხვი	გეომეტრია	მაგალითი
Cr (III) d ³	4	ტეტრაედრი	[PCl ₄] ⁺ [CrCl ₄] ⁻
Cr (VI) d ⁰	4	ტეტრაედრი	CrO ₄ ²⁻ , CrO ₂ Cl ₂ , CrO ₃

ქრომის ჟანგვის ხარისხი განისაზღვრება 3-d და 4-s ელექტრონული აღნაგობით. იგი მნიშვნელოვანი ბიოგენური ელემენტია, რომელიც შედის მცენარეების, ცხოველებისა და ადამიანის ქსოვილის შემადგენლობაში. ქრომი მონაწილეობს ლიპიდების, ცილების (შედის ფერმენტ ტრიპსინის შემადგენლობაში), ნახშირწყლების (წარმოადგენს გლუკოზა მედეგი ფაქტორის სტრუქტურულ კომპონენტს) მიმოცვლაში. ეს ფაქტორი განაპირობებს უჯრედის რეცეპტორების ურთიერთქმედებას ინსულინთან, ამავედროულად ამცირებს

მასზე ორგანიზმის მოთხოვნილებას. გარდა ამისა ქრომი ღებულობს მონაწილეობას ქოლესტერინის მიმოცვლის რეგულაციაში და წარმოადგენს ზოგიერთი ფერმენტის აქტივატორს.

ქრომის ტოქსიკურობის ხარისხი დამოკიდებულია მისი ნაერთების ქიმიურ სტრუქტურაზე. შედარებით ტოქსიკურია ქრომი (VI) ოქსიდი CrO₃, ის მიეკუთვნება საშიშროების მიხედვით I კლასს, ადამიანისთვის სასიკვდილო დოზაა 0.6 გ.

Cr(III) სტაბილური ფორმაა და ბუნებრივად არსებობს კლდის ქანებსა, თუ სხვა და სხვა ორგანიზმებში, რაც შეეხება **Cr(VI)** გარემოში მისი მოხვედრა ძირითადად ანთროპოგენური აქტივობებითაა განპირობებული[43].

Cr(VI) გამოიყენება საღებავების, პლასტმასის წარმოებაში. წარმოადგენს მჟანგავ აგენტს, აბსორბცია ხდება კანში. Cr(III) კი მიეკუთვნება აუცილებელ ელემენტთა რიგს, ხასიათდება ინსულინის პოტენცირების უნარით.

ქრომი არის მეშვიდე ყველაზე გავრცელებული ელემენტი, ხოლო დედამიწის ქერქში გავრცელების მიხედვით კი 21-ე, საშუალო კონცენტრაციით 100 მგ/კგ-ზე. მაქსიმალური დასაშვები კონცენტრაცია სასმელ წყალში 0.10 მგ/ლ, რაც განპირობებულია Cr(VI)- ის ტოქსიკური ეფექტისა და Cr(III)-ის Cr(VI)-ად დაჟანგვის პოტენციური შესაძლებლობით [16].

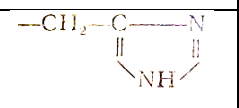
1.2.3 თუთია (Zn)

თუთია – მენდელეევის ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის, მეოთხე პერიოდის ელემენტი, ატომური ნომერია 16.

ელემენტის კატეგორია	გარდამავალი მეტალი; განიხილება ასევე როგორც პოსტ-გარდამავალი მეტალის ალტერნატივა
ჯგუფი, პერიოდი, ბლოკი	12, 4, d
ატომური მასა	65.38(4) გ მოლი ⁻¹

თუთიის იონი მაღალი შეკავშირების უნარით გამოირჩევა რასაც მოწმობს შეკავშირების კონსტანტები, რომელიც ცხრილი 5. -ში არის წარმოდგენილი.

ცხრილი 5. თუთიის იონი ზმის კონსტანტები Log K_1 - ამინო და კარბოქსილის ჯგუფებთან [39]

R	Zn ²⁺
-H	5.52
-CH ₃	5.21
-CH(CH ₃) ₂	5.00
-C ₃ H ₇	5.09
-CH₂SH	9.86
-CH ₂ COOH	5.84
	6.63

თუთია ბუნებაში, როგორც თვითნაბადი მეტალი არ გვხვდება. თუთიას მოიპოვებენ პოლიმეტალური საბადოებიდან, რომელიც შეიცავს 1-4% Zn-ს სულფიდის სახით, ასევე Cu, Pb, Ag, Au, Cd, Bi.

თუთია ორგანიზმის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის აუცილებელი ელემენტია. შედის ფერმენტების შემადგენლობაში, მონაწილეობს ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში. ის ნერვული და შემაერთებელი ქსოვილის მნიშვნელოვანი კომპონენტია. თუთია ის მიკროელემენტია, რომელსაც შეიცავს ჰემოგლობინში შემავალი ჰემის ბიოსინთეზის გადამწყვეტ რეაქციაში მონაწილე ფერმენტი, აგრეთვე სუპეროქსიდდისმუტაზა - მნიშვნელოვანი ანტიოქსიდანტური ფერმენტი. ის უშუალოდ ახდენს გავლენას ინსულინის პროდუქციასა და ფუნქციობაზე და ამით ინსულინ დამოკიდებული პროცესების მთელ სპექტრზე. თუთია შედის ასობით მეტალოფერმენტის აქტიური ცენტრის სტრუქტურულ შემადგენლობაში. ის აუცილებელია დნმ და რნმ-პოლიმერაზების ფუნქციობისთვის, რომლებიც ახორციელებენ მემკვიდრეობითი ინფორმაციის გადაცემას, ცილების ბიოსინთეზს და ორგანიზმის რეპარაციულ (განახლების) პროცესებს აკონტროლებენ.

თუთია ბიოგენური ელემენტია მრავალი ორგანიზმისთვის, მათ შორის ციანობაქტერიებისათვის, თუმცა მაღალი კონცენტრაციით ტოქსიკურია, რაც გამოიხატება ქლოროფილის მოლეკულაში Mg^{2+} -ადგილის დაკავებით, რომელიც იწვევს ოქსიდაციურ სტრესს.

თუთია ერთ-ერთი ყველაზე ფართოდ გამოყენებადი ინდუსტრიული მეტალია, რკინის, ალუმინის და სპილენძის შემდეგ. გამოიყენება ფოლადის გალვანიზაციისთვის. მიუხედავად იმისა რომ თუთია სიცოცხლისთვის აუცილებელი ელემენტია, შედის ენერჯის მეტაბოლიზმში, ტრანსკრიპციაში და ტრანსლაციაში ჩართული ფერმენტების შემადგენლობაში. თუთიის თავისუფალი იონები წყალ ხსნარში ძლიერ ტოქსიკურია მცენარეებისთვის, უხერხემლოებისთვის და ხერხემლიანი თევზებისთვის. 1g თუთიის სულფატს $ZnSO_4$ შეუძლია გამოიწვიოს მძიმე მოწამვლა. თუთიის სულფატით ($ZnSO_4$) მოწამვლა იძლევა ანემიის ნათელ სურათს, ასევე ზრდის შეფერხებას[20].

1.3. მიკროორგანიზმები, როგორც ბიოსორბენტი

ცნობილია ბაქტერიების, სოკოების, წყალმცენარეებისა და მცენარეების მიერ მძიმე მეტალების ბიოსორბციის პოტენციალი[13]. ბაქტერიების ბიოსორბენტად გამოყენებას ხელს უწყობს მათი მცირე ზომები და გარემო პირობების მიმართ რეზისტენტობა. ტესტირებულია ბევრი სახეობის ბაქტერია (*Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Escherichia*, *Micrococcus*), რომელთაც ახასიათებთ მეტალთა ათვისების უნარი.

ბაქტერიის უჯრედის კედელი ეფექტური ხელატური აგენტია, შეიცავს პოლისაქარიდებს, რომელებიც ადვილად აკავშირებს ამინო, კარბოქსილის, ფოსფატის, სულფატის ჯგუფებს მეტალებთან.

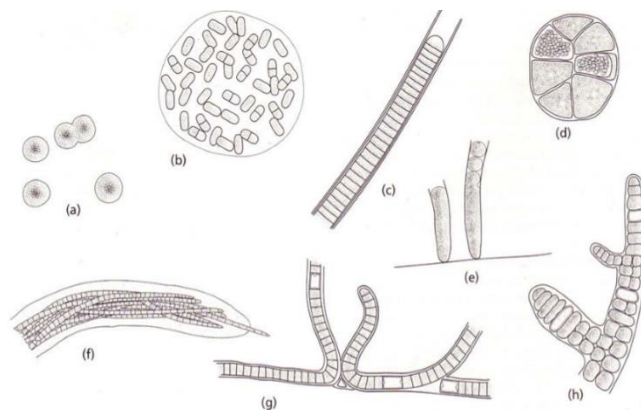
მიკროორგანიზმთა ერთ-ერთ წარმომადგენელს - ციანობაქტერიებს, გარემოში, სადაც მძიმე მეტალებია წარმოდგენილი, ჩამოუყალიბდათ ეფექტური ტოლერანტობის მექანიზმი. შესწევთ უნარი მოახდინონ მეტალთა ზედაპირული სორბცია და პრეციპიტაცია უჯრედის შიგნით - მეტალი-ცილა, მეტალი-ლიპიდი, მეტალი-პოლისაქარიდი

კომპლექსების ფორმირების გზით. ისინი წარმატებით არის გამოცდილი, როგორც Cu, Ni, Cr, Hg, Pb -ის ბიოსორბენტი [1].

1.3.1. ციანობაქტერია (ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე)

ციანობაქტერია (ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე) ბაქტერიათა ტიპის წარმომადგენელი, რომელიც ენერგიას იღებს ფოტოსინთეზის მეშვეობით და წარმოადგენს ერთადერთ პროკარიოტს, რომელსაც შეუძლია აწარმოოს ჟანგბადი.

ციანობაქტერიათა კლასიფიკაცია დამყარებულია მათ მორფოლოგიაზე. **სურათი 6.** -ზე ნაჩვენებია ზოგიერთი მორფოლოგიური ტიპი.



სურათი 6. a. ერთუჯრედიანი ფორმა (*Synechocystis*), b. ინდივიდუალურ უჯრედთა კოლონიები (*Aphanothece*), c. დაუტოტავი ფილამენტები (*Lynghya*), d. ენდო სპორები (*Myxosarcina*), e. ეგზოსპორები (*Chamaesiphon*), f. საერთო გარსში აგრეგირებული მრავალი წამწამი (*Microcoleus*), g. არასწორად განტოტვილი (*Scyonema*), h. სწორად განტოტვილი (*Stigonema*)

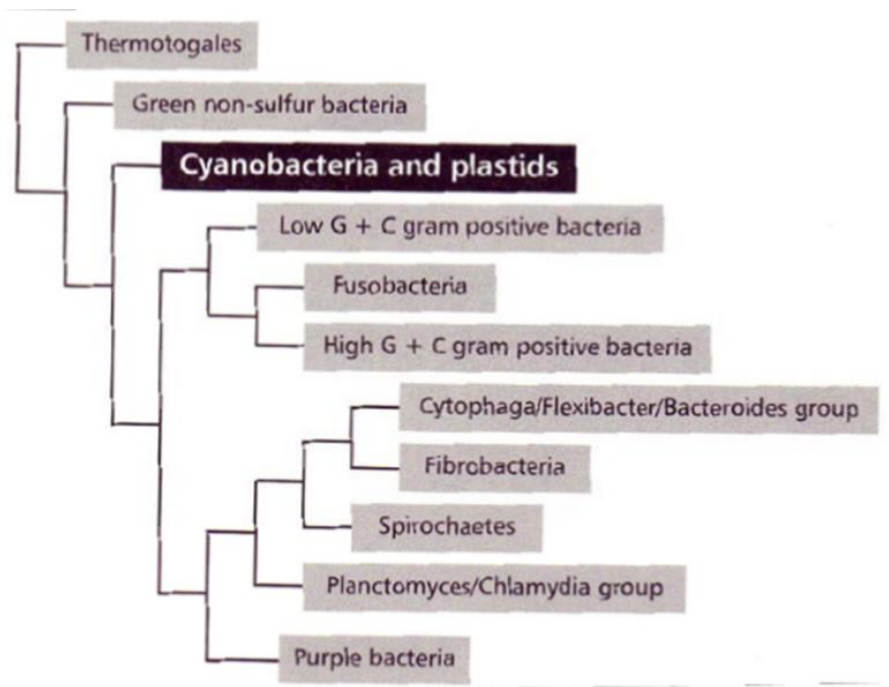
სახელი - ციანობაქტერია ბერძნული წარმოშობისაა და დაკავშირებულია მის შეფერილობასთან, κυανός (*kyanós*) ნიშნავს ლურჯს. ციანობაქტერია ასევე ცნობილია როგორც ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე. იგი პროკარიოტების მსგავსად არ შეიცავს მემბრანით დაფარულ ორგანოებს.

ციანობაქტერიები აერთიანებს მაფოტოსინთეზირებელ, აზოტმაფიქსირებელ ბაქტერიებს, რომლებიც ცხოვრობენ მრავალფეროვან ჰაბიტატებში, როგორცაა ტენიანი ნიადაგი და

წყალი. თავისუფლად მცხოვრები ან სიმბიოზში მცენარეებთან, ან ლიქენებთან. ციანობაქტერიები გვხვდება თითქმის ყველა ნიადაგისა და წყლის გარემოში - ოკეანეში, მტკნარ წყალში, ტენიან ნიადაგში, უდაბნოში, ანტარქტიკულ ყინულში.

ციანობაქტერია (ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე), როგორც პროკარიოტი, არ შიკავს ბირთვს. ფოტოსინთეზი მიმდინარეობს უჯრედის გარე მემბრანაზე - თილაკოიდებში. ციანობაქტერიის შეფერილობას განაპირობებს ფიკობილიპოტენინები, პიგმენტი ფიკოციანინი. კაროტინოიდებისა და ფიკოერითრინის შემცველობა კი განაპირობებს წითელ-მურა შეფერილობას. ფოტოსინთეზის პროცესში ციანობაქტერია წყალს იყენებს, როგორც ელექტრონების დონორს და წარმოქმნის ჟანგბადს.

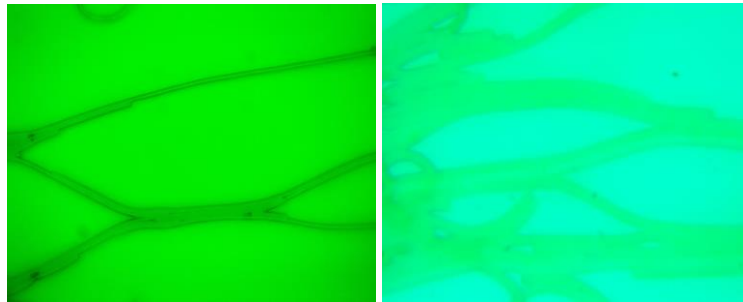
ცნობილია ციანობაქტერიების 2,000 მდე სახეობა, რომლებიც ფართოდაა გავრცელებული როგორც მტკნარ ისე ზღვის წყლებში. **სამეფო-** ეუბაქტერია; **ტიპი-** ციანობაქტერია; **რიგები-** Nostocales, Oscillatoriales, Pleurocapsales, **Spirulinales** ,Synechococcales ,Incertae sedis, Gunflintia.



სურათი 7. 16D rRNA-ზე დაფუძნებული ფილო გენეტიკური ხე; (After Olsen et.al 1994)

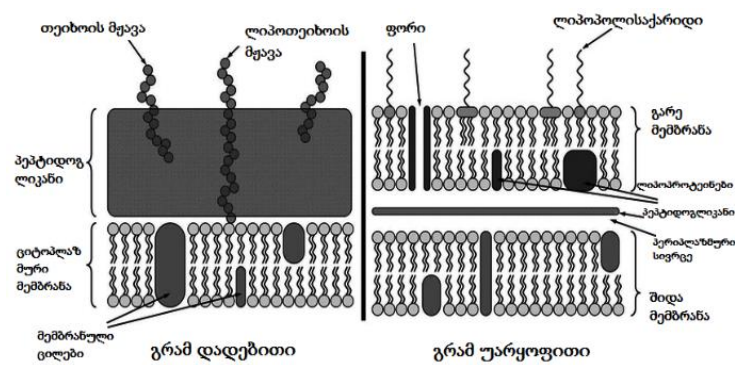
1.3.2. *Spirulina platensis* (ციანობაქტერია)

Spirulina platensis - ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე, მარტივი, ერთ უჯრედიანი ფორმა რომელიც იზრდება ტუტე გარემოში, სახელი „*Spirulina*” ლათინური წარმოშობისაა და ნიშნავს ჰელიქსს, ან სპირალს. იგი წარმოადგენს ფილამენტურ ციანობაქტერიას. ამ გვარის მთავარი მორფოლოგიურ თვისებაა, მრავალ უჯრედული ცილინდრული ტრიქომების განლაგება ღია მარჯვენა ჰელიქსში მთელს სიგრძეზე.



სურათი 8. *Spirulina platensis* მიკროსკოპული სურათი (omax AC 100-240 V ტრინოკულურული მიკროსკოპი)

Spirulina platensis -ს აქვს გრამ უარყოფითი ბაქტერიის მსგავსი სტრუქტურა. ტიპიურად გრამ უარყოფითი ბაქტერიის უჯრედის კედელი შედგება 4 შრისგან. (I,II,III და IV) გარე შრე შეიცავს ლიპოპოლისაქარიდებს, ყოველი ლიპოპოლისაქარიდი დაკავშირებულია კალციუმისა და მაგნიუმის იონებთან. მესამე შრე შეიცავს ფიბრილარულ ცილას, მეორე შრე კი ყველაზე ძლიერი შრეა, რომელიც შეიცავს პეპტიდოგლიკანის მოლეკულას [19].



სურათი 9. გრამ დადებითი და გრამ უარყოფითი ბაქტერიების უჯრედის კედლის აგებულება

Spirulina platensis (ციანობაქტერია) უხსოვარი დროიდან გამოიყენება საკვებად. ცხრილში 6 და 7 წარმოდგენილია მინერალებისა და პიგმენტების შემცველობა სპირულინას ფხვნილში [11].

ცხრილი 6. მინერალების შემცველობა სპირულინას ფხვნილში

მინერალები	მგ 100გ(-1)
Ca	700
Cr	0.28
Cu	1.2
Fe	100
Mg	400
Mn	5.0
P	800
Pottasium	1400
Na	900
Zn	3.0

ცხრილი 7. პიგმენტები სპირულინას ფხვნილში

პიგმენტები	მგ 100გ(-1)
კაროტინოიდები	370
ქლოროფილი a	1000
ფიკოციანინი	14 000

ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე, ციანობაქტერია - *Spirulina platensis* უიშვიათეს პროდუქტს მიეკუთვნება. მდიდარია ისეთი ვიტამინებითა და მიკროელემენტებით, როგორცაა: A (რეტინოლი), B1 (თიამინი), B2 (რიბოფლავინი), B6 (პირიდოქსინი), B12 (ციანოკობალამინი), B5 (პანტოთენის მჟავა), B9 (ფოლიუმის მჟავა), E (ტოკოფეროლი), H (ბიოტინი), Fe (რკინა), Mn (მანგანუმი), Cu (სპილენძი), Zn (თუთია), Mo (მოლიბდენი), Se

(სელენი). სპირულინა პლატენსის 70% ცილებიდან 14%- მისი ძირითადი ცილა C-ფიკოციანინია, რომელიც გლობულარული ცილაა.

სპირულინა, როგორც უკვე აღვნიშნეთ არის ფილამენტური ციანობაქტერია, ამიტომ იოლად იზრდება ექსტრემალურ გარემო პირობებში და შესწევს უნარი მოახდინოს სხვადასხვა ნაერთთა სორბცია (იონები, მძიმე მეტალები). 1970 წლიდან *Spirulina* ცნობილია, როგორც მდიდარი პროდუქტი, რომელიც შეიცავს ცილებს, ვიტამინებს, დიდი ოდენობით მინერალებს, ბეტა-კაროტინს, ცხიმოვან მჟავებს, მაგალითად გამა-ლინოლის მჟავას, რომელიც ამცირებს ქოლესტერინს. ასევე შეიცავს ფიკოციანინს, რომელიც მხოლოდ *Spirulina spp.* სახეობებისთვისაა დამახასიათებელი [33].

ციანობაქტერიები მიღებულია ჩავთვალოთ, როგორც მეტალთა ინდიკატორები გარემომცველ გარემოში. ლურჯ-მწვანე წყალმცენარე *S.platensis* გააჩნია შემდეგი იონების ბიოსორბციის უნარი: K, Mg, Ca, Fe, Sr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn, As, Cd, Mo, Pb, Se, Al.

ზოგიერთი კვლევა [23, 34] აჩვენებს, რომ *spirulina platensis* ხასიათდება კადმიუმის ბიოსორბციის უნარით. *S. platensis* შეიცავს Hg და Pb, რომელიც აღებულია გარემოდან [24], შემდგომში შესწავლამ ცხადყო, რომ მას გარემოდან სხვა მეტალების ადსორბცია შეუძლია [12]. კარბოქსილური ჯგუფებიც იკავშირებს მატალთა იონებს ციანობაქტერიაში [26], ნაჩვენები იქნა, რომ მძიმე მეტალთა Cd(II), Cu(II), Zn(II) ბიოსორბცია ზღვის წყალმცენარის *Sargassum fluitans* მიერ დაკავშირებულია პროტონის გამოთავისუფლებასთან [21, 13, 18]. ჩატარებულ ექსპერიმენტებში წონასწორობისას მეტალთა იონების და პროტონების შეკავშირება ხდებოდა pH-ის მუდმივი კონტროლის ქვეშ. სპირულინას შესწევს უნარი დაიკავშიროს მძიმე მეტალთა იონები (მიუხედავად მაღალი კონცენტრაციისა) Cr^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} [28].

ციანობაქტერია *Spirulina platensis* გამოიყენება ვერცხლის ბიოსორბციის შესწავლის პროცესში. აღნიშნულ პროცესზე გავლენას ახდენს კონტაქტის დრო, ბიოსორბენტის დოზა, საწყისი pH, ტემპერატურა, Ag(I)-ის საწყისი კონცენტრაცია. ბიოსორბციის ოპტიმალური გარემო პირობებია- pH=5.0, ბიოსორბენტის დოზა 0.4 გ და ვერცხლის საწყისი კონცენტრაცია 30 მგ/ლ. მონაცემები გაანალიზებულია ლენგმიურისა და ფრეიდლიხის მოდელების მიხედვით, კორელაციის კოეფიციენტი 0.99 [23].

ნარჩენ წყლებში არსებული ტყვიის ადსორბციის მაღალი უნარი *Spirulina platensis* -ისთვის დადასტურებულია ექსპერიმენტალურად ბიომასის განსხვავებული კონცენტრაციის პირობებში (0.1, 0.5, 1, 1.5 და 2 გ), სადაც ასევე განსხვავებულია ტყვიის კონცენტრაცია (10, 50, 70, 100 და 150 მგ/ლ), pH-ის მნიშვნელობები (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 და 10) და კონტაქტის დრო (5, 15, 30, 60, 120 და 180 წთ). ადსორბციის იზოთერმები ექსპერიმენტულად დამუშავებულია ლენგმიურისა და ფრეიდლიხის მოდელებით, რის მიხედვითაც დადგენილია ტყვიის ადსორბციის ოპტიმალური გარემო პირობები: 25°C, pH 7, კონტაქტის დრო - 60წთ და ადსორბენტის კონცენტრაცია 2გ/ლ, ადსორბციის ეფექტურობა ტოლია 84.32% [29].

Spirulina platensis ადსორბციის უნარი ნანახია შემდეგი მეტალებისთვის [38]:

- ტყვია Pb - სადაც გამოსავალი ტოლია 0.08 მოლი/გ , pH= 5, ბიოსორბციის კინეტიკა 90% 15წთ-ში. პირველ სტადიაზე (0-12 წთ) იყო ყველაზე მაღალი 74%, ბიოსორბციის უნარი შეფასდა 0.62 მგ ტყვია 105 უჯრედში. (*Hong and ShanShan, 2005*)
- სპილენძის (Cu) იონი - ბიოსორბციის მაქსიმუმი (90.6%) დაფიქსირდა ხსნარში, რომელიც შეიცავდა 100 მგ Cu/ლ , pH7 , 0.050 *S.platensis* მშრალი ბიომასა 37°C-ზე, კონტაქტის დრო- 90 წთ. (*Homaidan, 2014*)
- სპილენძი (Cu) და თუთია (Zn) - მიკროწყალმცენარე სპილენძის კონცენტრაციას ამცირებს 81.7%-ით 10 დღეში. თუთიას 94.1%-ით ასევე 10 დღეში. (*Chan et al, 2014*)

S. platensis ასევე მნიშვნელოვანია წყლის გაწმენდისა და დარბილების კუთხითაც. კვლევის [22] შედეგების მიხედვით სპირულინას აქვს უნარი ნარჩენ წყლებში 50%-ით შეამციროს შეტივტივებული მყარი ნაწილაკები (TDS), 82%-ით ბიოლოგიური მოთხოვნა ჟანგბადზე (BOD₅), 50%-ით ქიმიური მოთხოვნა ჟანგბადზე (COD) და 72%-ით საერთო სიხისტე. ციანობაქტერია *S.platensis* მიერ სპილენძის ადსორბციის ოპტიმალური პირობები ნაჩვენებია ექსპერიმენტალურად [3] რის მიხედვითაც ბიოსორბციის მაქსიმუმი (90.6%) დაფიქსირდა შემდეგ პირობებში: 100 მგ სპილენძი/ლ, pH= 7, 0.050 გ მშრალი ბიომასა 37 °C-ზე, 90 წუთის განმავლობაში.

Spirulina platensis ასევე გამოიყენება, როგორც ბიოსორბენტი (Cd²⁺) წყალ ხსნარებში. ადსორბციის დონე - 87.69%, რაც მიღწეულ იქნა pH=8, 2 გ ბიოსორბენტის, 26 °C, და 60 მგ/ლ

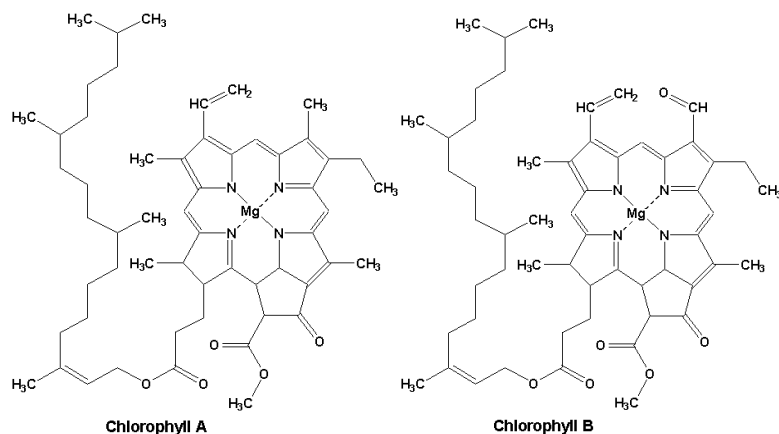
კადმიუმის კონცენტრაციის პირობებში 90 წთ-ის განმავლობაში. მეტალის იონის ბიოსორბცია აღწერილია ლენგმიურისა და ფრეიდლიხის იზოთემების მოდელების მიხედვით. კორელაცია ($R^2 = 0.92$).

ნარჩენი წყლების Cr(VI)-გან გასუფთავება *S. platensis* საშუალებით აღწერილია ლიტერატურაში [37], სადაც შერჩეულ იქნა ნარჩენი წყლის კონცენტრაცია 0%, 12.5%, 25%, და 50% ოდენობებით, კონტროლირებად გარემოში კულტურა შენარჩუნებულ იქნა 28 დღის განმავლობაში, შედეგად კი მოხდა 82.19%-ით შემცირება ჟანგბადზე ქიმიური მოთხოვნილების (COD) და 60.92%-ით Cr (VI)-ის რაოდენობის [4].

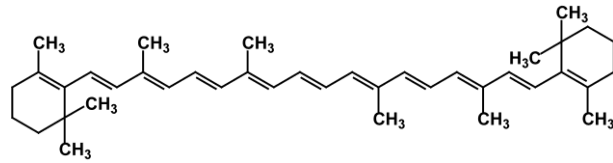
1.3.3. მაფოტოსინთეზირებელი პიგმენტების დახასიათება

ცნობილია სამი კლასის მაფოტოსინთეზირებელი პიგმენტები:

1. ქლოროფილი - მწვანე პიგმენტი, სტაბილური მრგვალი ფორმის მოლეკულა, სადაც ელექტრონები თავისუფლად მიგრირებენ. რადგან ელექტრონთა გადაადგილება თავისუფალია მათი დაკარგა იოლად ხდება და ენერგია გადაეცემა ერთი მოლეკულიდან სხვა მოლეკულებს. ყველა მცენარე, წყალმცენარე და ციანობაქტერია შეიცავს მაფოტოსინთეზირებელ პიგმენტ chlorophyll "a"-ს. მეორე ტიპის ქლოროფილი- chlorophyll "b" წარმოდგენილია მწვანე წყალმცენარესა და მცენარეებში.

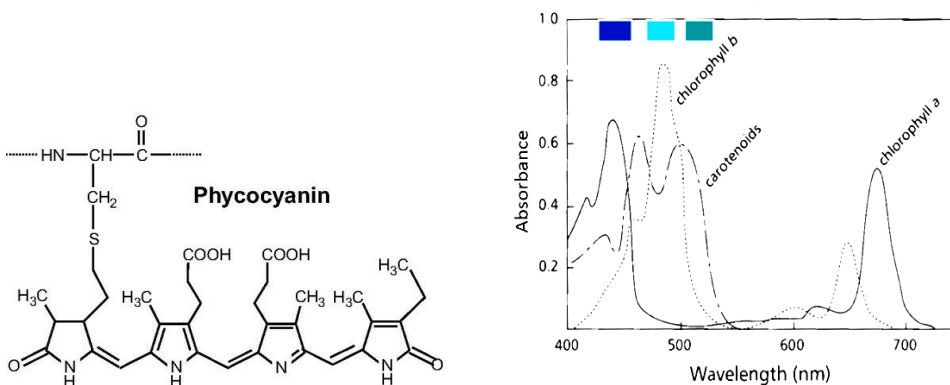


2. კაროტინოიდები, როგორც წესი არიან წითელი, სტაფილოსფერი, ან ყვითელი პიგმენტები და შედიან კაროტინების ოჯახის შემადგენლობაში. აღნიშნული ნაერთები შედგება ორი პატარა ექვს ნახშირბადიანი რგოლისგან. არ იხსნებიან წყალში და ემაგრებიან უჯრედის მემბრანას. კაროტინოიდები აბსორბირებულ ენერგიას გადასცემენ ქლოროფილს, სწორედ ამიტომ იწოდებიან, როგორც დამატებითი პიგმენტები.



β-Carotin

4. ფიკოციანინი (ფიკობილიპროტეინი) - წყალში ხსნადი პიგმენტი, მდებარეობს ციტოპლაზმაში ან ქლოროპლასტის სხეულში. იგი გვხვდება მხოლოდ ციანობაქტერიებსა და როდოფიტებში. ფიკობილინები phycocyanin და phycoerythrin ფლუორესცირებს კონკრეტულ ტალღის სიგრძეზე. ისინი შთანთქავენ სინათლის ენერგიას და გამოსახივებენ სინათლეს მცირე დიაპაზონის ტალღის სიგრძეზე.



სურათი 10. ფიკოციანინი; ციანობაქტერიის პიგმენტის სპექტრი, რომელიც თილაკოიდების მემბრანაშია მოთავსებული (ქლოროფილ a, ქლოროფილ b, კაროტინოიდები, ფიკოციანინი)

II. ექსპერიმენტული ნაწილი

ექსპერიმენტებში გამოყენებული იქნა IPPAS B-265 ტიპის *Spirulina platensis*. აღნიშნული წყალმცენარის კულტივირება წარმოებს Zarrouk [21] მკვებავ გარემოში (pH 8) მუდმივი განათებისას 30-40°C ტემპერატურულ პირობებში. ცხრილი 8-ში მოცემულია სპირულინას კულტივაციისათვის საჭირო მინერალური გარემო.

ცხრილი 8. *S. platensis* კულტივაციისათვის საჭირო საკვები არის მინერალური შემცველობა [25]:

N	ქიმიური ნივთიერებების წყარო	შემცველობა გ/ლ	მიკროელემენტების შემცველი რეაგენტები			
	მაკროელემენტების შემცველი რეაგენტები			1	H ₃ BO ₃	2.86x10 ⁻³
				2	MnCl ₂ x4H ₂ O	1.81x10 ⁻³
1	NaHCO ₃	13.61		3	ZnSO ₄ x7H ₂ O	0.22x10 ⁻³
2	Na ₂ CO ₃	4.03		4	CuSO ₄ x5H ₂ O	8x10 ⁻⁵
3	K ₂ HPO ₄	0.5		5	MoO ₃	15x10 ⁻⁶
4	NaNO ₃	2.5		6	NH ₄ VO ₃	23x10 ⁻⁶
5	K ₂ SO ₄	1.2		7	K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₃ x2H ₂ O	96x10 ⁻⁶
6	NaCl	2.0		8	NiSO ₄ x7H ₂ O	48x10 ⁻⁶
7	MgSO ₄	0.2		9	Na ₂ WO ₄ x2H ₂ O	18x10 ⁻⁶
8	CaCl ₂ x2H ₂ O	0.04		10	Ti ₂ (SO ₄) ₃	40x10 ⁻⁶
9	FeSO ₄ x7H ₂ O	0.01		11	Co(NO ₃) ₂ x6H ₂ O	44x10 ⁻⁶
10	Na EDT	0.008				

II. 1 საკვლევი ობიექტი და მეთოდები

საკვლევი ობიექტის *Spirulina platensis* IPPAS B-256 შტამის კულტივირება ხდება ზარუხას სტანდარტულ ტუტე მარილიანი წლის ნიადაგში, 34°C-ზე, ილუმინაცია ~ 5000 lux, საწყისი pH 8, კულტივაციის პერიოდი 6 დღე [26].

მეთოდები, რომლებიც გამოყენებულ იქნა კვლევის პროცესში:

- მიკროსკოპია
- წონასწორული დიალიზი
- უი-ხილული სპექტროსკოპია
- ატომურ ადსორბციული ანალიზი

მიკროსკოპული სურათები გადაღებულ იქნა omax AC 100-240 V ტრინოკულურული მიკროსკოპის საშუალებით;

წონასწორული დიალიზის ჩატარებამდე ანალიზი განხორციელდა ატომურ-აბსორბციული სპექტრომეტრის „Analyst-900” (Perkin Elmer) გამოყენებით, შემდეგ ტალღის სიგრძეებზე- **Zn-213.8 ნმ, Cr-357.9 ნმ**.

წონასწორული დიალიზის ექსპერიმენტები ტარდებოდა 5მლ მოცულობის ცილინდრულ კიუვეტებში, რომლებიც დამზადებულია ორგანული მინისაგან. გამყოფად გამოყენებული იქნა ცელოფანის მემბრანა სისქით 30 მკმ „Visking” ტიპის ფირმა „Serva”. დიალიზის ხანგრძლივობაა 72სთ. ექსპერიმენტები ტარდებოდა 20-23°C ტემპერატურაზე. ექსპერიმენტის წინ სადიალიზო კიუვეტები ირეცხება სარეცხი ფხვნილით, ზამბის დახმარებით, შემდეგ 400 გ წყალში ვხსნით 2 გ EDTA – ს, ვტოვებთ შიგნით 1 დღის განმავლობაში, შემდეგ კარგად ვრეცხავთ დისტილატით. ექსპერიმენტამდე 1 დღე ვტოვებთ ბიდისტილატში.



სურათი 13. სადიალიზო კიუვეტები და მოწყობილობა, რომელშიც ისინი არის მოთავსებული წონასწორული დიალიზისას მაკრომოლეკულა იმყოფება მემბრანის ერთ მხარეს და მისთვის მემბრანა გაუმჭვირვალეა, ხოლო მეტალთა იონები თავისუფლად დიფუნდირებენ მემბრანის ორივე მხარეს, თუ ხსნარში გვხვდება არა მხოლოდ ერთი ტიპის კათიონები და ანიონები, არამედ რამდენიმე, ცხადია ელექტრო ნეიტრალურობის განტოლებაში გათვალისწინებული უნდა იქნას დანარჩენ იონთა კონცენტრაციებიც. თუმცა ამ სირთულის დაძლევა შესაძლებელია, როდესაც ერთი ტიპის ანიონები და კათიონები ჭარბადაა, ისე რომ დანარჩენი იონების წილი შესაძლოა უგულებელვყოთ, რასაც ჩვენს შემთხვევაში აქვს ადგილი.

დიალიზისათვის საჭირო მემბრანების მომზადება

მემბრანას ვრეცხავთ დისტილატში, ვადულებთ 10 წთ NaHCO_3 - ის ხსნარში (2გ/100მლ წყალში), ვადულებთ 10 წთ 1 მოლ EDTA- ში, შემდგომ ირეცხება წყალში, შემდგომ 10 წთ დისტილატში, ექსპერიმენტამდე 1 დღე ვაჩერებთ ბიდისტილატში. **სურათი 9.**- ზე ვხედავთ სადიალიზო კიუვეტებსა და მოწყობილობას, რომელშიც თავსდება დიალიზისათვის გამზადებული კიუვეტები.

სტანდარტები

სტანდარტები დამზადდა 10^{-2} მოლი კონცენტრაციით :

$ZnSO_4$ $M(ZnSO_4) = 161$ მგ/მლ , $Cr(VI)$ $M(K_2Cr_2O_7) = 294$ მგ/მლ , $CrCl_3$ $M(CrCl_3) = 157$ მგ/მლ

II.2 მონაცემთა ანალიზი

ბმის კონსტანტების განსაზღვრა მოხდა გაწრფივების მრუდებით რაც უფრო მიღებული ფორმაა მათი გამჭირვალობის გამო. აქედან გამომდინარე მონაცემთა გრაფიკული ანალიზი განხორციელდა ფრეიდლიხის [20] განტოლების დახმარებით.

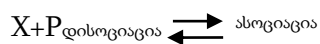
$$C_b = K C_t^{1/n}$$

სადაც C_b ბაქტერიის ცოცხალი ან მკვდარი უჯრედების მიერ ადსორბირებული მეტალის კონცენტრაცია მგ/გ მშრალ წონაზე.

C_t მეტალის წონასწორული კონცენტრაციაა ხსნარში (მგ/ლ).

K და $1/n$ ემპირიული მუდმივებია, K წარმოადგენს შეკავშირების კონსტანტას, ხოლო $1/n$ ადსორბციის ინტენსივობის მაჩვენებელს. ადსორბციის იზოთერმები, დამუშავებული იქნა, როგორც დამოკიდებულება $\log C_b$ -სა და $\log C_t$ შორის.

ორ ნაწილაკს შორის ურთიერთქმედების სიმტკიცე ხასიათდება შეკავშირების კონსტანტით, რომელიც განისაზღვრება განტოლებით:



$$K = \frac{[PX]}{[P][X]}$$

შეკავშირების კონსტანტა გამოისახება ლიტრი/მოლი, ან მოლ^{-1} . ის სიმტკიცის პირდაპირი საზომია - რაც მეტია კონსტანტა, მით მეტია ურთიერთქმედება.

შეკავშირების კონსტანტებთან (ასოციაციის კონსტანტა) ერთად ხშირად გამოიყენება დისოციაციის კონსტანტა $K_{\text{ასოციაცია}} = 1 / K_{\text{დისოციაცია}}$.

სხვადასხვა ავტორთა ლიტერატურული მონაცემების [10, 38, 6] გათვალისწინებით ფიკოციანინის კონცენტრაცია განსაზღვრეთ შემდეგი განტოლებიდან :

$$[PC]=[OD_{615}-0.472 \times OD_{652}] / 5.34$$

სადაც [PC] არის C ფიკოციანინის კონცენტრაცია (მგ/მლ), OD_{615} -ოპტიკური სიმკვრივე 615 ნმ-ზე და OD_{652} ასევე ოპტიკური სიმკვრივე 652 ნმ-ზე, ჩვენს შემთხვევაში

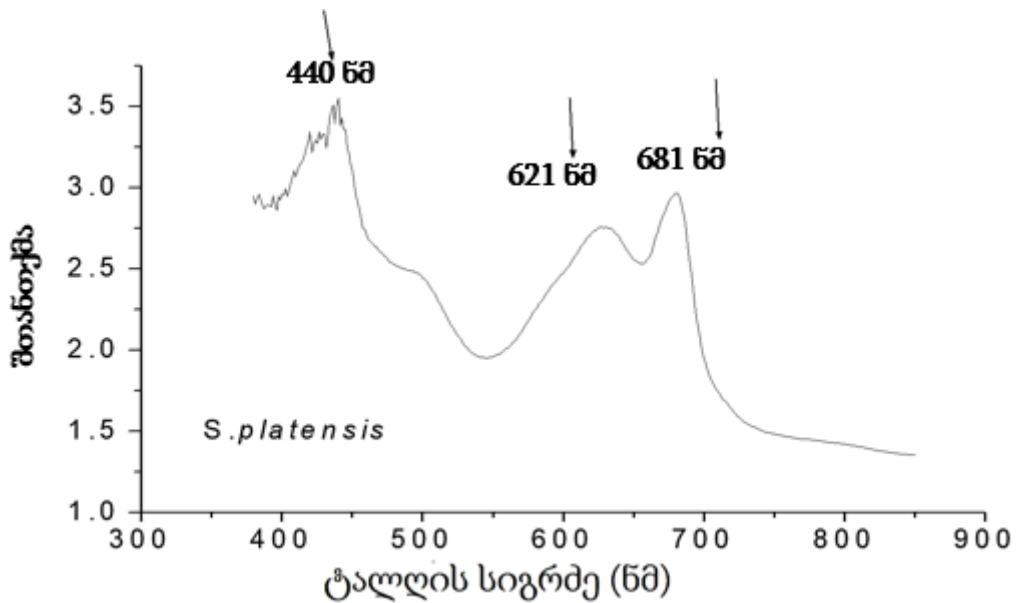
$\lambda = 615$ ნმ ტალღის სიგრძეზე ოპტიკური სიმკვრივეა $OD=2.68$, ხოლო

$\lambda = 652$ ნმ ტალღის სიგრძეზე ოპტიკური სიმკვრივეა $OD=2.55$.

ამ მონაცემების გათვალისწინებით განსაზღვრული ფიკოციანინის კონცენტრაცია შეადგენს $[PC] = 0.28$ მგ/მლ.

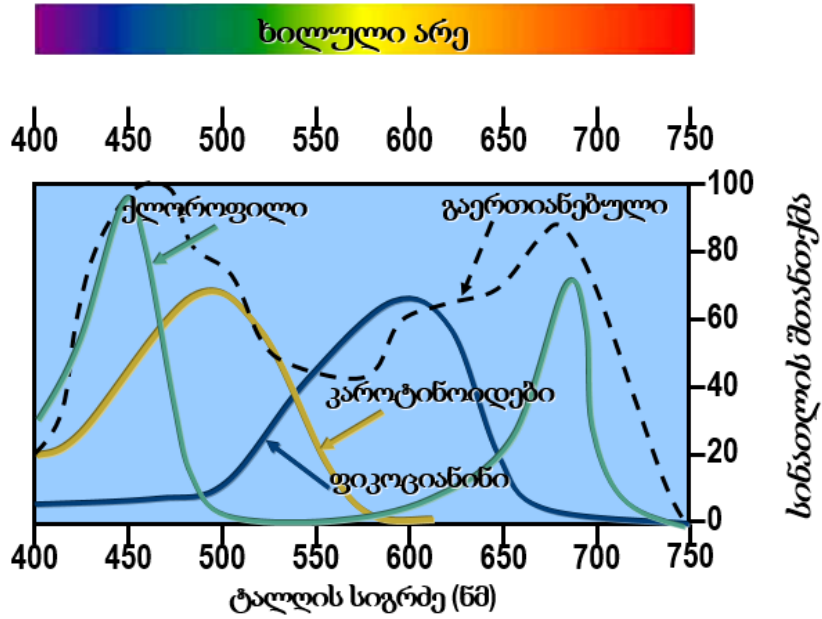
სპირულინაში ფიკოციანინის მაქსიმალური რაოდენობა არის 17,5% (w/w) [8]. ამის გათვალისწინებით სპირულინას კონცენტრაცია იყო 1.6 მგ/მლ

III. შედეგები და მათი განხილვა

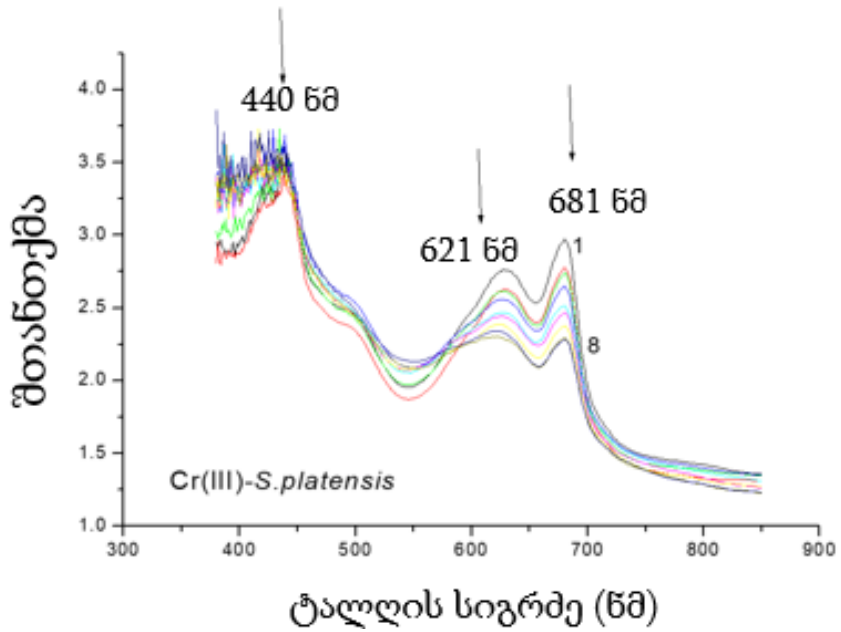


სურათი 14. *S. platensis* შთანთქმვის სპექტრი

სურათი 14. -ზე წარმოდგენილია *S. platensis* შთანთქმვის სპექტრი 380-850 ნმ ტალღის სიგრძეთა დიაპაზონში. აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტალღის სიგრძე, ხოლო ორდინატთა ღერძზე შთანთქმვის ინტენსივობა. როგორც ნახაზიდან ჩანს, შთანთქმვის ინტენსივობის მაქსიმუმი დაიკვირვება 440 ნმ, 500 ნმ, 621ნმ, 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე. ლიტერატურიდან ცნობილია და სურათი 15. - დანაც ჩანს რომ ეს ინტენსივობები შეესაბამება კაროტინოიდებს, ფიკოციანინსა და ქლოროფილს.



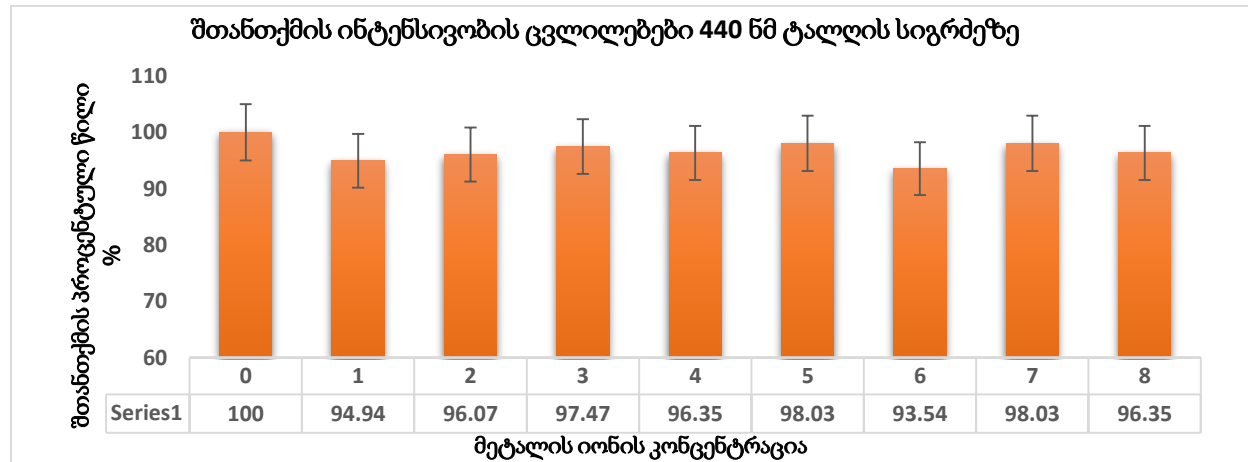
სურათი 15. *Spirulina platensis* კომპონენტთა შთანთქმის სპექტრი ხილულ არეში



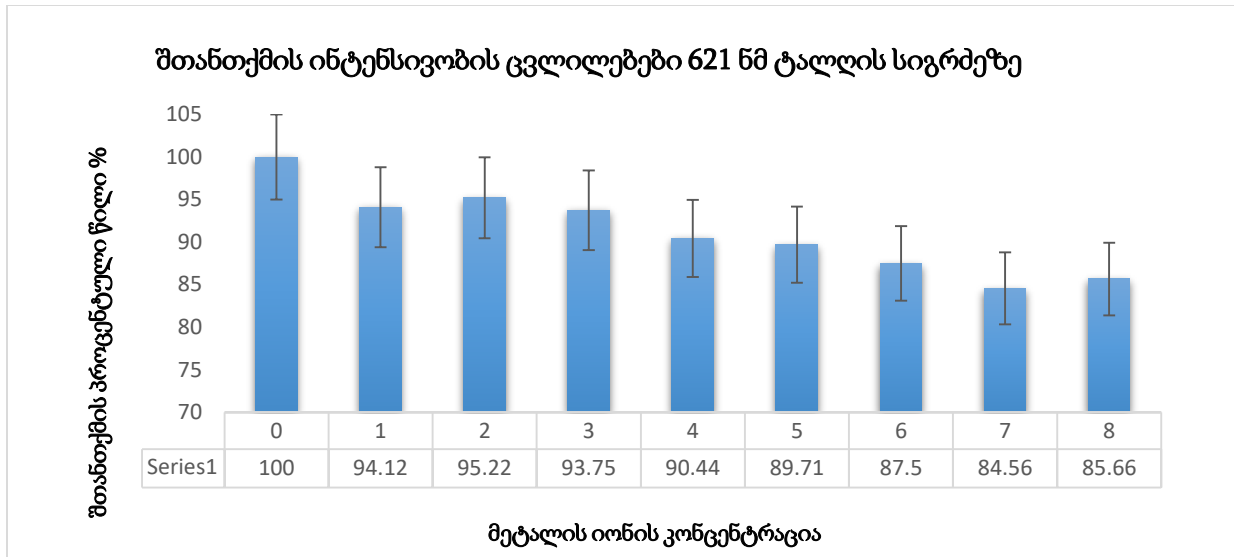
სურათი 16. Cr(III) ის გავლენა სპირულინა პლატენსის შთანთქმის ინტენსივობაზე [Cr(III)] 1 →8 (0→7) მმოლი კონცენტრაციის პირობებში

სურათი 16.- ზე ნაჩვენებია სპირულინას უჯრედებზე სამვალენტანი ქრომის იონების გავლენა. მრუდი 1 წარმოადგენს სპირულინა შთანთქმის სპექტრს ქრომის გარეშე. როგორც ნახაზიდან ჩანს ქრომის იონების დამატებით მცირდება შთანთქმის ინტენსივობა 440ნმ, 621ნმ, 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე. ეს ცვლილება არ ატარებს მკაფიო ხასიათს. 440, 621 და 681 ნმ -ზე შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილებები ვიზუალურად ნაჩვენებია შემდეგ ნახაზებზე (სურათები 17, 18, 19), სადაც აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია მეტალის იონის კონცენტრაცია, ხოლო ორდინატთა ღერძზე შთანთქმის პროცენტული წილი. მონაცემები გაზომილია სამჯერ და გასაშუალებულია, სტანდარტული შეცდომა არ აღემატება 7% ს.

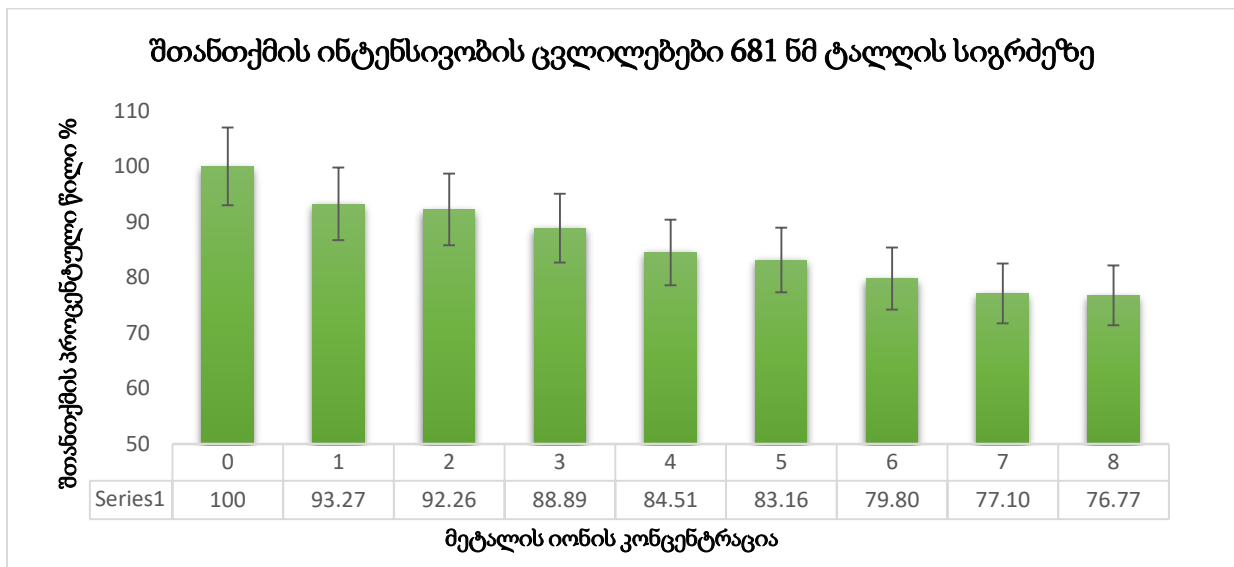
440 ნმ ტალღის სიგრძეზე, სადაც გაერთიანებულია ქლოროფილისა და კაროტინოიდების სპექტრები მეტალის იონის გავლენა არ არის მკაფიოდ გამოხატული. ხოლო რაც შეეხება 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებს, რომლებიც შეესაბამება ფიკოციანინისა და ქლოროფილის სპექტრებს მეტალის გავლენა შედარებით მკაფიოდ დაიკვირვება. Cr(III) კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად მცირდება შთანთქმის პროცენტული წილი, ფიკოციანინის შემთხვევაში 85%, ხოლო ქლოროფილის შემთხვევაში 77% -მდე. რაც მიუთითებს რომ *S.platensis* ზემოთ აღნიშნული პიგმენტები იკავშირებენ მეტალთა იონებს, რის შედეგადაც მათი შთანთქმის ინტენსივობა მცირდება.



სურათი 17. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე Cr (III) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0→7 მმოლი)

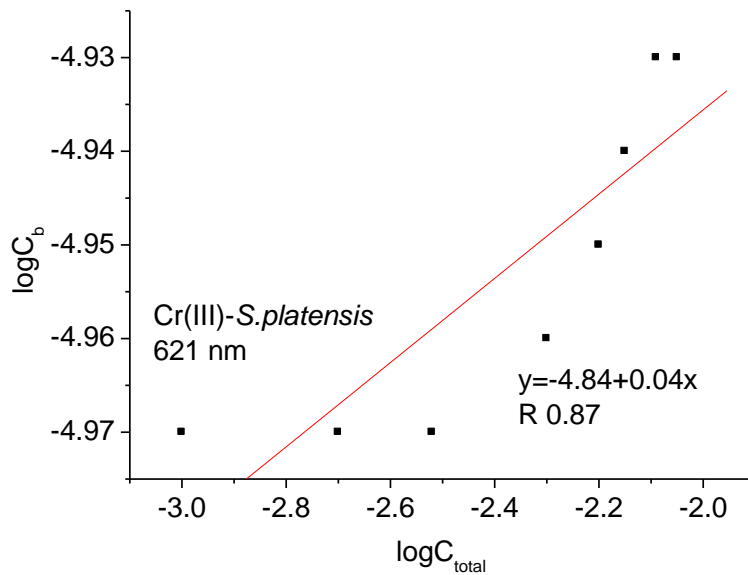


სურათი 18. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 621 ნმ ტალღის სიგრძეზე Cr (III) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0→8 მმოლი)

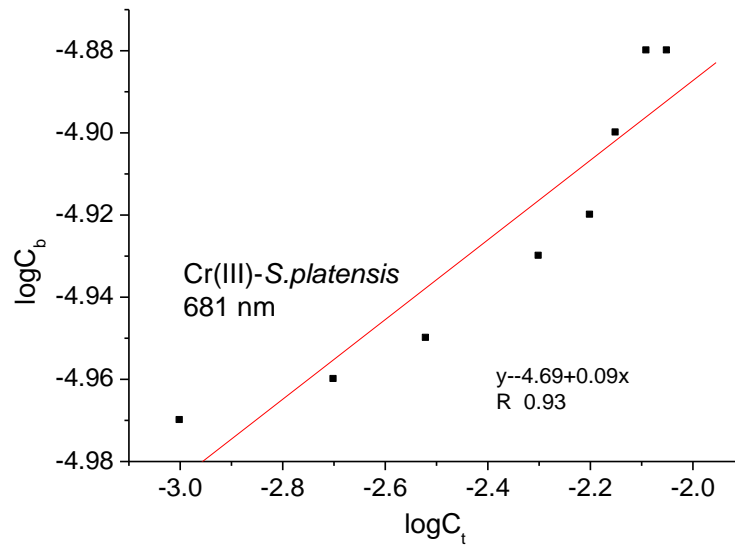


სურათი 19. Cr (III) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 → 8 მმოლი) შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე

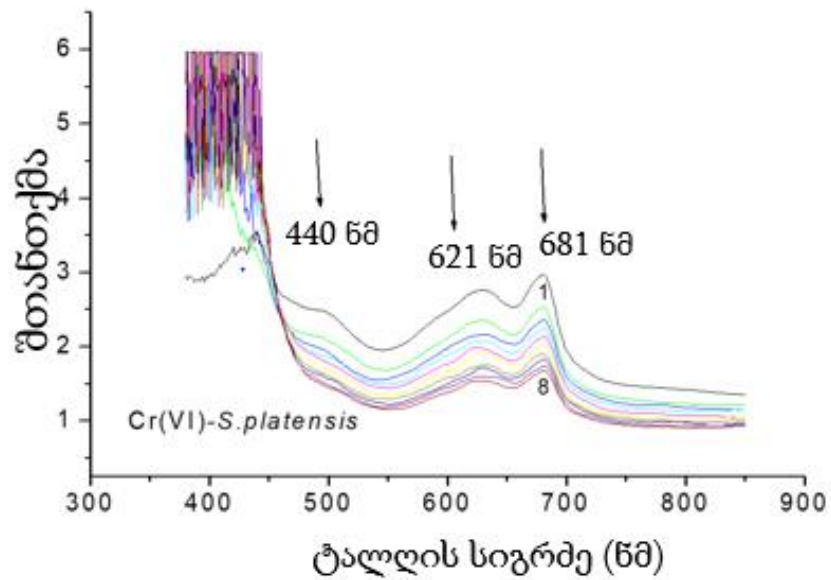
რაოდენობრივად სამვალენტიანი ქრომის ურთიერთქმედება სპირულინას უჯრედებთან ხასიათდება შეკავშირების კონსტანტით, რომელიც ჩვენს მიერ გამოთვლილი იქნა ფრეიდლიხის განტოლების დახმარებით. გრაფიკულად ეს დამოკიდებულია ნაჩვენებია შემდეგ სურათებზე (სურ.20, 21). ნაჩვენები წერტილები ექსპერიმენტულია, ხოლო ამ წერტილებზე გავლებული წრფე მიღებულია ფრეიდლიხის განტოლების საფუძველზე, საიდანაც გამოთვლილი იქნა შეკავშირების კონსტანტა. შეკავშირების კონსტანტები ნაჩვენებია Cr(III)-*S.platensis* კომპლექსისათვის 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე.



სურათი 20. ბიოსორბციის იზოთერმა Cr(III)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეიდლიხის კოორდინატებში

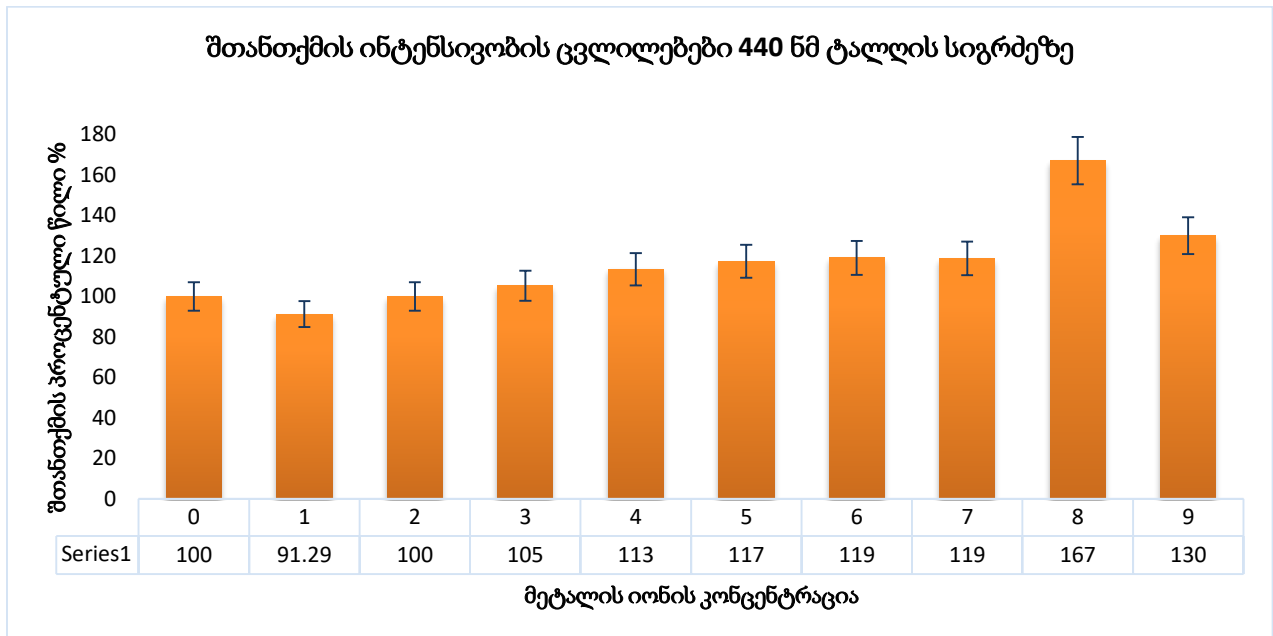


სურათი 21. ბიოსორბციის იზოთერმა Cr(III)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეილიხის კოორდინატებში

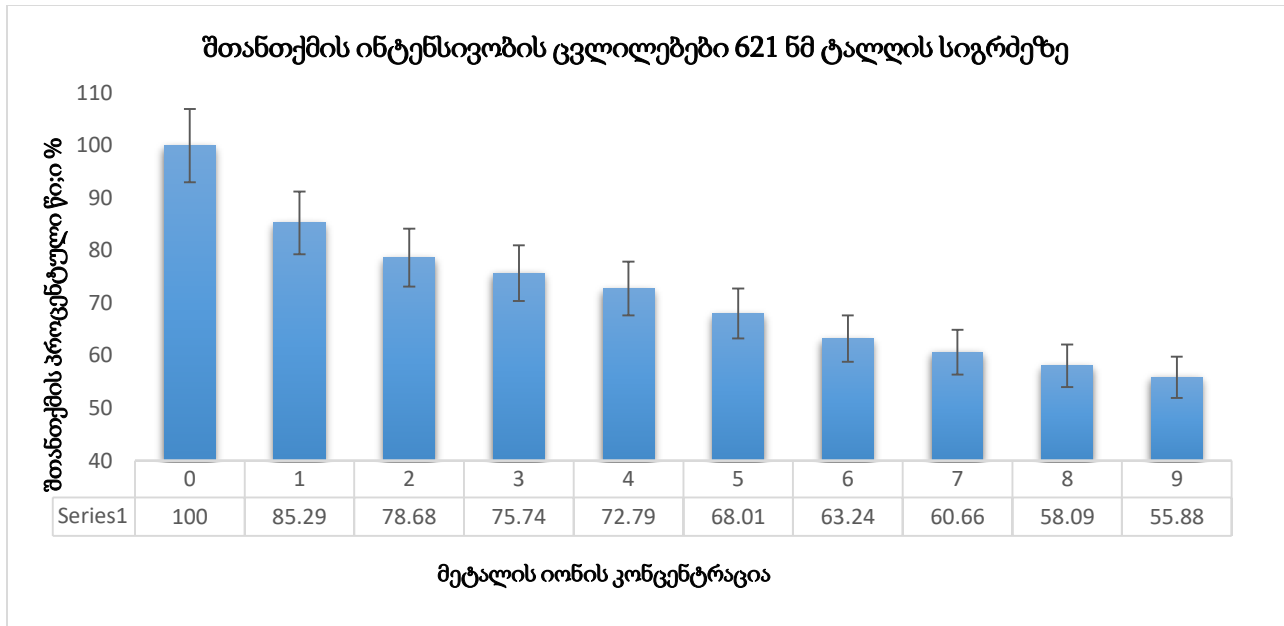


სურათი 22. Cr (VI)-ის გავლენა *S.platensis* შთანთქმის ინტენსივობაზე [Cr(VI)] 1 → 8 0-:7 მმოლი.

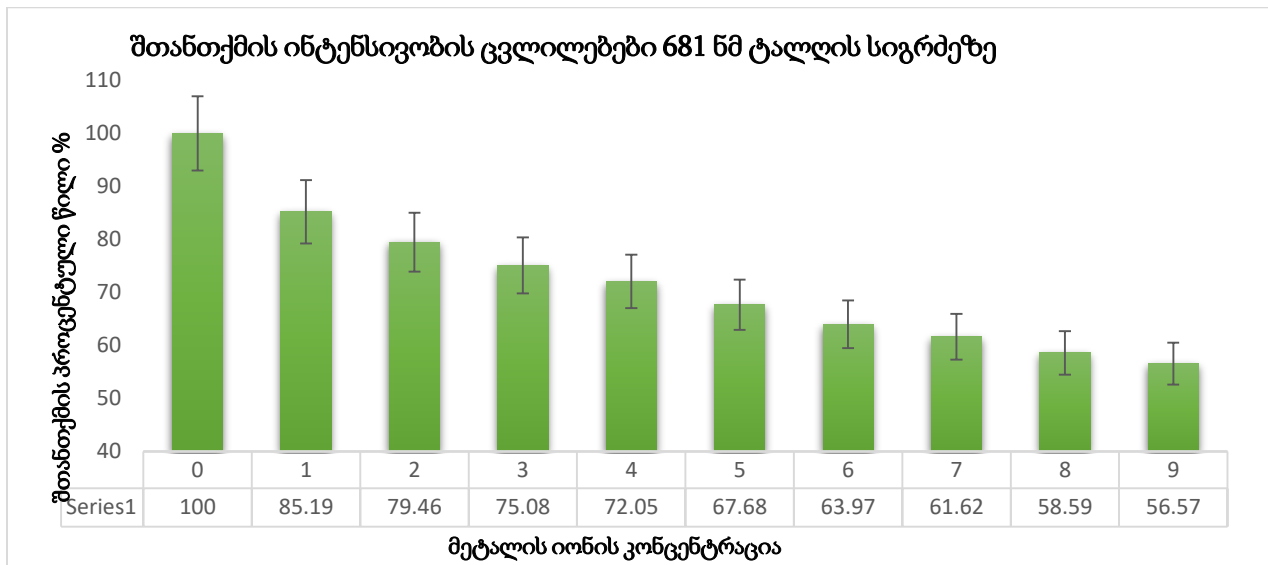
სურათი 22. ასახავს სპირულინას უჯრედებზე ექსვალენტური ქრომის იონების გავლენას. ქრომის იონების დამატებით მცირდება შთანთქმის ინტენსივობა. 621 და 681 ნმ-ზე შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილებები მკაფიოა და ვიზუალურად ნაჩვენებია შემდეგ ნახაზებზე (სურათი 23, 24, 25). 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე მეტალის იონის გავლენა მკაფიო ხასიათს არ ატარებს (სურათი 22, 23), ხოლო რაც შეეხება 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებს, ამ შემთხვევაში აშკარაა შთანთქმის პროცენტული წილის კლების ტენდენცია, სადაც ფიკოციანინის (621ნმ) შემთხვევაში შთანთქმის ინტენსივობა 55.88%-მდე მცირდება, ხოლო ქლოროფილის (681 ნმ) შემთხვევაში 56.57%-მდე. შთანთქმის პროცენტული წილის შემცირება Cr(VI)-ის გავლენით უფრო მკაფიოდ დაიკვირვება, ვიდრე Cr(III)-ის შემთხვევაში.



სურათი 23. Cr (VI) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 →9 მმოლი) შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე

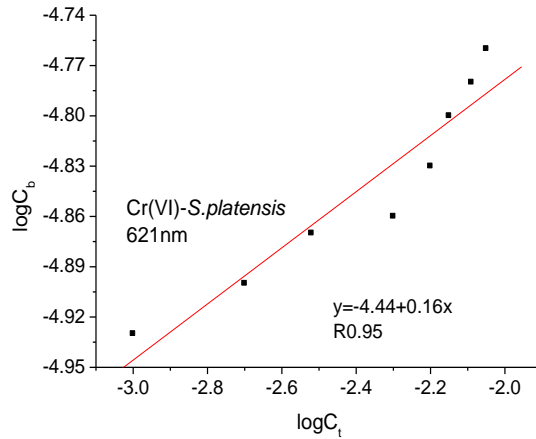


სურათი 24. Cr (VI) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 → 9 მმოლი) შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 621 ნმ ტალღის სიგრძეზე

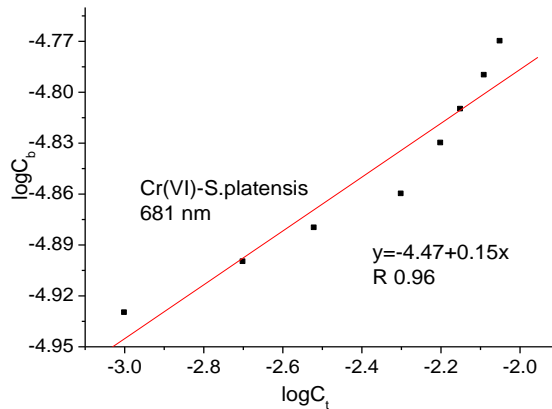


სურათი 25. Cr (VI) ის კონცენტრაციის ცვლილების (0→9 მმოლი) ფონზე შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე

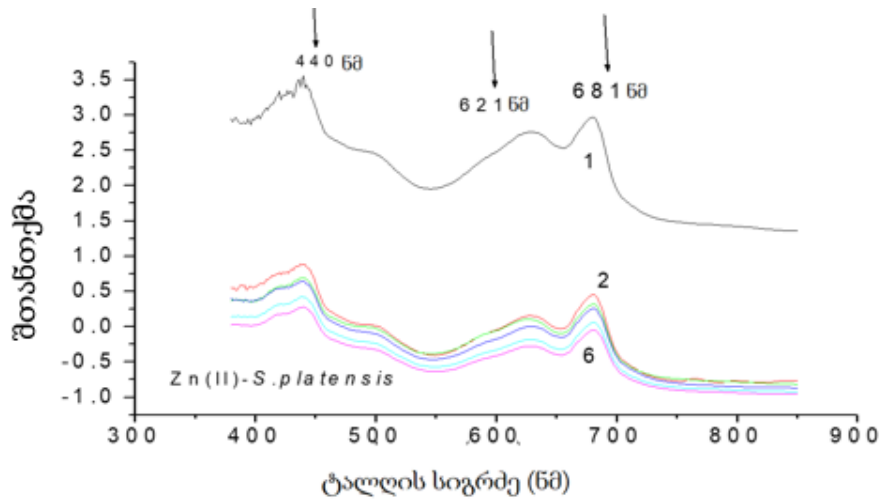
როგორც სამვალენტური ქრომის შემთხვევაში, Cr(VI)-ის ურთიერთქმედება სპირულინას უჯრედებთან რაოდენობრივად შეგვიძლია დავახასიათოთ შეკავშირების კონსტანტით, გრაფიკულად ეს დამოკიდებულია ასახულია შემდეგ ნახაზზე. შეკავშირების კონსტანტები ნაჩვენებია Cr(VI)-*S.platensis* კომპლექსისათვის 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე.



სურათი 26. ბიოსორბციის იზოთერმა Cr(VI)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეიდლიხის კოორდინატებში

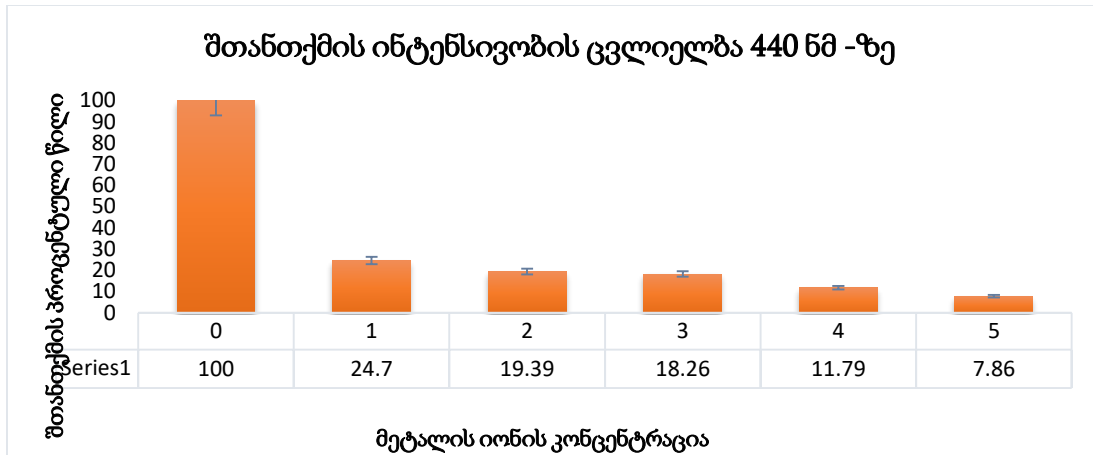


სურათი 27. ბიოსორბციის იზოთერმა Cr(VI)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეიდლიხის კოორდინატებში

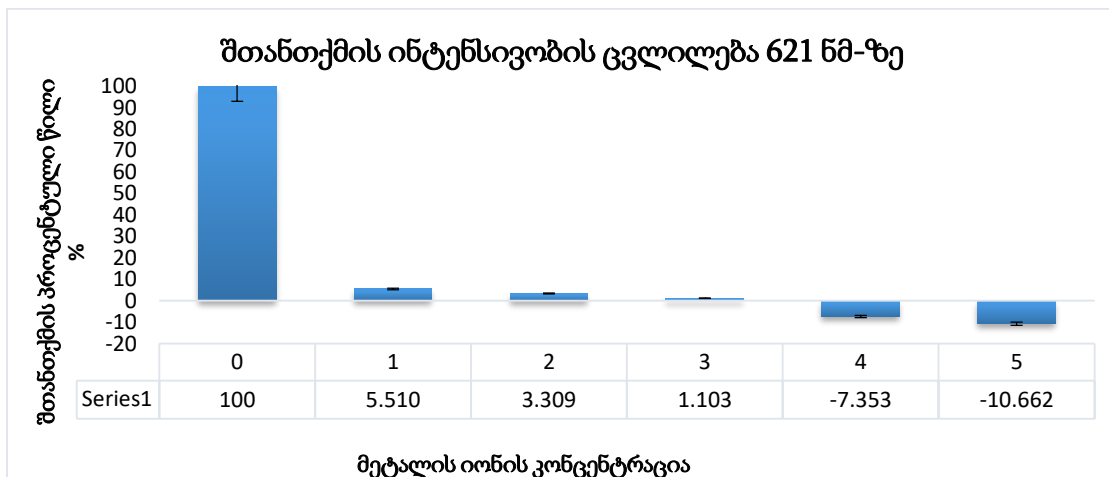


სურათი 28. Zn(II) ის გავლენა *S.platensis* შთანთქმის ინტენსივობაზე 1→6 [Zn(II)] 0-:5 მმოლი

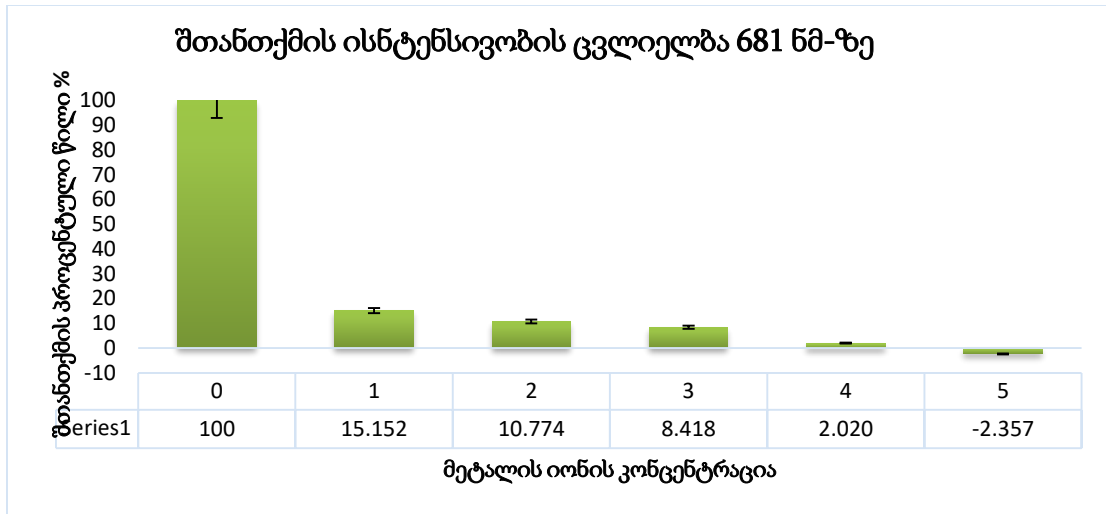
სურათი 28. ასახავს Zn(II) იონების გავლენას *S.platensis* უჯრედებზე, თუთიის იონების დამატებით მცირდება შთანთქმის ინტენსივობა 440ნმ, 621ნმ, 681ნმ ტალღის სიგრძეებზე, რაც თვალსაჩინოდაა წარმოდგენილი სურათი 24,25,26-ზე. მეტალის ზეგავლენით, სამივე ტალღის სიგრძეზე შთანთქმის მნიშვნელობები მკვეთრად მცირდება. შთანთქმის ინტენსივობის შემცირება ვიზუალურად გრაფიკებზეც იოლი შესამჩნევია. თუთიის იონი აქტიურად უკავშირდება *S.platensis* პიგმენტებს, რომლებიც შეესაბამება აღნიშნულ ტალღის სიგრძეებს. 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე შთანთქმის ინტენსივობა მცირდება 7.86%- მდე, 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე კი ადგილი აქვს სრულ გაჯერებას.



სურათი 29. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე Zn(II) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 →5მ მოლი)

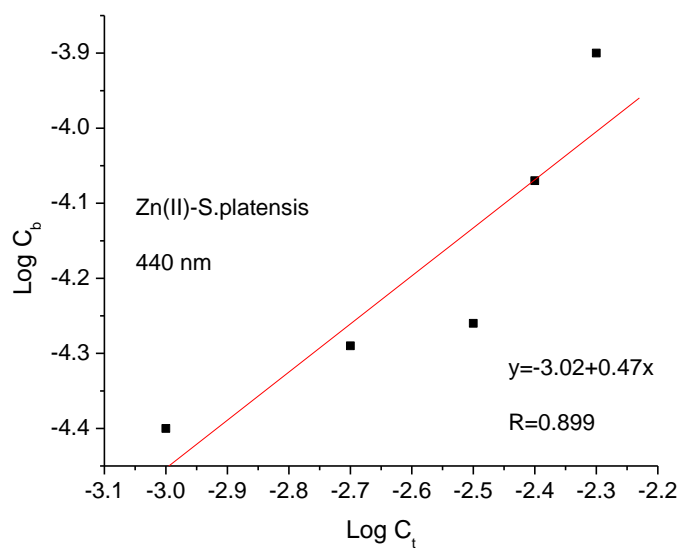


სურათი 30. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 621ნმ ტალღის სიგრძეზე Zn(II) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 →5 მ მოლი)

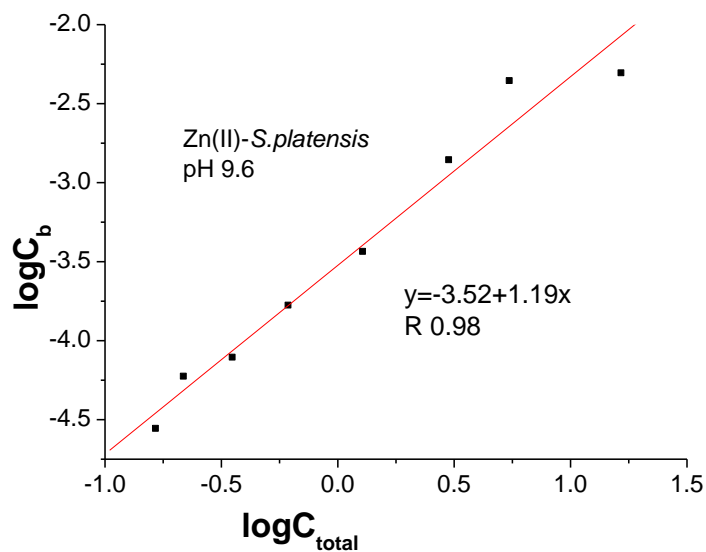


სურათი 31. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე Zn(II) ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (0 →5 მ მოლი)

რაოდენობრივად Zn(II)-ის ურთიერთქმედება სპირულინას უჯრედებთან ხასიათდება შეკავშირების კონსტანტით, რომელიც ჩვენს მიერ გამოთვლილი იქნა ფრეიდლიხის განტოლების დახმარებით. გრაფიკულად ეს დამოკიდებულია ნაჩვენებია შემდეგ სურათებზე (32,33). შეკავშირების კონსტანტები ნაჩვენებია Zn(II)-*S.platensis* კომპლექსისათვის 440 ნმ და წონასწორული დიალიზის შედეგად მიღებული მონაცემების საფუძველზე (სურ. 33).



სურათი 32. ბიოსორბციის იზოთერმა Zn(II)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეიდლიხის კოორდინატებში მიღებული უი-ხილული სპექტროსკოპიის დახმარებით

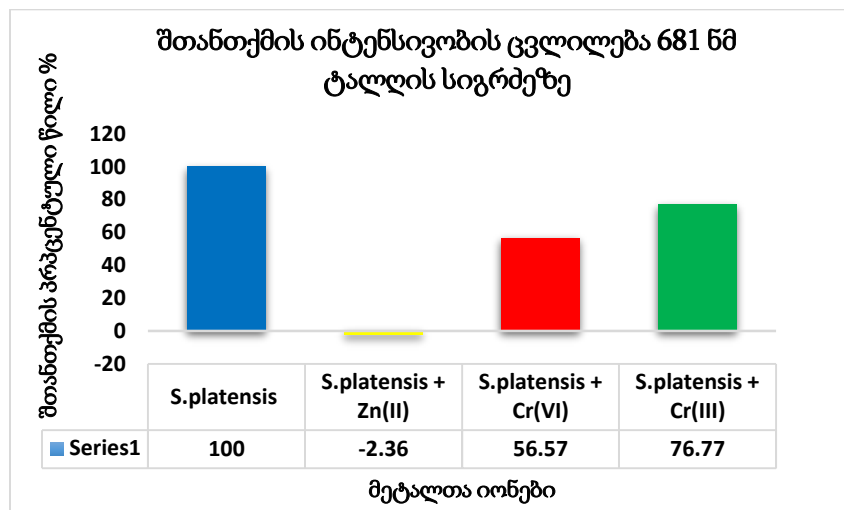
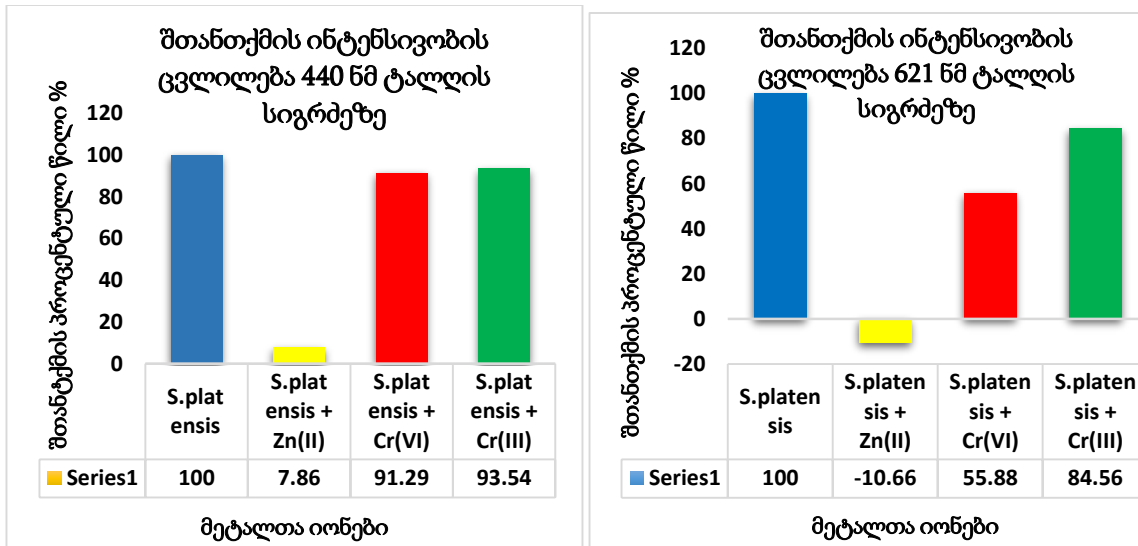


სურათი 33. ბიოსორბციის იზოთერმა Zn(II)-*S.platensis* კომპლექსისათვის ფრეიდლიხის კოორდინატებში მიღებული წონასწორული დიალიზის გამოყენებით

მიღებული შედეგებით აშკარაა, რომ თუთის ადსორბცია უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს, ვიდრე ქრომის იონების. ეს კარგად ჩანს მეტალთა იონების შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილებათა შედარებისას (სურ.34), ასევე შეკავშირების კონსტანტების მნიშვნელობების გაანალიზებით, რომელიც წარმოდგენილია ცხრილებში:

ცხრილი 9. Cr (III), Cr(VI)-სა და Zn(II) ის შეკავშირების კონსტანტათა ლოგარითმები და კორელაციის კოეფიციენტები 621ნმ და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე

	Cr (III)		Cr (VI)		Zn (II)	
	შეკავშირების კონსტანტა Log K	კორელაციის კოეფიციენტი R	შეკავშირების კონსტანტა Log K	კორელაციის კოეფიციენტი R	შეკავშირების კონსტანტა Log K	კორელაციის კოეფიციენტი R
<i>S.platensis</i> (440ნმ)					-3.02	0.89
<i>S. platensis</i> (621 ნმ)	-4.84	0.87	-4.44	0.95		
<i>S. platensis</i> (681 ნმ)	-4.69	0.93	-4.47	0.96		
<i>S.platensis</i>					-3.52	0.98



სურათი 34. შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილებები 440, 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე Zn(II), Cr(III), Cr(VI) იონების გავლენით

შეკავშირების კონსტანტების მიხედვით, ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა დაფიქსირდა **Zn(II)**-სთვის, სადაც შეკავშირების კონსტანტის ლოგარითმი -3.52- ის ტოლია.

Cr (III)-ის შემთხვევაში 621 ნმ ტალღის სიგრძეზე ტოლია -4.84, 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე კი -4.69. **Cr(VI)**-ისთვის 621 ნმ ტალღის სიგრძეზე -4.44, 681 ნმ ტალღის სიგრძეზე კი -4.47. მონაცემებს შორის კორელაცია ძირითად შემთხვევაში მეტია $R=0.9$ ზე, გამონაკლისს

წარმოადგენს 621 ნმ ტალღის სიგრძეზე Cr(III)- ის კორელაციის კოეფიციენტი, რომელიც $R=0.87$ ის ტოლია.

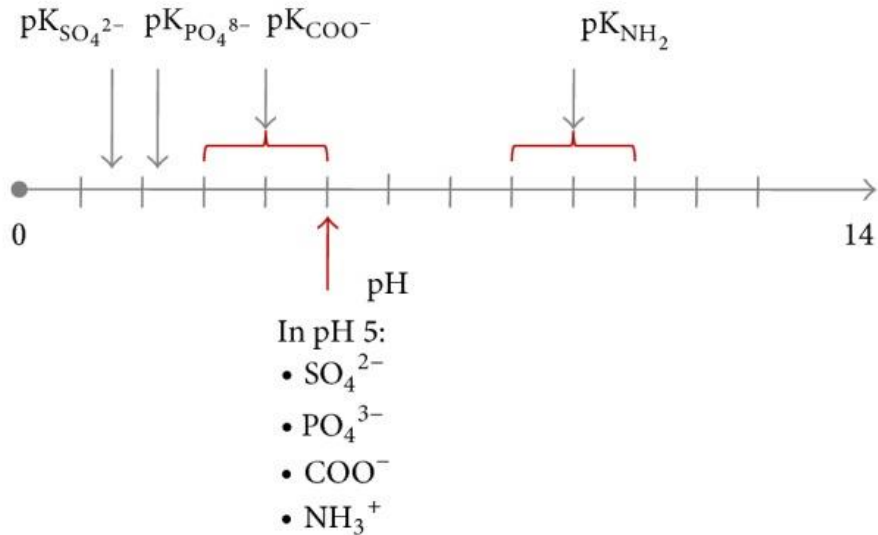
ცხრილი 9. და სურათი 34.-დან კარგად ჩანს ციანობაქტერია *S. platensis* მიერ მეტალთა ყველაზე მაღალი ბიოსორბცია დაფიქსირდა ორვალენტიანი თუთიის შემთხვევაში, შემდეგ ექვს ვალენტიანი ქრომის და ბოლოს სამვალენტიანი ქრომისათვის.

ლიტერატურიდან ცნობილია, მიკრო წყალმცენარის უჯრედის ზედაპირზე ძირითადად წარმოდგენილი ფუნქციონალური ჯგუფებია: კარბოქსილი, ფოსფორილი(PO_3), სულფონი, ჰიდროქსილი და ამინო ჯგუფები, რის გამოც ბიომასა ამფოტერული ბუნებისაა. ამინო ჯგუფები, რომელთაც პროტონი ემატება დადებითად არის დამუხტული, ხოლო დეპროტონირებული ნეიტრალურად, პროტონის მოშორების შემთხვევაში უარყოფითად. ეს მნიშვნელოვანია, როდესაც კონცენტრირებული ბიომასა ურთიერთქმედებს სხვა და სხვა იონებთან და შედეგად ბიომასის ელექტრული მუხტი მართავს სორბატის ადსორბციას.

ცხრილში 10. მოცემულია მიკრო წყალმცენარის უჯრედის ზედაპირზე არსებული ფუნქციონალური ჯგუფები და მათი შეკავშირების კონსტანტები. ცხრილიდან ჩანს ყველაზე დიდ მნიშვნელობას შეკავშირების კონსტანტა pK_a (დისოციაციის კონსტანტა) კარბოქსილის ფუნქციონალურ ჯგუფთან ავლენს, ამგვარად შეგვიძლია ვთქვათ რომ სწორედ აღნიშნულ ჯგუფთან ხდება მეტალთა იონების უპირატესი დაკავშირება.

ცხრილი 10. მიკრო წყალმცენარის ზედაპირზე არსებული ფუნქციური ჯგუფები და მათი შეკავშირების კონსტანტები[1]

ფუნქციონალური ჯგუფი	მიკროწყალმცენარე <i>Spirulina sp.</i>	
	pK _a	კონცენტრაცია Meq g ⁻¹
კარბოქსილი	2.77	0.998
ფოსფორილი	6.96	0.573
ამონი, ან ჰიდროქსილი	10.8	0.889
ჯამი		2.46



სურათი 35. მიკრო წყალმცენარის უჯრედის ზედაპირზე არსებული ფუნქციური ჯგუფების იონიზაციის ხარისხის დამოკიდებულება pH ზე.

Spirulina sp.-ის იზოელექტრული წერტილი 2,8-3,5-ის ტოლია. დაბალ pH ზე დადებითად დამუხტული ჯგუფები (მაგ. ამინო ჯგუფი) მიიზიდებიან ანიონებისაკენ და განიზიდებიან კათიონებისგან, ხოლო მაღალი pH ის პირობებში უარყოფითად დამუხტული ჯგუფები (მაგ. კარბოქსილი) მოქმედებენ პირიქით. იონიზაციის ხარისხის ცვლილება ფუნქციონალური

ჯგუფებისათვის დამოკიდებულია pH-ზე, რომელიც სურათზეა ნაჩვენები. ფუნქციონალური ჯგუფების ჩამონათვალი (წითელი ისრით), სადაც $\text{pH}=5$ [40]. პირველადი pH-ის ეფექტი დაკავშირებულია უჯრედის კედლის მემბრანაზე წარმოდგენილი ფუნქციური ჯგუფების განსხვავებულ პროტონიზაციაზე (ჩვენი კვლევა მიმდინარეობდა $\text{pH} = 9.6$ -ზე).

ლიტერატურის მიხედვით ექსპერიმენტულად ნანახია *Spirulina sp*-ის შემდეგი ფუნქციური ჯგუფები: $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}$ და $-\text{C}-\text{O}$, კვლევის შედეგად დადასტურდა, რომ *Spirulina sp* აქვს პოტენციური აითვისოს მეტალთა იონები შემდეგი ფუნქციონალური ჯგუფების საშუალებით $-\text{C}=\text{O}$ და $-\text{OH}$. ურთიერთქმედება მეტალის იონებს Cu(II) და Cr(III) -სა და *Spirulina sp* შორის უჩვენებს რომ მეტალთა იონები უპირატესად უკავშირდებიან $-\text{C}=\text{O}$ ფუნქციურ ჯგუფებს [21].

Spirulina platensis მიერ Cr(VI) -ის ბიოსორბციის უნარის შესწავლა წყალ ხსნარებში განხილულია ლიტერატურაში [40], სადაც ექსპერიმენტულად მიღებულია ოპტიმალური პირობები, რომელშიც Cr(VI) -ის საწყისი კონცენტრაცია იყო 50 მგ/ლ. აღნიშნული კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ *S.platensis* შესაძლებელია გახდეს Cr(VI) -ის ალტერნატიული კომერციული ადსორბენტი.

- ადსორბენტის ოპტიმალური დოზა - 1გ/ლ
- ოპტიმალური pH- 3.0
- კონტაქტის დრო - 30 წთ
- ტემპერატურა - 303 K (29.85°C) [15]

ლიტერატურის [36] მიხედვით *S.platensis* ფხვნილი უფრო აქტიურად ახდენს Cr(III) -ის ბიოაკუმულაციას ვიდრე ცოცხალი სპირულინა, pH ასევე მნიშვნელოვანი ფაქტორია, რომელიც სამვალენტური ქრომის აკუმულაციისათვის 7-ის ტოლია, ასევე საჭიროა სინათლის ინტენსივობა და ტემპერატურა.

ჩვენი კვლევა მიმდინარეობდა სპირულინას ცოცხალ, ინტაქტურ უჯრედებზე, სადაც უარყოფითად დამუხტული იონების სიჭარბის გამო შეცვლილია უჯრედის კედლის პროტონიზაცია, ანუ უარყოფითადაა დამუხტული. Zn(II) იონების ბიოსორბციის მაღალ

ეფექტურობა გამოწვეულია იონის დადებითი მუხტით, რომელიც ელექტრო სტატიკური ურთიერთქმედებით მიიზიდება უარყოფითი მუხტისკენ.

არსებული pH ის პირობებში, არეში არსებული უარყოფითი პროტონიზაციის ფონზე ფერხდება Cr(VI) დაკავშირება ლიგანდებთან, რადგან ექსვალენტიანი ქრომი, წარმოქმნის უარყოფითად დამუხტულ იონს და განიზიდება უარყოფითად დამუხტული ლიგანდებისგან. არსებობს ჰიპოთეზა რომ Cr(VI) წარმოქმნის მრავალმხრივ კავშირებს, რის შედეგადაც ბლოკავს აქტიურ ცენტრებს და ხელს უშლის სხვა იონების დაკავშირებას.

რაც შეეხება Cr(III)-ს, მისი ოქტაედრული აქვა კომპლექსი თანდათანობით ახდენს ჩანაცვლებული წყლის მოლეკულების ჩამოშორებას და უჯრედის უარყოფითად დამუხტულ ლიგანდებთან დაკავშირებას. ჩამოშორებისა და დაკავშირების პროცესი მოითხოვს დიდი დროს.

IV. დასკვნა

სპირულინა პლატენსის ცოცხალ, ინტაქტურ უჯრედებს, სასიცოცხლო ციკლის სტაციონალურ ფაზაში გააჩნიათ Zn(II), Cr(III), Cr(VI)-ის იონების ბიოსორბციის განსხვავებული უნარი.

ბიოსორბციის ეფექტურობა დამოკიდებულია სპირულინას კომპონენტების (ქლოროფილი, ფიკოციანინი, კაროტინოიდები) მიერ აღნიშნული იონების შთანთქმის უნარზე.

- ✓ Zn(II) იონები მაღალი ეფექტურობით ურთიერთქმედებენ სპირულინას კომპონენტებთან. ეფექტურობის მიხედვით ეს დამოკიდებულება ატარებს შემდეგ ხასიათს : ფიკოციანინი > ქლოროფილი > ქლოროფილი+კაროტინოიდები;
- ✓ Cr(VI)-ის იონები ურთიერთქმედებენ სპირულინა პლატენსის ცალკეულ კომპონენტებთან. ეფექტურობის მიხედვით ეს დამოკიდებულება ატარებს შემდეგ ხასიათს: ქლოროფილი ≈ ფიკოციანინი > ქლოროფილი+კაროტინოიდები;
- ✓ Cr(III) იონები შედარებით ნაკლებად ურთიერთქმედებენ სპირულინას ცალკეულ კომპონენტებთან. ეფექტურობის რიგი შემდეგი სახისაა: ქლოროფილი > ფიკოციანინი > ქლოროფილი+კაროტინოიდები

ბიოსორბციის განსხვავებული ეფექტურობის განმარტობებელი მექანიზმები ყოველ კონკრეტულ მეტალზე კომპლექსური ფაქტორებით არის განპირობებული და შემდგომი კვლევის საგანს წარმოადენს.

გამოყენებული ლიტერატურა:

1. Agnieszka Dmytryk, Agnieszka Saeid, Katarzyna Chojnacka. 2014. Biosorption of Microelements by Spirulina: Towards Technology of Mineral Feed Supplements. p.2.
2. Ahmad A., Ghufran R., Wahid Z. A.2010. Cd, As, Cu, and Zn Transfer through Dry to Rehydrated Biomass of Spirulina Platensis from Wastewater, Polish J. of Environ. Stud.19(5), pp. 887-893
3. Ali A. Al-Homaidan, Hadeel J. Al-Houri, Amal A. Al-Hazzani, Gehan Elgaaly, Nadine M.S. Moubayed. 2014. Biosorption of copper ions from aqueous solutions by Spirulina platensis biomass. Arabian Journal of Chemistry. pp. 57-62
4. Ali A. Al-Homaidana, Jamila A. Alabdullatifa, Amal A. Al-Hazzania, Abdullah A. Al-Ghanayemb, Aljawharah F. Alabbada. 2015. Adsorptive removal of cadmium ions by Spirulina platensis dry biomass. Saudi Journal of Biological Sciences. pp. 795–800.
5. Alluri H. K., Ronda S.R., Settalluri V.S., Bondili J.S., Suryanarayana. V., Venkateshwar. P. 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal African, Journal of Biotechnology, 6 (25), pp. 2924-2931.
6. Alexander N. Alazer and Suen Fang. 1972. Chromophore Content of Blue-Green Algal Phycobiliproteins. The Journal of Biological Chemistry. p.661.
7. Arti Hansda, Vipin kumar and Anshumali. 2015. "Biosorption of Copper by Bacterial Adsorbents: A Review." Environmental Toxicology pp.49.
8. A.Patel, S.Mishr, R.pawar, P.Ghosh. 2005. Protein Expression and Purification.40 pp. 248-255
9. Ayansina Segun Ayangbenro and Olubukola Oluranti Babalola. 2017. "A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents." Environmental Research and Public Health.pp.2-16
10. Bennet A. Bogorad L. 1973.Complementary chromatic adsorption in a filamentous blue-green algae. J. cell.biol.58, 419-435

11. Belay A. Mass culture of spirulina outdoors.- The Earthrise Farms experience. In: Vonshak, A., Ed. 1997 *Spirulina platensis* (Arthrospira). Physiology, cell-biology and biotechnology. Taylor and Francis. London. pp. 131-158.
12. Bender, J., Gould J.P., Vatcharapijarn Y., Young J.S. and Phillips P. 1994. Removal of Zinc and Manganese from Contaminated Water with Cyanobacteria Mats, *Water Environ. Research.* 66(5), pp.679-683.
13. Belokobyl'skii A.I., Tsibakhashvili N.I., Rcheulishvili A.N., Khizanishvili A.I., Mosulishvili L.M. 2001. Binding of Cd(II) ions by C-phycoerythrin during *Spirulina platensis* cell growth. *Biofizika.* 46(4), pp.652-655.
14. Drora Kaplan. 2013. Absorption and Adsorption of Heavy Metals by Microalgae. Israel. pp. 601-605
15. Elumalai Gunasundari and Ponnusamy Senthil Kumar. 2017. Higher adsorption capacity of *Spirulina platensis* alga for Cr(VI) ions removal: parameter optimisation, equilibrium, kinetic and thermodynamic predictions. Pp. 317 – 328
16. Eteri Gelagutashvili. 2014. Biosorption of heavy metals by *Spirulina platensis* and their Components, invited chapter in collected book: *Plants and Microbes* (eds: Dr. Goyal & Chauhan), ISBN-10 :8185708304, chapter 9, 154-174
17. E. Gelagutashvili, E. Ginturi, A. Rcheulishvili. 2014. Mobility of Cr(VI) by *Spirulina platensis* and *Arthrospira* species. et al. *Nano Studies*, 9, 163-166
18. Gardea-Torresdey J.L., Becker-Hapak M.K., Hosea J.M. and Darnell D.W. 1990. Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Groups on Metal Ion Binding. *Environ. Sci. Technol.* 19, pp.1372-1379.
17. Gupta Mahendra K., Kumari Kiran, Shrivastava Amita and Gauri Shikha. 2014. "BIOREMEDIATION OF HEAVY METAL POLLUTED ENVIRONMENT USING RESISTANT BACTERIA ." *Journal of Environmental Research And Development* 883-884.
18. Freundlich, 1906. Adsorption in solutions, *Phys. Chem.* 57, pp.384-410

19. Hilda Zulkifli, Zazili Hanafiah, Didi Jasantri, Aldes Lesbani. 2016. The Relationship of Culture Media Composition and Chemical Composition on *Spirulina* sp for Metal Ion Adsorbent. pp.58-71
20. Inga Zinicovscaia, Gheorghe Duca Liliana Cepoi, Tatiana Chiriac, Ludmila Rudi, Tatiana Mitina, Marina V. Frontasyeva, Sergey Pavlov, Svetlana F. Gundorina; *Biotechnology of Metal Removal from Industrial Wastewater: Zinc Case Study*. p. 1.
21. Inga Zinicovscaia. 2017. Application of *Arthrospira* (*Spirulina*) *Platensis* biomass for silver removal from aqueous solutions. p.1
22. Joianlong Wang, Can Chen. 2009. "Biosrbents for heavy metals removal and their future." elsevier 2005. pp. 195–226
23. L. Mosulishvili, A. Belokobilsky, E. Gelagutashvili, A. Rcheulishvili, N. Tsibakhashvili ; 1997. THE STUDY OF THE MECHANISM OF CADMIUM ACCUMULATION DURING THE CULTIVATION OF *SPIRULINA PLATENSIS*; p. 107
24. L. Mosulishvili, A. Belokobilsky, E. Gelagutashvili, A. Rcheulishvili, N. Tsibakhashvili, 1997. *Proceedings of the Georgian Acad. of Sciences, Biol. series*, 23(1-6), 1997, 105-113.
25. Luciene M. Coelho, Helen C. Rezende, Luciana M. Coelho, Priscila A.R. de Sousa, Danielle F.O. Melo and Nívia M.M. Coelho · *Bioremediation of Polluted Waters Using Microorganisms*. INTECH. 1-12. 8
26. Magro CD, Deon MC, De Rossi A, Reinehr CO, Hemkemeier M, Colla LM. 2012. Chromium (VI) biosorption and removal of chemical oxygen demand by *Spirulina platensis* from wastewater-supplemented culture medium. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. pp. 1818-1824
27. Malakootian, Khodashenas Limoni, and Malakootian. 2016. The Efficiency of Lead Biosorption from Industrial Wastewater by Micro-alga *Spirulina platensis*. 1. Pp.357-366.
28. P. Rajendran, J. Muthukrishnan, P. Gunasekaran. 2003. "Microbes in heavy metal remediation." *Indian Journal of Experimental biology* pp.936-942.

29. Ruchita Dixit , Wasiullah , Deepti Malaviya , Kuppusamy Pandiyan , Udai B. Singh , Asha Sahu , Renu Shukla , Bhanu P. Singh , Jai P. Rai , Pawan Kumar Sharma , Harshad Lade and Diby Paul . 2014. "Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes ." sustainability pp.2190-2197.
30. Rajesh Dhankhar1. 2011. "Bacterial Biosorbents for Detoxification of Heavy." International Journal of Advances in Science and Technology pp.121-122.
31. Somayeh Dolatabadi, Seyyed Abolfazl Hosseini. 2016. Wastewater treatment using *Spirulina platensis*. Journal of Chemical, Biological, and Physical Sciences. pp.1239-1246.
32. Slotton D.G., Goldman C.R. and Frank A. 1989. Commercially Grown *Spirulina* Found to Contain Low Levels of Mercury and Lead, Nutrition Reports International., 40(2),1165-1172.
33. SEDKY H. A. HASSAN, YASSER MAHMOUD AWAD, MOHAMMAD HUMAYUN KABIR, SANG EUN OH AND JIN HO JOO. 2010. BACTERIAL BIOSORPTION OF HEAVY METALS.pp. 79-110
34. Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao. 2000. Study of the factors of Cr(III) bioaccumulation on *Spirulina platensis*. 16(1):108-12.
35. Tri Retnaningsih Soeprobawati, Riche Hariyati . 2014. "Phycoremediation of Pb+2, Cd+2, Cu+2, and Cr+3 by *Spirulina platensis* (Gomont) Geitler ." science publishing group.pp.165-167.
36. Yati Prabha, S.K. Soni, Sharmita Gupta and Sonal. 2016. Potential of Algae in Bioremediation of Wastewater: Current Research. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 697-698.693-700.
37. Wiliam J. Thiemen, Michel A. Palladino. 2004. Introduction to Biotechnology, In georgian, 244-257
38. Wolfgang Maret . 2016. "The Metals in the Biological Periodic System of the Elements: Concepts and Conjectures." Molecular Sciences pp.2-4.

39. к.б. яцимирский, 1996.Введенное в биеорганическую химию. Рр. 37.

40. ф. коттон дж. уилкинсон.1969. современная неорганическая химия. издательство "мир"
москва. Рр.228-241.

41. http://www.chemistry.ge/periodic_table/index.php