

## ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© Ж. Н. Кайнарбаева, А. М. Картай, Р. Б. Сариева,  
Б. К. Доненов, М. Б. Умерзакова\*

Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, Алматы, Казахстан  
\* E-mail: umerzak@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2019 г.  
После доработки 22 марта 2019 г.  
Принята к публикации 25 мая 2019 г.

*Из сухой биомассы микроводорослей (спирулина, *Volvoxoccus balkhashus* и дикого штамма культуры содового озера Сугур) выделены масла, осуществлена их переэтерификация метанолом с последующей модификацией моноэтаноламином и этиленгликолем. Проведена оценка поверхностно-активных свойств масел полученных продуктов реакций. Выявлено, что они обладают способностью снижать показатель поверхностного натяжения воды до 16–32 мН·м<sup>-1</sup>, что свидетельствует о возможности использования биомассы изучаемых культур в качестве сырья для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ. Показано, что по поверхностно-активным свойствам пиролизные липиды исследованных образцов культур микроводорослей в порядке убывания их активности располагаются в ряд *Volvoxoccus balkhashus* > культура Сугур > спирулина, связанный с составом их липидных фракций. Приведены сравнительные данные по определению количественных показателей процесса накопления биомассы спирулины в различных питательных средах. Показано, что использование альтернативных ресурсов: источника основного биогенного элемента углерода в питательной среде (сода-сырец) и геотермальной гидрокарбонатной воды в качестве жидкой основы — приводит к увеличению выхода производимой биомассы.*

Ключевые слова: биомасса; экстракция; липиды; переэтерификация; эфиры жирных кислот; поверхностно-активные свойства

DOI: 10.1134/S0044461819070119

Известно, что биомасса спирулины очень богата аминокислотными соединениями (65–70% белковых соединений), вторым лидирующим компонентом ее состава являются углеводы (полисахариды), в количестве 7–8% находятся липиды, и их можно производить для создания поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. ПАВ, получаемые из биомассы микроводорослей, в основном характеризуются биоразлагаемостью, что является их преимуществом. Хотя биоразлагаемые ПАВ традиционно производятся из масел высших растений, желателен использование альтернативных возобновляемых источников, которые не конкурируют с цепочкой поставок пищевых продуктов, таких как микроводоросли. Микроводоросли обладают высокой продуктивностью биомассы, высокими скоростями роста, возможностью произрастать на маргинальных и бесплодных

землях, в соленой воде, а также использовать солнечный свет и газ CO<sub>2</sub> в качестве питательных веществ [2]. Биомасса микроводоросли также содержит гликолипиды, фосфолипиды и нейтральные липиды, кроме того, сахара, стеролы, терпены и жирные кислоты, которые служат основными функциональными компонентами природных ПАВ [3]. В частности, сахараиды, пептиды и аминокислоты могут быть использованы в качестве исходного материала со значительными гидрофильными свойствами в производстве биоразлагаемых ПАВ. В качестве гидрофобного соединения из липидной составляющей микроводоросли могут выступать жирные спирты. Поэтому с целью создания сырьевой базы для синтеза новых биоразлагаемых ПАВ были начаты работы по получению биомассы спирулины в условиях Казахстана с использованием различных альтернативных источников биогенных

элементов питательной среды и энергии, оценке поверхностно-активных свойств липидной фракции сухой биомассы микроводоросли [4]. Для исследования использовали биомассу спирулины, выработанную способом автотрофного ее культивирования [5]. Поскольку применение дистиллированной воды при производстве спирулины в больших масштабах является экономически неоправданным, дистиллированная вода была заменена на более доступную природную, не содержащую посторонних примесей [4]. Учитывая, что стандартная питательная среда для Спирулины имеет щелочную природу, применяли геотермальную воду подземной скважины № 20а (Шаульдерская группа геотермальных вод, расположенная в северо-западной части Арысского артезианского бассейна, на территории райцентра Шаульдер Отырарского района Туркестанской области, Казахстан). Изучением химического состава и некоторых характеристик этой воды показано, что подземная вода имеет гидрокарбонатную природу и вполне может быть пригодной для использования в качестве основы питательной среды для культивирования в промышленных условиях спирулины.

Известно, что природа питательной среды является основным фактором, предопределяющим процесс формирования компонентного состава образующейся биомассы и в итоге ее поверхностно-активные свойства, что позволяет целенаправленно проводить биосинтез сырья для производства ПАВ. Авторами работы [6] показана возможность управления поверхностно-активными свойствами экстракта биомассы микроводоросли Спирулины: полное исключение фосфора и повышенное содержание азота в питательной среде привели к получению экстракта биомассы, которому соответствует низкий уровень показателя поверхностного натяжения ( $31.2 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Кроме того, от состава питательной среды зависит выход биомассы микроводоросли [7]. При этом в результате замены части известной среды Заррука на органическую вытяжку куриного помета (богатого азотом и фосфором) повышена продуктивность и снижена себестоимость биомассы.

В настоящей работе приведены результаты исследований по оценке поверхностно-активных свойств выделенных из биомассы микроводорослей казахстанских озер образцов масла с целью определения их применимости для получения на их основе ПАВ и варьированию альтернативных ресурсов основных биогенных элементов, а именно источника углерода, в питательной среде для увеличения выхода биомассы микроводорослей.

### Экспериментальная часть

*Получение биомассы микроводорослей.* Биомассу спирулины получали культивированием в разных питательных средах, различающихся основой жидкой питательной среды, в качестве которой служили дистиллированная вода и подземная минеральная вода, имеющая гидрокарбонатную природу, добываемая из глубины 1800 м с температурой у устья скважины  $75^\circ\text{C}$ , расположенной в п. Шаульдер Отырарского района Туркестанской области Казахстана. В качестве минералов питательной среды использовали раствор Заррука: макроэлементы ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) —  $\text{NaHCO}_3$ , 8.0;  $\text{KNO}_3$ , 2.0;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0.12;  $\text{NaCl}$ , 1.0; карбамид, 0.02;  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 0.08; а также микроэлементы ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) —  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 0.5;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 2.86;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1.81;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.222;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.079;  $\text{MoO}_3$ , 0.015;  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 0.02296;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.04398;  $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , 0.0960;  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.04398;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.01794;  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ , 0.040. Время выращивания микроводоросли составляло 17 дней в условиях естественного освещения при температуре окружающего воздуха  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ , среду аэрировали с помощью подачи чистого воздуха или смеси газа  $\text{CO}_2$  с воздухом. Биомассу отделяли путем фильтрации суспензии. Затем ее промывали пресной водой, сушили и после этого подвергали измельчению. В предлагаемой нами питательной среде товарный  $\text{NaHCO}_3$  в среде Заррука был замещен эквивалентным количеством раствора природной соды-сырца. Компонентный состав соды-сырца (%): гидрат карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 39.9; трона  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , 23.5; термонатрит  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ , 24.4; буркейт  $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$ , 12.3%.

*Определение количественных показателей роста и накопления биомассы спирулины в среде Заррука и экспериментальной среде на базе гидрокарбонатной воды и соды-сырца* проводили путем измерения оптической плотности питательной среды культур на УФ-спектрометре Perkin Elmer lambda-35 в интервале длин волн 420–650 нм, соответствующих пикам составляющих биомассу компонентов, по абсолютным величинам которых судили о характере роста и накопления биомассы в суспензии, конечную концентрацию биомассы определяли гравиметрическим методом после сбора биомассы.

*Получение липидной фракции (масло). Экстракция.* Навеску исследуемой сухой биомассы микроводоросли тщательно растирали с кварцевым песком (в количестве трехкратного объема по отношению к сухой биомассе), затем соединяли с экстрагирующим растворителем (метанол:хлороформ = 1:1) в соотно-

шении навеска сухой биомассы:экстрагирующий растворитель = 1:1 (мг:мл) и интенсивно перемешивали. Полученный экстракт после фильтрования собирали в мерную пробирку. Затем из него удалили растворитель испарением.

*Пиролиз.* 15 г исследуемой сухой биомассы микроводородосли помещали в трубчатый кварцевый реактор. Пиролиз проводили в токе инертного газа (азота) со скоростью нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup>, пробы отбирали в интервале температур 250–300 и 300–450°C. Выход масла составил 1.3 и 1.8 г соответственно. Состав полученного масла анализировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе, снабженном масс-спектрометрическим детектором.

*Синтез метиловых эфиров жирных кислот.* В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещали 91 мл (2.25 моль) метилового спирта и 218.75 г экстракционного липида. К реакционной массе добавляли 14.5 г (5 мас%) твердофазного катализатора КОН/активированный уголь. Реакционную смесь нагревали до температуры 73°C. Скорость нагрева составляла 1.2–1.3 град·мин<sup>-1</sup>. Реакционную массу выдерживали при указанной температуре в течение 8 ч. Катализатор отфильтровывали и промывали двумя порциями метанола по 200 мл и использовали повторно. Реакционную массу охлаждали до температуры 30°C и отделяли более тяжелый нижний глицериновый слой. Избыток метанола отгоняли и регенерировали. Полученные метиловые эфиры жирных кислот анализировали методами ИК-спектроскопии и ГЖХ. ИК-спектр спирулины,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1080, 1200 (C–O–C); 1750 (C=O); 2900, 2850 (CH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>); 3330 (O–H).

*Синтез амидов жирных кислот.* В трехгорлую колбу, снабженную затвором и электромеханической мешалкой (для непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса), загружали 7.5 г метиловых эфиров жирных кислот спирулины и 1.65 мл моноэтаноламина, реакционную смесь доводили до 100°C, при этой температуре добавляли 0.01 г катализатора NaOH. Затем постепенно поднимали температуру до 120°C и при этой температуре реакцию проводили в течение 3 ч. Выход продукта аминирования масла спирулины составлял 92%. Полученный амид жирных кислот спирулины анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1100 (C–OH); 1475 (амид 3); 1550 (амид 2); 1650 (амид 1); 2900, 2970 (CH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>); 3375 (O–H, N–H).

*Синтез сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля.* В трехгорлую колбу, снабженную лопушкой Дина–Старка с обратным холодильником и затвором с электромеханической мешалкой (для

непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса), загружали 3 г метиловых эфиров жирных кислот липидов спирулины и 3 мл этиленгликоля, затем в реакционную смесь добавляли 0.12 г катализатора NaOH. Реакцию проводили при 175°C в течение 3 ч. Реакционную смесь промыли последовательно теплой водой, раствором 1%-ной лимонной кислоты, теплой водой. Собрали верхний эфирный слой, воду от эфирного слоя отделяли центрифугированием. Выход продукта реакции составил 81%. Полученные сложные эфиры этиленгликоля и жирных кислот спирулины анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1070, 1090, 1210 (C–O–C); 1750 (C=O); 2920, 2850 (CH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>); 3300–3450 (O–H).

ИК-спектры записывали в растворе CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH=1:1 на стеклах KBr на ИК-спектрометре Nicolet 5700 FTIR производства Thermo Electron Corporation (США) в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

*Компонентные составы полученных липидов* определяли с помощью метода ГЖХ на приборе Agilent Technologies 5890N с масс-селективным детектором (подвижная фаза — смесь хлороформ:метанол = 1:1, об%, тип колонки HP-1) по методике [8]. Начальная температура колонки 40°C, выдержка при начальной температуре 1 мин; увеличение температуры от 40 до 220°C со скоростью 15 град·мин<sup>-1</sup> и от 220 до 320°C со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup>. Выдержка при 320°C 15 мин. Газ — гелий марки ос.ч. «5». Объем пробы 1 мкл, температура испарителя 280°C. Расшифровку хроматограмм проводили вручную путем сравнения масс-спектров исследуемых соединений с библиотечными данными NIST05.

*Оценку поверхностной активности* исследованных образцов проводили методом пластины Вильгельми на тензиометре KRUSS серии K20 EasyDyne. Измерения поверхностного и межфазного натяжения проводили в интервале температур 18–20°C при использовании термостатируемой рубашки, температура которой поддерживается с помощью циркуляционного термостата. Поверхностное натяжение водных растворов определяли в интервале их концентраций 0.001–1 мас%.

## Обсуждение результатов

Одним из основных критериев экологической безопасности и влияния на организм человека поверхностно-активных веществ является их биоразлагаемость. Биологическая совместимость с живыми организмами и нетоксичность обеспечивают усиленное их применение в фармацевтике, биомедици-

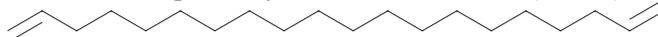
не, косметике и продуктах питания. Таким образом, большой научный интерес вызывают разработки, направленные на создание нетоксичных и биоразлагаемых ПАВ, среди которых особо выделяются ПАВ, состоящие из сложных природных молекул растительного сырья, обладающие отличными поверхностно-активными свойствами. Хотя природные соединения за счет более высокой стоимости, дефицита исходных компонентов, осложняющих их широкое использование, не могут конкурировать экономически с их синтетическими аналогами, тем не менее получаемые из растительных масел (рапсового, оливкового и льняного) ПАВ уже доступны потребителям. Следует отметить, что главной проблемой при производстве ПАВ из растительных масел является наличие конкуренции с пищевой продукцией. Поэтому использование альтернативных возобновляемых ресурсов, не конкурирующих с производством продуктов питания, таких как микроводоросли, является актуальным и практически востребованным.

Проведена оценка поверхностно-активных свойств метиловых эфиров жирных кислот экстракционного масла биомассы спирулины, продуктов его модификации этиленгликолем и моноэтаноламином, а также пиролизных масел дикого штамма культуры содового озера близ лесхоза Сугур (культура Сугур) и *Botryococcus balkhashus*, произрастающей в озере Балхаш. Определен компонентный состав масел указанных культур микроводорослей казахстанских озер.

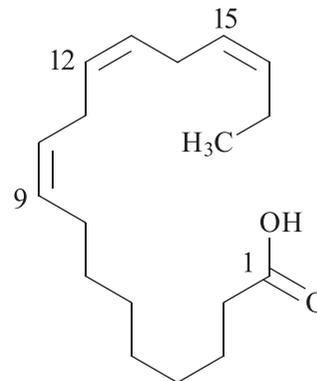
Для оценки пригодности исследуемых культур биомассы микроводорослей в качестве сырья для получения биоразлагаемых ПАВ были выделены липидные фракции, которые получены как путем экстракции органическим растворителем, так и пиролизом сухой биомассы исследованных микроводорослей, а также продукты переэтерификации липидной фракции метанолом. Исходная биомасса спирулины выращена с использованием питательной среды Заррука на базе геотермальной воды гидрокарбонатной природы методом автотрофного фотосинтеза в пилотном фотобиореакторе, представляющем собой лабораторную опытно-накопительную трубчатую установку [4]. В аналогичных спирулине условиях вырастили культуру содового озера Сугур. Образцы биомассы культуры *Botryococcus balkhashus* собирали из озера Балхаш, на берегу которого со временем эта культура образует залежи органического материала, известного под названием Балхашит.

Как отмечено, компонентный состав липидов в основном предопределяет их поверхностно активные свойства, в связи с этим был определен их состав. Особенность состава пиролизного масла

культуры из содового озера Сугур в том, что оно в основном состоит из трех компонентов. Два из них представляют собой достаточно длинные углеводные ненасыщенные цепи, имеющие по две двойные связи, причем у 1,19-эйкозадиена (C<sub>20</sub>:2) —



обе функциональные связи расположены на концах углеводородной цепи, что делает это соединение особо ценным. Второй ненасыщенной жирной кислотой является линолевая кислота C<sub>18</sub>:2, имеющая две двойные связи, приходящиеся на 9-й и 12-й атомы углерода цепи. В наибольшем количестве (около 12%) присутствует ненасыщенная гексадекановая или пальмитиновая кислота. Состав продуктов переэтерификации метанолом экстракционных липидов биомассы культуры Сугур представлен в табл. 1. Среди органических кислот, содержащихся в продуктах, 9Z,12Z,15Z-октадекатриеновая ( $\alpha$ -линоленовая) кислота с тремя изолированными двойными связями, которая может быть потенциальным источником сырьевого ресурса биоразлагаемых ПАВ. Это соединение относится к незаменимым жирным кислотам по классу омега-3-ненасыщенных жирных кислот со следующей структурой:



В масле органического материала, образованного из микроводоросли Ботрикокуса, по данным ГЖХ содержатся углеводороды алканового и алкенового рядов с длиной цепи C<sub>9</sub> до C<sub>20</sub>, 2-декановая кислота (2.74%), E-15-гептадеценол (2.24%) и др. (табл. 2).

Как было показано ранее [9], масло *Botryococcus balkhashus* также содержит соединения с более длинными углеводородными цепями от C<sub>20</sub> до C<sub>48</sub>, выявлено присутствие различных типов углеводородов: алкенов, три- и тетра-терпенов (C<sub>40</sub>H<sub>64</sub> и C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>). В данном случае липиды состоят из следующих основных функциональных компонентов: алкилглицеридов, гликолипидов, фосфолипидов, жирных кислот микроводорослей, бутиловых эфиров жирных кислот, протеинов, полисахаридов, которые играют

Таблица 1

Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа продуктов переэтерификации масла культуры Сугур

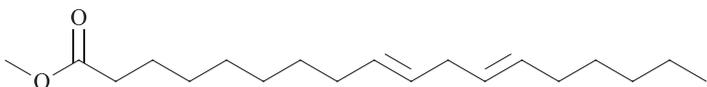
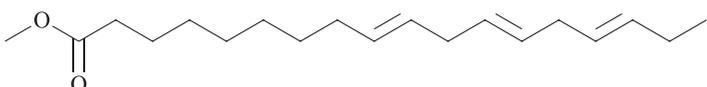
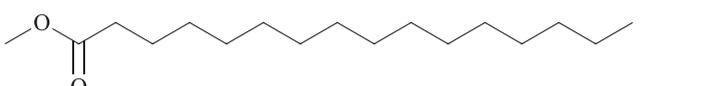
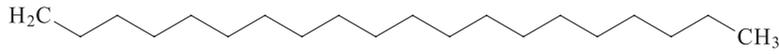
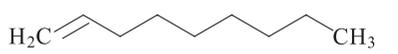
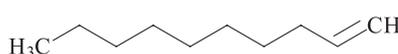
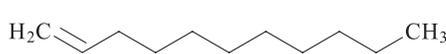
Компонент жирных кислот	Структурная формула	Содержание, мас%
Октадекадиеновая кислота, метиловый эфир		1.01
9,12,15-Октадекатриеновая кислота, метиловый эфир		12.05
Гексадекановая кислота, метиловый эфир		32.76

Таблица 2

Некоторые соединения, содержащиеся в пиролизном липиде биомассы *Botryococcus balkhashus*

Соединение	Структура	Количество, %
Эйкозан, C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		6.57
1-Нонен, C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>		5.18
1-Децен, C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		4.92
1-Ундецен, C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>		4.50

ключевую роль в свойствах поверхностно-активных веществ.

В целях расширения сырьевой базы для получения неионогенных биоразлагаемых ПАВ из биомассы была проведена оценка возможности синтеза новых функциональных производных жирных кислот липидного экстракта спирулины, компонентный состав которого после переэтерификации метанолом представлен в табл. 3.

Взаимодействием метиловых эфиров жирных кислот масла спирулины с моноэтаноламином и этиленгликолем синтезированы амид и сложные эфиры этиленгликоля, проведена оценка их поверхностно-активных свойств. Их получение осуществляли по аналогии с известными методиками синтеза производных жирных кислот растительных масел [10, 11] с подбором необходимых температурных, концентрационных и временных параметров для проведенных указанных реакций. Найдено, что в случае реакции аминирования в расчете на 7.5 г масла спирулины оптимальное количество аминирующего агента —

моноэтаноламина составляет 1.65 мл (0.027 моль), NaOH (катализатор) 0.2 мас%, температура проведения реакции 100–120°C, продолжительность 3.5 ч; при использовании этиленгликоля — температура синтеза 175°C, продолжительность 3 ч, на 5 г метиловых эфиров жирных кислот оптимальное количество этиленгликоля равно 3 мл (0.054 моль), NaOH — 2 мас%. При этом выходы продуктов реакций составляют 92 и 81% соответственно. Анализ ИК-спектров показал, что в результате модификации метиловых эфиров жирных кислот моноэтаноламином образуется амид (спектральные полосы, характерные для сложноэфирной связи, замещаются полосами, соответствующими амидной связи). В случае этиленгликоля в ИК-спектре кроме сложноэфирных полос появляется более широкая полоса в области 3300–3450 см<sup>-1</sup>, характерная для О–Н-связи, что, по-видимому, связано с присутствием моноэфира этиленгликоля.

На последующем этапе работы было проведено изучение поверхностно-активных свойств описанных

**Таблица 3**  
Жирнокислотный состав липидов спирулины по данным газожидкостной хроматографии

Компонент	Структурная формула	Содержание, мас%
9-Гексадеценная кислота, метиловый эфир		3.678
Гексадекановая кислота, метиловый эфир		33.979
n-Гексадекановая кислота		2.569
Гексадекановая кислота, этиловый эфир		6.227
6,9,12-Октадекатриеновая кислота, метиловый эфир		16.223
9,12-Октадекадиеновая кислота, метиловый эфир		13.428

выше масел в зависимости от их концентрации в воде. Как показали результаты исследований (табл. 4), в изучаемых образцах показатель поверхностного натяжения снижается при увеличении концентрации. Ранее проведенными исследованиями [4] показано, что выделенные термохимическим путем пиролизные липиды спирулины обладают приемлемыми поверхностно-активными свойствами, при этом лучшими показателями характеризуется масло, полученное при температурах 300–450°C. Аналогичные результаты получены на образцах культур Сугур и *Botryococcus balkhashus*. Поэтому в настоящей работе для определения данных свойств использованы масла, полученные в указанных температурных режимах. Установлено, что экстракту биомассы после переэтерификации метанолом — метиловым эфирам жирных кислот спирулины соответствуют более низкие значения показателя поверхностного натяжения по сравнению с исходным экстрактом (34.8 мН·м<sup>-1</sup> [4]), пиролизные масла местных микроводорослей и продукты переэтерификации экстракционных липидов культуры Сугур обладают лучшей поверхностной активностью, чем спирулина (табл. 4). Они характеризуются способностью снижать показатель поверхностного

натяжения воды до 16.8–23.0 мН·м<sup>-1</sup>. При этом если активность метиловых эфиров экстракта спирулины незначительно выше активности пиролизного масла, то для образцов местных микроводорослей наблюдается обратная зависимость. В последнем случае повышение активности, по-видимому, обусловлено более полным в сравнении с экстракцией органическим растворителем выделением компонентов в процессе термического пиролиза биомассы. Из анализа полученных данных (табл. 4) также следует, что по способности снижать показатель поверхностного натяжения воды пиролизные липиды исследованных образцов культур микроводорослей в порядке ее убывания располагаются в следующий ряд: *Botryococcus balkhashus* > культура Сугур > спирулина, который прямо согласуется с составом их липидных фракций. Так, содержание липидов в биомассе культуры *Botryococcus balkhashus* достигает более 60%, культуры содового озера — около 20%, а в Спирулине не превышает 7–8%. Производные метиловых эфиров жирных кислот масла спирулины, модифицированные моноэтаноламином и этиленгликолем, обладают способностью снижать показатель поверхностного натяжения воды при концентрации 1 мас% до 29.7 и

**Таблица 4**  
Зависимость поверхностного натяжения воды от концентрации образцов

Концентрация образца, мас%	Поверхностное натяжение, мН·м <sup>-1</sup>						
	метилловые эфиры жирных кислот спирулины*	пирилизные масла спирулины, T <sub>пир</sub> = 300–450°С*	пирилизные масла Балхашита, T <sub>пир</sub> = 300–450°С	пирилизные масла биомассы культуры Сугур, T <sub>пир</sub> = 300–450°С	метилловые эфиры жирных кислот культуры Сугур	амиды жирных кислот спирулины	сложные эфиры этиленгликоля и жирных кислот спирулины
0.001	63.6	44.1	41.4	37.1	55.2	59.2	45.2
0.01	61.5	43.5	33.9	28.0	42.3	41.4	34.9
0.1	54.1	35.4	32.7	23.0	36.1	30.0	30.0
1	31.0	32.2	16.8	20.0	23.0	29.7	29.4

\* Результаты из источника [4], приведенные для сравнения.

29.4 мН·м<sup>-1</sup> соответственно (табл. 4). Исходя из этого они могут быть предложены для разработки на их основе неионогенного ПАВ.

Из вышеизложенного можно заключить, что как биомасса спирулины, так и биомасса культур местных озер, получаемые по предлагаемой методике, являются подходящим сырьем для разработки на их основе биоразлагаемых ПАВ, поскольку, согласно [12], хорошее ПАВ обладает способностью снижать показатель поверхностного натяжения воды от 72.0 до 35.0 мН·м<sup>-1</sup>.

В результате экспериментальных исследований получены производные жирных кислот липидов

микроводорослей, проявляющие хорошие поверхностно-активные свойства и пригодные для производства биоразлагаемых ПАВ, поскольку они получены из возобновляемого сырья, не вступающего в конкурентную борьбу с пищевыми растительными ресурсами.

Потенциал применимости биомассы микроводорослей для использования в качестве сырья для получения каких-либо ценных веществ определяется ее эффективной продуктивностью, которая обеспечивается оптимизацией процесса культивирования клеток микроводорослей [7]. Одним из основных параметров данного процесса является питательная среда, поэто-

**Таблица 5**  
Условия культивирования биомассы спирулины и ее выход

Основной биогенный элемент	Питательная среда		T <sub>среды</sub> , °С	Содержание биомассы, г·л <sup>-1</sup>		Значение pH среды	
	жидкая основа	барботирование		начальное	конечное	начальное	конечное
Сода-сырец природная	Дистиллированная вода	Воздух	25.5	0.202	3.99	9.5	10.5
		Воздух + CO <sub>2</sub>					
	То же	Воздух		0.241	3.79	9.2	10.4
		Воздух + CO <sub>2</sub>					
Подземная гидрокарбонатная	То же	21.5	0.208	1.62	8.6	9.1	
	Дистиллированная вода						Воздух + CO <sub>2</sub>
Гидрокарбонат натрия*	Подземная гидрокарбонатная	Воздух + CO <sub>2</sub>	21.5	0.208	1.6	8.6	8.8
		Воздух + CO <sub>2</sub>					

\* Ранее полученные данные [4].

му были проведены работы по изменению ее состава и его влиянию на выход биомассы. Установлено, что использование природной соды-сырца вместо пищевой соды ( $\text{NaHCO}_3$ ) при неизменности всех остальных биогенных элементов состава Заррука в питательной среде как на базе дистиллированной воды, так и на базе геотермальной гидрокарбонатной воды вполне применимо, поскольку такая замена положительно влияет на процессы роста и образования биомассы спирулины (табл. 5). Ростовые характеристики исследованных образцов более чем в 2 раза превосходят аналогичные показатели в сравнении со случаем, когда основным биогенным элементом выступает пищевая сода, при этом лучшие результаты получены при использовании подземной воды.

Таким образом, на примере биомассы спирулины показана возможность применения разработанной питательной среды на базе геотермальной гидрокарбонатной воды, в которой в качестве основного биогенного элемента взята природная сода-сырец, для культивирования биомассы микроводорослей. Питательная среда на базе геотермальной гидрокарбонатной воды с природной содой-сырцом вместо гидрокарбоната натрия при неизменности всех остальных биогенных элементов состава Заррука может быть рекомендована к использованию для выращивания биомассы микроводорослей в укрупненных масштабах. Для них предполагается применение пилотного фотобиореактора, расположенного в непосредственной близости от скважины геотермальной воды и функционирующего на базе альтернативных ресурсов, в качестве которых кроме геотермальной гидрокарбонатной воды — жидкой основы питательной среды, природной соды-сырца — основного биогенного элемента — выступает тепловая энергия геотермальной воды для обеспечения температурного режима биотехнологического процесса.

### Выводы

Проведена оценка способности снижать показатель поверхностного натяжения воды липидными фракциями биомассы трех образцов культур микроводорослей (спирулина, *Botryococcus balkhashus* и дикий штамм культуры содового озера Сугур). Показано, что по способности снижать показатель поверхностного натяжения воды пиролизные липиды исследованных образцов культур микроводорослей в порядке убывания располагаются в следующий ряд: *Botryococcus balkhashus* > культура Сугур > спирулина, который прямо согласуется с составом их липидных фракций. Все полученные образцы обладают значениями

показателя поверхностного натяжения воды менее  $35 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  (пороговый уровень показателя хороших поверхностно-активных веществ), поэтому липидные фракции могут служить основой для получения биоразлагаемых поверхностно-активных веществ.

Показана возможность синтеза новых функциональных производных жирных кислот спирулины, полученных после переэтерификации липидной фракции метанолом, проявляющих допустимые поверхностно-активные свойства. Модифицированные моноэтаноламином и этиленгликолем производные могут быть предложены для разработки на их основе неионогенных ПАВ.

Выявлено, что для получения биомассы культуры микроводоросли содового озера Сугур возможно использование питательной среды на базе геотермальной гидрокарбонатной воды. Для выращивания биомассы спирулины предложено товарный  $\text{NaHCO}_3$  в стандартной среде Заррука заменить эквивалентным количеством раствора природной соды-сырца, значительно повышающего выход биомассы. Питательная среда на базе геотермальной гидрокарбонатной воды с природной содой-сырцом вместо гидрокарбоната натрия при неизменности всех остальных биогенных элементов состава Заррука может быть рекомендована к применению для выращивания биомассы микроводорослей в укрупненных масштабах.

### Финансирование работы

Работа выполнена в Институте химических наук им. А. Б. Бекутрова по проекту № AP95131077 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2018–2020 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Кайнарбаева Жаня Нурбековна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7500-1097>

*Картай Ахметбек Маратулы*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5268-2777>

*Сариева Рахима Баймухаметовна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>

*Доненов Бейсен Кайнарбаевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8197-5808>

Умерзакова Майра Бердигалиевна, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9392-4637>

### Список литературы

- [1] Radmann E. M., Morais E. G., Oliveira C. F., Zanfonato K., Costa J. A. V. // African J. Microbiol. Res. 2015. V. 9. N 47. P. 2283–2289.
- [2] Saifullah A. Z. A., Karim Md. A., Ahmad-Yazid A. // Am. J. Eng. Res. 2014. V. 3. N 3. P. 330–338.
- [3] Servaes K., Maesen M., Prandi B., Sforza S., Elst K. // J. Agric. Food Chem. 2015. V. 63. N 15. P. 3931–3941.
- [4] Kainarbayeva Zh. N., Kartay A. M., Sarieva R. B., Dopenov B. K., Umerzakova M. B. // Хим. журн. Казахстана. 2018. № 3. С. 133–144.
- [5] Zeng X., Danquah M. K., Zhang Sh., Zhang X., Wu M., Chen X. D., Ng I.-S., Jing K., Lu Y. // Chem. Eng. J. 2012. V. 183. P. 192–197.
- [6] Carvalho L. F., Oliveira M. S., Costa A. V. // J. Eng. Res. Appl. 2014. V. 4. N 6. P. 90–98.
- [7] Горбунова С. Ю., Жондарева Я. Д. // Вестн. СПбГУ. Сер. 3. 2015. Вып. 1. С. 70–77.
- [8] Mendes R. L., Reis A. D., Palavra A. F. // Food Chem. 2006. V. 99. N 1. P. 57–63.
- [9] Dopenov B.K., Imanbekov K., Kainarbayeva Zh.N., Joldassov A.M., Kozybayev A. // Новости науки Казахстана. 2015. № 4. С.55–73.
- [10] Карнеева И. Э., Зорина А. В., Шихалиев Х. С. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 39–41.
- [11] Гринева А. А., Зорина А. В., Столповская Н. В., Фалалеев А. В., Крысин М. Ю. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. № 4. С. 17–21.
- [12] Mulligan C. N. // Environmental Pollution. 2005. V. 133 (2). P. 183–198.
-