

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия
и биотехнология

Том 13 N 2 (45) 2023



ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия и биотехнология
Том 13 N 2 (45) 2023

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:

Евстафьев С.Н.

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Боровский Г.Б.

д.б.н., профессор, заместитель директора Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Братская С.Ю.

д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующая лабораторией сорбционных процессов Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, Россия)

Варфоломеев С.Д.

д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, Россия)

Верпоорт Фрэнсис

доктор наук, профессор кафедры экологических технологий, пищевых технологий и молекулярной биотехнологии, Гентский Университет Глобал Кампус (филиал в Корею), (г. Инчхон, Корея)

Воронов В.К.

д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры информатики Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Го Эн-зюнь

профессор, заведующий лабораторией координационной химии Шеньянского института химической технологии (г. Шеньян, Китай)

Дадашев М.Н.

д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва, Россия)

Иоелович М.Я.

д.х.н., профессор, руководитель химического отдела биотехнологической компании "Celdesigner" (г. Реховот, Израиль)

Непомнящих А.И.

д.ф.-м.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, заместитель директора Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Пуревсурен Б.

доктор наук, академик АН Монголии, заведующий лабораторией химии угля Института химии и химической технологии АН Монголии (г. Улан-Батор, Монголия)

Рахимнеджад Мостафа

доктор наук, профессор кафедры химической инженерии Технологического университета Бабола Ноширвани (Бабола, Иран)

Рогожин В.В.

д.б.н., профессор, заведующий лабораторией исследования биологически активных веществ Якутской государственной сельскохозяйственной академии (г. Якутск, Россия)

Саловарова В.П.

д.б.н., профессор, заведующая кафедрой физико-химической биологии Иркутского государственного университета (г. Иркутск, Россия)

Санжиб Кумар Панда

доктор наук, профессор, профессор кафедры наук о жизни и биоинформатики Университета Ассам, (г. Силчар, Индия)

Ульянов Б.А.

д.т.н., профессор кафедры химической технологии топлива Ангарского государственного технического университета (г. Ангарск, Россия)

Хуторянский В.В.

к.х.н., профессор фармацевтической школы Университета Рединга (г. Лондон, Великобритания)

Чхенкели В.А.

д.б.н., профессор, заведующая кафедрой анатомии, физиологии и микробиологии Иркутского государственного аграрного университета (г. Иркутск, Россия)

Шен Янминг

профессор, заместитель декана факультета химической инженерии, Шеньянский институт химической технологии, (г. Шеньян, Китай)

Ответственный секретарь:

Чеснокова А.Н.

к.х.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет (г. Иркутск, Россия)

Журнал основан в 2011 г.

Периодичность издания – 4 раза в год.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свидетельство ПИ №ФС77-62814 от 18 августа 2015 г.

Учредитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Подписной индекс в ООО «Урал-Пресс» – 41903

Адрес ООО «Урал-Пресс»: 620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, д.130

Адрес учредителя и издателя:

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Адрес редакции:

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Е-211

E-mail: biochem@istu.edu

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
Applied chemistry and biotechnology
IZVESTIYA VUZOV.
Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya
Volume 13 N 2 (45) 2023

EDITORIAL BOARD

Editor in Chief :

Sergei N. Evstaf'ev

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Irkutsk National Research Technical University, Head of Chemistry and Biotechnology Department (Irkutsk, Russia)

Editorial council:

Gennadiy B. Borovskii

Dr. Sci.(Biology), Professor, Deputy Head of the Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS, (Irkutsk, Russia)

Svetlana Yu. Bratskaya

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Institute of Chemistry FEB RAS, Head of the Laboratory of Sorption Processes, (Vladivostok, Russia)

Sergey D. Varfolomeyev

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Director of N.M. Emmanuel Institute of Biochemical Physics (Moscow, Russia)

Francis Verpoort

Dr., Professor, Department of Environmental Technology, Food Technology and Molecular Biotechnology, Ghent University Global Campus, (Incheon, Korea)

Vladimir K. Voronov

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Irkutsk National Research Technical University, Professor of Mathematics Department (Irkutsk, Russia)

Enjun Gao

Professor, Head of the Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)

Mirali N. Dadashev

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Senior research associate of Physical and Colloid Chemistry Department (Moscow, Russia)

Mikhail Ya. Ioelovich

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Chemical Department, Biotechnology Company "Celdesigner" (Rehovot, Israel)

Alexander I.

Nepomnyashchikh

Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Deputy Director of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia)

Purevsuren Barnasan

Dr. Sci. (Chemistry), Academician of Mongolian AS, Institute of Chemistry and Chemical Technology of Mongolian AS, Head of the Laboratory of Coal Chemistry (Ulan Bator, Mongolia)

Mostafa Rahimnejad

Ph.D. in Biotechnology-Chemical Engineering, Professor of chemical engineering department, Babol Noshirvani University of Technology (Babol, Iran)

Vasily V. Rogozhin

Dr. Sci.(Biology), Professor, Yakutsk State Agricultural Academy, Head of the Laboratory for bioactive substance studies (Yakutsk, Russia)

Valentina P. Salovarova

Dr. Sci.(Biology), Professor, Irkutsk State University, Head of Physical and Chemical Biology Department (Irkutsk, Russia)

Sanjib Kumar Panda

Boris A. Ulyanov

Dr., Professor, Assam University, Department of Life Science & Bioinformatics (Silchar, India)

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Angarsk State Technical University, Head of Chemical Technology of Fuels Department (Angarsk, Russia)

Vitaliy V. Khutoryanskiy

Ph.D. (Chemistry), Professor of Pharmaceutical School of University of Reading (London, Great Britain)

Vera A. Chkhenkeli

Dr. Sci.(Biology), Professor, Irkutsk State Agricultural University, Head of Anatomy, Physiology and Microbiology Department (Irkutsk, Russia)

Yanming Shen

Professor, Vice-Dean of Department of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)

Executive Secretary:

Alexandra N. Chesnokova

Cand. Sci. (Chemistry), Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)

The journal was founded in 2011. The journal is issued 4 times a year.
The journal is registered with the Federal Agency for Supervision of Communications,
Information Technologies and Mass Media.

Certificate of registration FS 77-62814 of 18 August, 2015

The journal is included in Ulrich's Periodicals Directory Founder and Publisher:
the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education

Irkutsk National Research Technical University

The subscription code in Ural-Press LLC: 41903

The postal address of Ural-Press LLC: 130 Mamin-Sibiryak st.,
Yekaterinburg 620026, Russia

Address of the founder and publisher:

83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russian Federation

Editorial address:

E-211, 83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russian Federation,

E-mail: biochem@istu.edu

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Бурдонов А.Е., Вчисло Н.В., Верочкина Е.А., Розенцвейг И.Б. Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения	160
Лебедева О.В., Сипкина Е.И. Композитные мембраны для топливных элементов	172

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Митишев А.В., Водопьянова О.А., Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф., Феднина А.С. Обзор современных исследований в области химии и фармакологии водорослей	184
Степаненко Л.А., Сухов Б.Г., Бединская В.В., Борисенко А.Ю., Конькова Т.В. Разработка подходов поиска и анализа CRISPR-Cas-систем на примере штаммов <i>Klebsiella pneumoniae</i> как основа создания персонифицированной фаготерапии	197
Иванцова Н.А., Ветрова М.А., Чурина А.А., Андриянова Д.В. Фотодеструкция активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата	206
Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Определение предельных температур прорастания семян гороха и ячменя	213
Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Самохина Д.А. Неорганические компоненты стеблей подсолнечника	220
Чонг Л.В., Тхинь Б.Б. Изменение состава эфирного масла <i>Thymus vulgaris</i> при различных условиях хранения и его антимикробная активность	228
Ширшова А.А., Агеева Н.М., Шелудько О.Н., Храпов А.А., Ульяновская Е.В., Чернуцкая Е.А. Особенности биохимического состава сидров из различного сырья	235
Суханова А.А., Ертилецкая Н.Л., Бояндин А.Н., Сырцов С.Н., Середа А.А., Прокопчук Ю.А., Бротт В.В. Исследование характеристик роста штаммов-продуцентов молочной кислоты с использованием глюкозного сиропа в качестве источника углерода	245
Наумова Н.Л., Лукин А.А., Слепнёва Т.Н., Велисевич Е.А. Биохимический состав плодов яблони районированных сортов, произрастающих в разных агроценозах	255
Любимова Н.А., Рабинович Г.Ю. Биосинтез наночастиц металлов и их апробация на семенах льна-долгунца	263
Белых Л.И., Тимофеева С.С. Оценивание распределения вещества в системе почва–растение (на примере агрокультур)	272

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Липин А.А., Липин А.Г. Нанесение защитного покрытия на частицы перкарбоната натрия в аппарате с псевдооживленным слоем	283
Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики	291

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Титова Ю.Ю., Чеснокова А.Н., Суханов А.С., Иванов Н.А. Новые протонпроводящие материалы на основе трековой полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной N,P-содержащей ионной жидкостью	304
Гладышева Е.К., Будаева В.В., Скиба Е.А., Кашеева Е.И., Золотухин В.Н. Отбор травянистого целлюлозосодержащего сырья, пригодного для биотехнологической переработки	310

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Burdonov A.E., Vchislo N.V., Verochkina E.A., Rozencveig I.B. Synthesis of new dithiocarbamate and xanthate complexes and their application in enrichment processes.....	160
Lebedeva O.V., Sipkina E.I. Composite membranes for fuel cells	172

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Mitishev A.V., Vodopyanova O.A., Kurdyukov E.E., Semenova E.F., Fednina A.S. A review of current research in the field of chemistry and pharmacology of algae.....	184
Stepanenko L.A., Sukhov B.G., Bedinskaya V.V., Borisenko A.Yu., Kon'kova T.V. Developing approaches for search and analysis of CRISPR-Cas systems on the example of <i>Klebsiella pneumonia</i> strains as a basis for creating personalized bacteriophage therapy.....	197
Ivantsova N.A., Vetrova M.A., Churina A.A., Andriyanova D.V. Photodestruction of active pharmaceutical substances in the presence of hydrogen peroxide and peroxydisulfate	206
Matveev Yu.I., Averyanova E.V. Determining maximum germination temperatures of pea and barley seeds.....	213
Kovekhova A.V., Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Samokhina D.A. Inorganic compounds of sunflower stems	220
Trong L.V., Thinh B.B. Changes in essential oil composition of <i>Thymus vulgaris</i> under different storage conditions and its antimicrobial activity	228
Shirshova A.A., Ageyeva N.M., Sheludko O.N., Khrapov A.A., Ulyanovskaya E.V., Chernutskaya E.A. Biochemical composition of ciders from various raw materials	235
Sukhanova A.A., Ertiletskaya N.L., Boyandin A.N., Syrtsov S.N., Sereda A.A., Prokopchuk Yu.A., Brott V.V. Growth characteristics of lactic acid-producing strains using glucose syrup as a carbon source	245
Naumova N.L., Lukin A.A., Slepneva T.N., Velisevich E.A. Biochemical composition of zoned apple varieties growing in different agroecosystems.....	255
Lyubimova N.A., Rabinovich G.Yu. Biosynthesis of metal nanoparticles and their testing on flax seeds	263
Belykh L.I., Timofeeva S.S. Estimation of substance distribution in the soil-plant system (on the example of crop species).....	272

CHEMICAL TECHNOLOGY

Lipin A.A., Lipin A.G. Application of a protective coating on sodium percarbonate particles in a fluidized bed apparatus.....	283
Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants.....	291

BRIEF COMMUNICATION

Titova Yu.Yu., Chesnokova A.N., Sukhanov A.S., Ivanov N.A. Novel proton-conducting materials based on a polyethylene terephthalate track-etched membrane modified with an N, P-containing ionic liquid.....	304
Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Skiba E.A., Kashcheeva E.I., Zolotuhin V.N. Selection of herbaceous cellulose-containing raw materials for biotechnological processing	310

Обзорная статья

УДК 542.06

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>

EDN: PNMZLC



Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения

А.Е. Бурдонов*✉, Н.В. Вчисло**, Е.А. Верочкина**, И.Б. Розенцвейг***

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Российская Федерация

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

***Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Флотация руд является основным и определяющим технологическим процессом обогащения руд и производства цветных металлов. Процесс флотации требует использования множества химических реагентов, включая собиратели, пенообразователи, модификаторы поверхности, регуляторы pH. Разработка и выбор подходящих реагентов для обрабатываемого материала играют жизненно важную роль для эффективной флотации. Флотационная активность собирателей принципиальным образом зависит от состава и строения гидрофобного и гидрофильного фрагментов, образующих молекулу флотореагента, а также от природы руды, которая подвергается флотационной переработке. В связи с этим выявление и изучение зависимости «структура вещества – флотационная активность», а также поиск новых эффективных флотореагентов являются актуальными задачами прикладной органической и элементоорганической химии и связанных с ними смежных отраслей науки и технологии. В настоящем обзоре представлены синтезы эффективных реагентов-собирателей, а именно ксантогенатов и дитиокарбаматов, на основе литературных данных за последние 5 лет. При необходимости указаны более ранние литературные источники. На схемах приведены условия реакции и выходы целевых соединений. Кроме того, представлены результаты флотационных испытаний на поверхностях различных руд и данные о механизме извлечения концентрата. Представленные в обзоре работы показывают, что закрепление реагентов-собирателей на поверхности минералов можно рассматривать как процесс комплексообразования между функциональными группами собирателя и ионами металлов, находящимися на поверхности минерала.

Ключевые слова: флотация, флотационные реагенты, ксантогенаты, дитиокарбаматы, синтез

Финансирование. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-77-00009).

Для цитирования: Бурдонов А.Е., Вчисло Н.В., Верочкина Е.А., Розенцвейг И.Б. Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 160–171. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>. EDN: PNMZLC.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

Synthesis of new dithiocarbamate and xanthate complexes and their application in enrichment processes

Aleksandr E. Burdonov*✉, Nadezhda V. Vchislo**, Ekaterina A. Verochkina**,
Igor B. Rozentsveig***

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

**A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

***Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Ore flotation is the main and defining technological process in ore beneficiation and non-ferrous metals production. The flotation process requires the use of a variety of chemical reagents, including collectors, frothers, surface modifiers, and pH regulators. The development and selection of suitable reagents for the processed material play a vital role in efficient flotation. The flotation activity of collectors depends fundamentally on the composition and structure of the hydrophobic and hydrophilic fragments forming the flotation agent molecule, as well as on the nature of the ore that undergoes flotation processing. In this regard, the identification and study of the “substance structure–flotation activity” relation, as well as the search for new effective flotation reagents gain importance within applied organic and organoelement chemistry and related branches of science and technology. In this article, we review syntheses of effective collector reagents, namely xanthates and dithiocarbamates, based on the literature

data for the past five years. Where necessary, earlier sources are provided. The reaction conditions and yields of the target compounds are presented using schemes. In addition, we present the results of flotation tests on the surfaces of various ores and the data on the mechanism of concentrate extraction. According to the reviewed publications, the fixation of collector reagents on the surface of minerals can be regarded as a complexation process of the collector functional groups and metal ions located on the surface of the mineral.

Keywords: flotation, flotation reagents, xanthates, dithiocarbamates, synthesis

Funding. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project no. 22-77-00009).

For citation: Burdonov A.E., Vchislo N.V., Verochkina E.A., Rozencveig I.B. Synthesis of new dithiocarbamate and xanthate complexes and their application in enrichment processes. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):160-171. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>. EDN: PNMZLC.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое практическое значение имеют технологии извлечения цветных металлов из полиметаллических руд. При этом флотация руд является основным и определяющим технологическим процессом обогащения руд и производства цветных металлов [1–3]. В последние годы потребность общества в благородных металлах увеличивается, месторождения легкообратимых руд истощаются, и содержание металлов в руде с каждым годом снижается. Это приводит к вовлечению в эксплуатацию месторождений труднообогатимых полиметаллических руд. Отсюда возникает проблема роста объемов извлечения цветных металлов и комплексного использования сырья, соответственно, неэффективность процесса добычи и обогащения руд.

Эти трудности могут быть решены при использовании в процессе флотации разработанных реагентов-собирающих с повышенными селективными свойствами. В этом случае удобен направленный синтез таких химических реагентов, которые позволят повысить технические показатели флотации на имеющемся оборудовании. Наибольшее применение получили ксантогенаты и дитиокарбаматы. Известно, что данные реагенты могут использоваться как в индивидуальном виде, так и в сочетании с другими компонентами [4–6].

Такие селективные реагенты имеют различный диапазон pH, зависящий от их химической природы, в котором они могут работать эффективно, при этом их молекулярная структура остается стабильной (таблица).

Рабочий диапазон pH для различных собирателей

Operating pH range for various collectors

Собиратель	Значение pH
Ксантогенат (Xanthate)	8–13
Диксантогенат (Dixanthogen)	1–11
Дитиофосфат (Ditiophosphate)	4–12
Дитиокарбамат (Dithiocarbamate)	5–12
Тинокарбамат (Thinocarbamate)	4–9
Меркаптобензотиазол (Mercaptobenzothiazole)	4–9

Очень важно иметь доступную и исчерпывающую информацию о процессе флотации и синтезе, а также о свойствах используемых реагентов. Несмотря на огромное количество работ по флотационному из-

влечению ценных компонентов из полиметаллических руд [7–9], обзоры по синтезу флотационных собирателей до сих пор неизвестны. В настоящем обзоре представлены синтезы эффективных и востребованных реагентов-собирающих на основе литературных данных за последние 5 лет. При необходимости указаны более ранние источники литературы. Следует отметить, что авторы работ по описанию обогатительных процессов с использованием химических реагентов не всегда описывают их синтез. Поэтому в обзоре приведены работы только с синтетическими методами получения флотореагентов.

КСАНТОГЕНАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Ксантогенаты (дитиокарбонаты) (1) представляют собой соли и эфиры ксантогеновых кислот, которые эффективны при флотации сульфидных и окисленных руд тяжелых цветных металлов (медь, свинец, никель, цинк и др.) [10]. Нередко эти соединения являются исходными веществами в органическом синтезе [11–13]. Ксантогенаты представляют собой кристаллические соединения с неприятным запахом. Они относительно стабильны по сравнению с кислотами, которые в щелочной среде разлагаются на сероуглерод и спирт. Стабильность ксантогенатов повышается с увеличением молекулярной массы и объема заместителей.

Получают ксантогенаты реакцией спирта с сероуглеродом (CS₂) и гидроксидом калия или натрия (рис. 1).

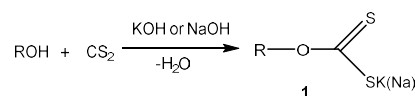


Рис. 1. Общий метод синтеза ксантогенатов (1)

Fig. 1. General method for the synthesis of xanthates (1)

Широко известными ксантогенатами являются этиловый, бутиловый, изопропиловый, изобутиловый, амиловый и гексиловый ксантогенаты. Из них наибольшее применение нашел бутилксантогенат, получаемый из бутилового спирта, гидроксида калия и сероуглерода [14–16]. Известно, что при снижении pH среды наблюдается разложение бутилксантогената до исходных веществ [17, 18], что ведет к ухудшению качества флотореагента и уменьшению сроков его хранения. Сероуглерод (CS₂), один из побочных продуктов разложения, классифицирован как опасный загрязнитель воздуха. Сам бутилксантогенат, как и другие ксантогенаты, которые остались в стоках при флотации, может нанести серьезные экологические по-

следствия. Ксантогенаты токсичны для окружающей среды и вредны для нервной системы и печени как человека, так и животных [19]. Таким образом, современные тенденции горнодобывающей промышленности таковы, что при изучении ксантогенатов в качестве собирателей необходимо ориентироваться не только на наиболее эффективные флотореагенты, позволяющие увеличить выход обогащенного сырья, но и на поиск экологически безопасных реагентов, которые существенно снижают нагрузку на окружающую среду.

В 2019 году получено новое поверхностно-активное вещество – *O*-(бензилсульфанилэтил)ксантогенат (**2**, SBEX), содержащий тиозфирную группу и впервые исследованный в процессе пенной флотации халькопирита [20]. Взаимодействие 2-бензилтиозэтанол **3**, сероуглерода и NaOH приводит к желаемому ксантогенату **2** с выходом 93% (рис. 2).

Авторами изучен механизм адсорбции реагента на поверхности халькопирита. Предполагается, что сильная собирательная способность SBEX по отношению к халькопириту обусловлена строением молекулы, возможностью его адсорбции на поверхности руды с образованием четырехчленного цикла в результате реакции между двумя атомами серы ксантогенатного фрагмента и ионами меди. Атом серы из тиозфирного фрагмента C–S–C обладает слабой способностью отдавать или принимать электроны и не принимает участие в комплексообразовании.

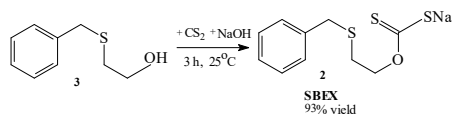


Рис. 2. Синтез *O*-бензитоэтилксантогената натрия (**2**)

Fig. 2. Synthesis of *O*-benzithioethyl xanthate sodium (**2**)

В литературе известны различные модификации ксантогенатов, приводящие к производным, которые также перспективны в качестве флотореагентов.

Так, алкилформиаты ксантогенатов **4** синтезируют реакцией ксантогенатов **5** с алкилформиатом **6** в среде вода/пентан при комнатной температуре (рис. 3). Авторы не указывают выход целевого продукта. Такие производные **4** используются в качестве собирателей для флотационного извлечения из сульфидных медных руд и пирита. В качестве преимущества этих реагентов следует отметить их устойчивость в кислой среде, а также возможность введения в боковые цепи различных заместителей [21].

В 2019 году получен *S*-гидроксизтил-*O*-изобутил ксантогенат (**7**, HEIBX) реакцией изобутилового ксан-

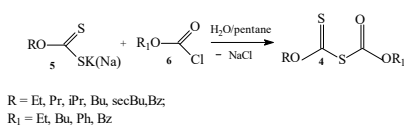


Рис. 3. Синтез производных ксантогенатов (**4**)

Fig. 3. Synthesis of xanthate derivatives (**4**)

тогената (SIBX) **8** с этиленхлоргидрином **9** без растворителя при механическом перемешивании (рис. 4) [22]. Авторы впервые показали его использование как собирателя для селективного флотационного разделения халькопирита и пирита. HEIBX химически сорбируется на поверхности халькопирита, образуя прочные связи O–Cu и S–Cu в результате реакций с участием OH и C=S групп.

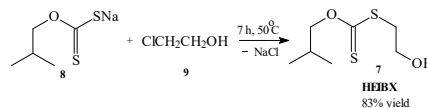


Рис. 4. Синтез *S*-гидроксизтил-*O*-изобутилксантогената (**7**, HEIBX)

Fig. 4. Synthesis of *S*-hydroxyethyl-*O*-isobutyl xanthate (**7**, HEIBX)

В 2022 году предложен способ получения 5-метилизобутилксантогенат-1,3,4-оксадиазол-2-тиона (**10**, MIXODT) для флотации халькопирита в качестве основного собирателя для извлечения меди (рис. 5) [23, 24]. Хотя методика содержит несколько стадий, авторам удалось провести одnoreакторный синтез, что является преимуществом этого метода. На первой стадии изобутилксантогенат **11** и метилхлорацетат **12** в метаноле дают сложный эфир изобутилксантогената (**13**). Затем добавляют гидразин моногидрат и перемешивают при температуре 50 °C в течение 3 ч до образования гидразида эфира ксантогеновой кислоты (**14**). При охлаждении до температуры 12 °C добавляют KOH и сероуглерод, нагревают и получают калиевую соль MIXODT (**15**). Эту соль подкисляли соляной кислотой (до pH = 3–4) и перекристаллизовывали из этанола с получением светло-желтых игольчатых кристаллов MIXODT (**10**) высокой чистоты. Выход целевого продукта не указан.

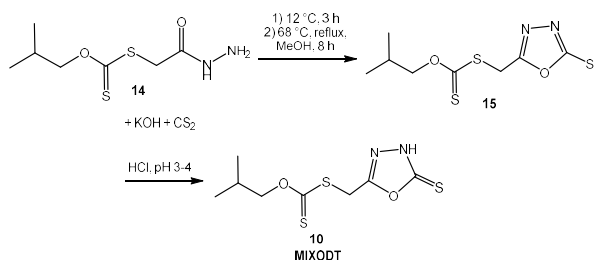


Рис. 5. Синтез 5-метилизобутилксантогенат-1,3,4-оксадиазол-2-тиона

Fig. 5. Synthesis of 5-methylisobutylxanthate-1,3,4-oxadiazol-2-thione

Механизм действия этого флотореагента изучен с помощью XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и FTIR (ИК-Фурье спектроскопия) методов. После обработки таким собирателем поверхность халькопирита становится более гидрофобной, а повышение гидрофобности способствует увеличению его содержания на поверхности пульпы. Показано, что MIXODT проявлял селективную хелатирующую способность по отношению к ионам меди. Атомы Cu связываются с атомами S и N оксадиазол-тионовой группы MIXODT и тиокар-

бонильной группой ксантогената с образованием связей Cu(I)–S и Cu(I)–N в осадках MIXODT-Cu²⁺/Cu⁺ (рис. 6).

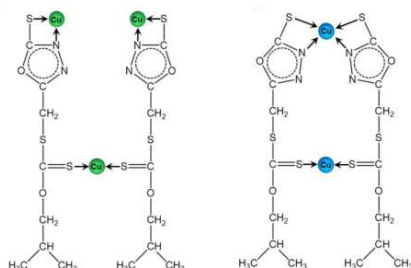


Рис. 6. Модель комплексов MIXODT-Cu⁺ и MIXODT-Cu²⁺

Fig. 6. Model of the MIXODT-Cu⁺ and MIXODT-Cu²⁺ complexes

ДИТИОКАРБАМАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Дитиокарбаматы (ДТК) представляют собой структурный элемент многочисленных соединений, которые находят применение в медицинской, агрохимической и промышленной химии [25–29]. Многие из замещенных дитиокарбаматов обладают различными видами биологической активности, включая противоопухолевую, противогрибковую, антимикробную, противовирусную (SARS-CoV-2) и др. (рис. 7) [30–35]. Хорошо известное лекарство Disulfiram (Antabuse) и его метаболит Diethyldithiocarbamate (DDC) используют в протоколах лечения алкоголизма [36, 37].

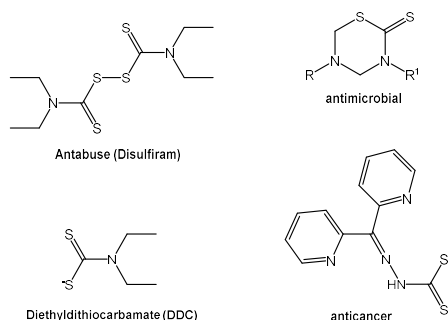


Рис. 7. Лекарственные препараты, содержащие фрагмент дитиокарбамата

Fig. 7. Medicinal preparations containing a fragment of dithiocarbamate

Дитиокарбаматы в виде солей синтезируются из сероуглерода (CS₂), первичного или вторичного амина и гидроксида калия или натрия (рис. 8, а) [38]. Дитиокарбаматные соли представляют собой твердые вещества бледного цвета, растворимые в воде и полярных органических растворителях. Также разработана одностадийная реакция аминов с карбонилсульфидом и алкилгалогенидами (рис. 8, б) [39, 40]. Продуктами такой реакции является широкий ряд производных дитиокарбаматов в зависимости от взятого амина или алкилгалогенида.

Кроме того, дитиокарбаматы в качестве сульфгидрильных поверхностно-активных веществ являются универсальными собирателями для флотационного извлечения сульфидных минералов меди, включая халькопирит, ковеллит, борнит и халькоцит.

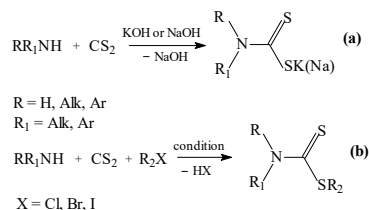


Рис. 8. Методы синтеза дитиокарбаматов

Fig. 8. Methods for the synthesis of dithiocarbamates

Новое производное дитиокарбамата – S-бензоил-N,N-диэтилдитиокарбамат (**16**, BEDTC) – было синтезировано реакцией диэтиламина **17**, сероуглерода, гидроксида натрия и бензоилхлорида **18** в одном реакторе с использованием сероуглерода в качестве растворителя (рис. 9) [41]. Выход целевого продукта – 92%.

Результаты флотационных испытаний показывают, что BEDTC является хорошим собирателем для сульфидных руд свинца. Оптимальный диапазон показателя pH для адсорбции BEDTC на поверхности галенита составляет 6–10. Данные спектров XPS и FTIR свидетельствуют об адсорбции BEDTC за счет связывания групп C=O, C=S с ионами свинца Pb. При этом возможно образование двух различных комплексов: либо в виде шестичленного кольца с одним атомом Pb, либо в виде «пули» с двумя разными атомами Pb.

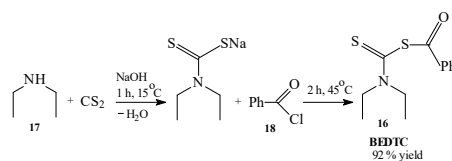


Рис. 9. Синтез S-бензоил-N,N-диэтилдитиокарбамата

Fig. 9. Synthesis of S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate

Гидроксильные производные диалкилдитиокарбаматов представляют собой класс поверхностно-активных веществ, у которых гидрофобные углеродные цепи и гидрофильная гидроксильная группа распределены по двум концам молекулы, а хелатирующая тионовая группа (C=S) находится в середине молекулы.

В 2017 году S-[(2-гидроксиамино)-2-оксо-этил]-N,N-дибутилдитиокарбамат (**19**, HAVTC) впервые был синтезирован из метилхлорацетата **20**, гидрохлорида гидроксиламина, NaOH и N,N-дибутилдитиокарбамата натрия **21** одностадийным методом, как показано на рис. 10 [42]. Выход чистого продукта составил 90%.

Исследованы собирательные свойства HAVTC в сравнении с изобутилксантогенатом натрия (SIBX) по отношению к халькопириту. Оптимальные значения pH для адсорбции на поверхности халькопирита составляли 6–10. Спектры XPS также показали, что как дитиокарбаматные, так и гидроксаматные группы HAVTC закрепляются на поверхности халькопирита через конфигурации Cu(II)-гидроксамат и Cu(I)-дитиокарбамат, что приводит к повышенной собирающей способности HAVTC к частицам халькопирита.

В 2021 году группой авторов получен S-[(2-гидроксиамино)-2-оксоэтил]-N,N-дипропилдитиокарбамат (HAPTC) (аналог HAVTC) по такой же методике с вы-

ходом 88% [43]. При изучении флотации установлено более сильное адсорбционное сродство НАПТС к галениту (PbS), чем к сфалериту (ZnS) при pH 6,2 и 9,0. Методы FTIR и XPS обнаружили, что как дитиокарбаматные, так и гидроксаматные группы в НАПТС участвуют в связывающем взаимодействии с ионами Pb на поверхности галенита с образованием связей Pb–S и Pb–O.

Для селективной флотации халькопирита, галенита и сфалерита предложен новый реагент-собирающий – 2-гидроксиэтилдибутилдитиокарбамат (22, НЕВТС) [44, 45]. На первой стадии синтеза происходит реакция дибутиламина 23 с сероуглеродом CS₂ и NaOH с образованием дитиокарбамата 24. Далее без выделения промежуточного продукта добавляют 2-хлорэтанол 9. После 5 ч перемешивания при температуре 50 °С образуется НЕВТС с выходом 88% (рис. 11).

НЕВТС обладает более сильной адсорбционной способностью и превосходной селективностью по отношению к галениту и халькопириту по сравнению с двумя традиционными собирателями сульфидов (SIBX и IPETC). Это было достигнуто за счет использования 4×10^{-4} моль·л⁻¹ дитиокарбаматного производного при pH = 8,0. Адсорбция достигается за счет связывания OH и C=S групп с ионами свинца или меди.

Извлечение касситерита и бастнезита увеличилось при использовании в качестве собирателя N-[(3-гидроксиамино)пропокси]-N-октилдитиокарбамата (25, ОАНД) [46, 47]. Синтетический путь N-[(3-гидроксиамино)пропокси]-N-октилдитиокарбамата 25 включает одnoreакторный 3-стадийный подход на основе октиламина 26, метилакрилата 27, гидрохлорида гидроксиламина, CS₂, KOH (рис. 12). Выход желаемого дитиокарбамата 25 составляет 75%.

Совместная адсорбция групп –NC(=S)S– и –C(=O)NHOH по отношению к атомам Sn и Se обеспечивает эффективное флотационное обогащение. Происходит образование нескольких конфигураций в поверхностных комплексах ОАНД-Sn⁴⁺ и ОАНД-Ce³⁺.

Годом позднее авторами получен гексильный аналог – N-[(3-гидроксиамино)пропокси]-N-гексильдитиокарбамат (НАНД) – и впервые применен во флотации шеелита [48]. Синтез аналогичен описанному выше на рис. 11. Дитиокарбаматные и гидроксаматные группы являются реакционными центрами по отношению к активированному атому Pb (II), образуется комплекс НАНД-Pb (II) на поверхности шеелита.

В 2022 году авторы расширили ряд флотореагентов, синтезировав S-[(3-гидроксиамино)пропокси]-N-октилдитиокарбамат (28, DTCHN) одnoreакторным способом с участием октиламина 26, CS₂, метилакрилата 27 и гидроксиламина, согласно представленной схеме (рис. 13) [49]. Авторы не приводят выход продукта. По данным исследований, DTCHN показывает сильную улавливающую способность и селективность при флотационном отделении касситерита от кальцита. Спектроскопия XPS с высоким разрешением показала, что гидроксаматная группа DTCHN связана с ионами Sn (IV) в водных растворах касситерита.

Реакцией тиоцианата натрия 29, бензоилхлорида 18 и этанола получен O-этил-N-бензоилтиокарбамат (30, EBZTC) с выходом 82% (рис. 14) [50]. Синтез проходит при комнатной температуре без выделения промежуточного соединения 31.

Авторы продемонстрировали, что EBZTC успешно используют при флотации халькопирита при pH=6,5 за счет химических реакций групп C=O и C=S с ионами меди с образованием связей C–O–Cu и C–S–Cu. Возможно образование двух вариантов комплексов: шестичленного кольца (с одним атомом меди) и комплекса с разными атомами меди. Хемосорбция протекает экзотермично, гидрофобность поверхности халькопирита значительно улучшается.

Этой же командой авторов получен собиратель N-октаноил-S-карбоксиэтилтиокарбамат (32, ОСЕТС), содержащий группы =O, C=S и –COOH (рис. 15) [51]. В синтезе были использованы тиоцианат натрия 29, октаноилхлорид 33 и тиогликолевая кислота 34. Метод аналогичен описанному выше.

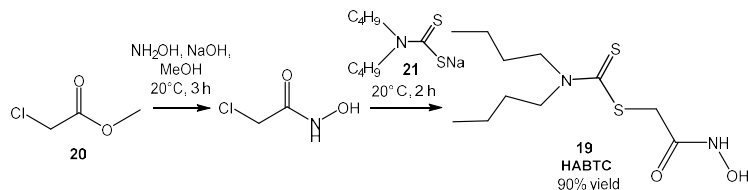


Рис. 10. Синтез S-[(2-гидроксиамино)-2-оксоэтил]-N,N-дибутилдитиокарбамата (НАВТС)

Fig. 10. Synthesis of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutylthiocarbamate (HABTC)

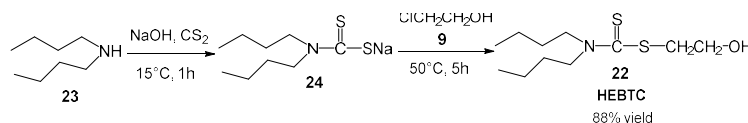


Рис. 11. Синтез 2-гидроксиэтил дибутилдитиокарбамата (НЕВТС)

Fig. 11. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutylthiocarbamate (HEVTC)

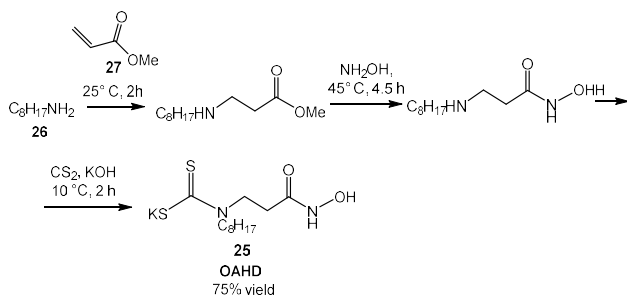


Рис. 12. Синтез *N*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата (OAHd)

Fig. 12. Synthesis of *N*-[(3-hydroxyamino)propoxy]-*N*-octyldithiocarbamate (OAHd)

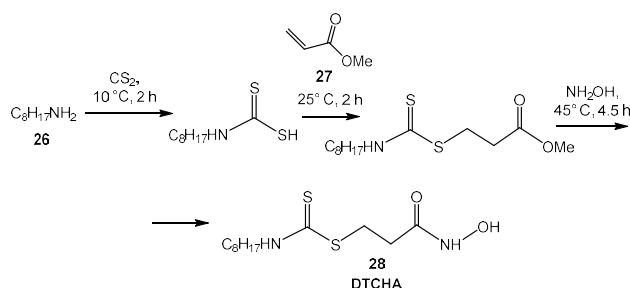


Рис. 13. Синтез *S*-[(3-гидроксиамино)-пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата (DTCHA)

Fig. 13. Synthesis of *S*-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-*N*-octyldithiocarbamate (DTCHA)

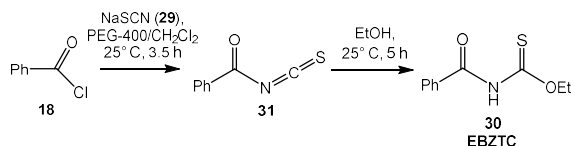


Рис. 14. Синтез *O*-этил-*N*-бензоилтионокарбамата (EBZTC)

Fig. 14. Synthesis of *O*-ethyl-*N*-benzoylthionocarbamate (EBZTC)

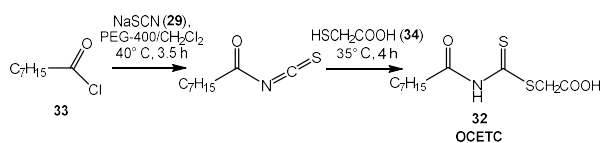


Рис. 15. Синтез *N*-октаноил-*S*-карбоксиэтилтиокарбамата (OCETC)

Fig. 15. Synthesis of *N*-octanoyl-*S*-carboxyethylthiocarbamate (OCETC)

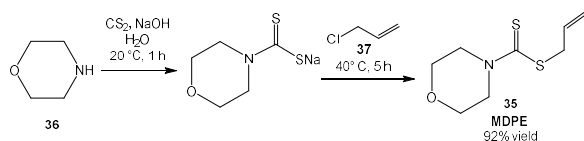


Рис. 16. Синтез дитиокарбамата (MDPE)

Fig. 16. Synthesis of dithiocarbamate (MDPE)

Карбамат **32** (OCETC) был использован для извлечения малахита. Анализы FTIR и XPS показали, что OCETC закрепляется на поверхности малахита посредством химических реакций групп $-C(=O)-NH-C(=S)-$ и $-COOH$ с ионами $Cu(II)$ с образованием комплексов. При этом ионы $Cu(II)$ на поверхности малахита восстанавливаются до ионов $Cu(I)$ с образованием связей $C-O-Cu(I)$ и $C-S-Cu(I)$ [52].

Совсем недавно получен дитиокарбамат (**35**, MDPE) на основе морфолина **36** и аллилхлорида **37** (рис. 16) [53]. Однореакторный синтез происходит в воде как растворителе при температуре 20–40 °C с высоким выходом целевого продукта **35** (92%). MDPE был использован как эффективный собиратель при флотационном разделении Pb–Zn сульфидных минералов (система галенит–сфалерит) при pH=8,5. УФ-спектры свидетельствуют о том, что MDPE лучше взаимодействует с Pb^{2+} , а не с Zn^{2+} . Эксперименты по адсорбции показали, что адсорбционная способность MDPE к галениту выше, чем к сфалериту. Спектры FTIR и XPS доказали, что MDPE может химически адсорбироваться на поверхности галенита через формирование структурных фрагментов $C-S-Pb$.

Кроме того, дитиокарбаматные соединения также нашли применение при извлечении драгоценных металлов из полиметаллических руд. Стоит отметить, что технологии извлечения золота из полиметаллических руд включают большое число операций перемешивания промежуточных концентратов, что всегда приводит к большим потерям драгметаллов. Оптимальный путь решения этой проблемы – использование современных селективных собирателей. Например, недавно изучен процесс комплексообразования морфолиндитиокарбамата (MDTC) и *S*-цианоэтил-*N,N*-диэтилдитиокарбамата (CEDETC) с ионами золота и анализ их адсорбции на поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита [54–56]. К сожалению, авторы работы не приводят синтез этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс флотации требует использования множества химических реагентов, включая собиратели, пенообразователи, модификаторы поверхности, регуляторы pH. Разработка и выбор подходящих реагентов для обрабатываемого материала играют жизненно важную роль для эффективной флотации. Собиратели отвечают за повышение гидрофобности поверхности минералов. Поэтому важно уделить внимание выбору собирателей, способствующих увеличению контрастности поверхностных свойств разделяемых минералов.

Согласно данным обзора литературы, особенности хемосорбции при флотации можно объяснить с позиций образования комплексных соединений. В работах авторы рассматривают специфическое действие функциональных группировок, природу комплексообразующих групп реагентов, описывают механизмы комплексообразования. Таким образом, сорбция собирателя на поверхности минерала, а значит, и повышение селективности флотореагентов-собирателей зависит от эффективности комплексообразования. Функциональная группировка собирателя, длина углеводородного радикала собирателя, проч-

ность образовавшихся комплексных соединений, оптимальное значение pH флотации являются определяющими факторами флотационного процесса.

Обзор показывает получение реагентов-собира- телей (ксантогенатов и дитиокарбаматов), при этом количество работ по модификациям дитиокарба- матов больше. Известно, что дитиокарбаматы щел- очных металлов образуют значительно более труд- норастворимые соединения с катионами тяжелых

металлов.

Мы надеемся, что настоящий обзор поможет вы- брать нужные реагенты-собира- тели для флотации в современных условиях обеднения минерального сырья, усложнения его состава, а также поможет в решении проблемы обеспечения отрасли нужными флотационными реагентами, а следовательно, повы- шению технологических показателей извлечения и улучшению качества концентратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bulatovic S.M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice flotation of sulfide ores. Elsevier Science, 2007. 458 p.
2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Integrated technology for processing gold-bearing ore // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. 2021. Vol. 102, no. 2. P. 397–411. <https://doi.org/10.1007/s40033-021-00291-0>.
3. Федотов П.К., Сенченко А.Е., Федотов К.В., Бур- донов А.Е. Исследование обогатимости полиметал- лической руды месторождения Забайкальского края // Обогащение руд. 2019. N 3. С. 4–15. <https://doi.org/10.17580/or.2019.03.01>.
4. Bradshaw D.J., Franzidis J.-P. Froth flotation // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23, no. 11–13. P. 833–1072.
5. Матвеева Т.Н., Громова Н.К. Анализ селектив- ности действия комбинированных сульфидрильных собирателей при флотации золотосодержащих суль- фидов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. N 8. С. 61–69.
6. Lopez-Valdivieso A., Celedón Cervantes T., Song S., Robledo Cabrera A., Laskowski J.S. Dextrin as a non- toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector // Minerals Engineering. 2004. Vol. 17, no. 9–10. P. 1001–1006. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.003>.
7. Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flo- tation of iron oxide minerals: a review // Mineral Pro- cessing and Extractive Metallurgy Review. 2018. Vol. 39, no. 2. P. 89–124. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245>.
8. Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D. Flotation of fine particles: a review // Mineral Processing and Ex- tractive Metallurgy Review. 2021. Vol. 42, no. 7. P. 473–483. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793140>.
9. Gao Z., Wang C., Sun W., Gao Y., Kowalczyk P.B. Froth flotation of fluorite: a review // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 290. P. 102382. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102382>.
10. Roy K.-M. Xanthates. In: Ullmann's Encyclo- pedia of Industrial Chemistry. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_423.
11. Zard S.Z. The xanthate route to organoflu- orine derivatives. A brief account // Organic and Bio- molecular Chemistry. 2016. Vol. 14, no. 29. P. 6891–6912. <https://doi.org/10.1039/C6OB01087C>.
12. Zard S.Z. The xanthate route to indolines, in- doles, and their aza congeners // Chemistry: A Eu- ropean Journal. 2020. Vol. 26, no. 56. P. 12689–12705. <https://doi.org/10.1002/chem.202001341>.
13. Pan C., Chen R., Shao W., Yu J.-T. Metal-free radical addition/cyclization of alkynoates with xan- thates towards 3-(β -carbonyl)coumarins // Organic and Biomolecular Chemistry. 2016. Vol. 14, no. 38. P. 9033–9039. <https://doi.org/10.1039/C6OB01732K>.
14. Rajalingam P., Radhakrishnan G. Potassi- um-n-butylxanthate as a new antioxidant for natural rubber // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1991. Vol. 30, no. 4. P. 405–411. <https://doi.org/10.1080/03602559108021003>.
15. Пат. N 2211831, Российская Федерация, С07C329/14. Способ получения алкилксантогенатов щелочных металлов / В.И. Савран, В.П. Эндюскин, Н.В. Симакова; заявитель и патентообладатель ОАО «Химпром». Заявл. 22.05.2002; опубл. 10.09.2003.
16. Пат. N 2508285, Российская Федерация, С07C 29/70, С07C 31/30. Способ получения алкого- латов щелочных и щелочноземельных металлов (ва- рианты) / В.С. Глуховской, Ю.А. Литвин, Е.В. Блинов, Ю.К. Гусев, В.В. Ситникова, А.Г. Сахабудинов, И.Г. Ах- метов; заявитель и патентообладатель ФГУП «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Науч- но-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева». Заявл. 06.07.2012; опубл. 27.02.2014. Бюл. N 6.
17. Chocklingam E., Subramanian S., Natara- jan K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa* // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 71. P. 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00163-4).
18. Shao-Hua Ch., Wen-Qi G., Guang-Jun M., Qi Zh., Cui-Ping B., Nian X. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors // Minerals Engi- neering. 2011. Vol. 8, no. 24. P. 953–955. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.003>.
19. Fu P., Feng J., Yang H., Yang T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/ O3) in comparison with ozone and VUV photolysis // Process Safety and Environmental Protection. 2016. Vol. 102. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.010>.
20. Han X., Wang M., Yan R., Wang H. Cassie state sta- bility and gas restoration capability of superhydrophobic surfaces with truncated cone-shaped pillars // Langmuir. 2021. Vol. 44, no. 37. P. 12897–12906. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01909>.
21. Ackerman P., Harris G., Klimpel R., Aplan F. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite // International Journal of Mineral Processing. 2000. Vol. 58. P. 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00068-X).

22. Huang X., Huang K., Jia Y., Wang S., Cao Z., Zhong H. Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopryrite from pyrite // *Chemical Engineering Science*. 2019. Vol. 205. P. 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.051>.
23. He S., Huang Y., Wang M., Zhang Y., Chen L., Jia Y., et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopryrite // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 345. P. 118254. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04566>.
24. Huang S.H.Y., Zhang Y., Wang M. The preparation and application of diminerophile oxadiazole-thione collector. Patent CN, no. 202110422188.9. 2021.
25. Ajiboye T.O., Ajiboye T.T., Marzouki R., Onwu-diwe D.C. The versatility in the applications of dithiocarbamates // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. P. 1317. <https://doi.org/10.3390/ijms23031317>.
26. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The revival of dithiocarbamates: from pesticides to innovative medical treatments // *iScience*. 2021. Vol. 24. P. 102092. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102092>.
27. Viola-Rhenals M., Patel K.R., Jaimes-Santamaria L., Wu G., Liu J., Dou Q.P. Recent advances in antabuse (disulfiram): the importance of its metal-binding ability to its anticancer activity // *Current Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 25, no. 4. P. 506–524. <https://doi.org/10.2174/0929867324666171023161121>.
28. Kurian J.K., Peethambaran N.R., Mary K.C., Kuriakose B. Effect of vulcanization systems and antioxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78, no. 2. P. 304–310. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G).
29. Cvek B., Dvorak Z. Targeting of nuclear factor-kappaB and proteasome by dithiocarbamate complexes with metals // *Current Pharmaceutical Design*. 2007. Vol. 30, no. 13. P. 3155–3167. <https://doi.org/10.2174/138161207782110390>.
30. Bala V., Gupta G., Sharma V. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 14, no. 12. P. 1021–1032. <https://doi.org/10.2174/1389557514666141106130146>.
31. Cvek B. Targeting malignancies with disulfiram (Antabuse): multidrug resistance, angiogenesis, and proteasome // *Current Cancer Drug Targets*. 2011. Vol. 3, no. 11. P. 332–337. <https://doi.org/10.2174/156800911794519806>.
32. Harrison J.J., Turner R.J., Ceri H. A subpopulation of *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilm cells are highly tolerant to chelating agents // *FEMS Microbiology Letters*. 2011. Vol. 272, no. 2. P. 172–181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00745>.
33. Xu L., Tong J., Wu Y., Zhao S., Lin B.L. A computational evaluation of targeted oxidation strategy (TOS) for potential inhibition of SARS-CoV-2 by disulfiram and analogues // *Biophysical Chemistry*. 2021. Vol. 276. P. 106610. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106610>.
34. Oliveira J.W., Rocha H.O., De Medeiros W.M., Silva M.S. Application of dithiocarbamates as potential new antitrypanosomatids-drugs: approach chemistry, functional and biological // *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 15. P. 2806. <https://doi.org/10.3390/molecules24152806>.
35. Venkatesh R., Shankar G., Aswathi C., Narayanan Modi G., Sabiah S., Kandasamy J. Multicomponent synthesis of S-benzyl dithiocarbamates from para-quinone methides and their biological evaluation for the treatment of Alzheimer's disease // *Journal of Organic Chemistry*. 2022. Vol. 87, no. 10. P. 6730–6741. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00423>.
36. Soyka M., Roesner S. New pharmacological approaches for the treatment of alcoholism // *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. 2006. Vol. 7, no. 17. P. 2341–2353. <https://doi.org/10.1517/14656566.7.17.2341>.
37. Singh A.N., Srivastava S., Jainar A.K. Pharmacotherapy of chronic alcoholism: a review // *Drugs Today (Barc)*. 1999. Vol. 35, no. 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1358/dot.1999.35.1.522944>.
38. Schubart R. Dithiocarbamic acid and derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a09_001.
39. Rafin C., Veignie E., Sancholle M., Len C., Villa P., Ronco G. Synthesis and antifungal activity of novel bis-dithiocarbamate derivatives of carbohydrates against *Fusarium oxysporum* f. sp. lini. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. Vol. 48, no. 11. P. 5283–5287. <https://doi.org/10.1021/jf0003698>.
40. Azizi N., Aryanassab F., Saidi M.R. Straightforward and highly efficient catalyst-free one-pot synthesis of dithiocarbamates under solvent-free conditions // *Organic Letters*. 2006. Vol. 8, no. 23. P. 5275–5277. <https://doi.org/10.1021/ol0620141>.
41. Ma X., Hu Y., Zhong H., Wang S., Liu G., Zhao G. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 365. P. 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.048>.
42. Liu S., Liu G., Zhong H., Yang X. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopryrite flotation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 52. P. 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.
43. Liu S., Dong Y., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Uncovering the hydrophobic mechanism of a novel dithiocarbamate-hydroxamate surfactant towards galena // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 245. P. 116765. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.
44. Huang X., Huang K., Wang S., Cao Z., Zhong H. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate and its adsorption mechanism on chalcopryrite // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 476. P. 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.053>.
45. Huang X., Jia Y., Cao Z., Wang S., Ma X., Zhong H. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 583. P. 123908.
46. Qi J., Liu G., Dong Y. Probing the hydrophobic mechanism of N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-octyl dithiocarbamate toward bastnaesite flotation by in situ AFM, FTIR and XPS // *Journal of Colloid and Interface*

Science. 2020. Vol. 572. P. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.080>.

47. Qi J., Dong Y., Liu Sh., Liu G. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 538. P. 147996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02126>.

48. Qi J., Zhao G., Liu Sh., Chen W., Liu G. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. Vol. 114. P. 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

49. Qi J., Liu Sh., Dong Y., Liu G. Revealing the role of dithiocarbamate ester group in hydroxamic acid flotation of cassiterite with *in situ* AFM, DFT and XPS // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 604. P. 154521. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

50. Yang H., Huang K., Cao X., Huang X., Cao Z., Zhong H., et al. Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopyrite surface // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 176. P. 107316. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107316>.

51. Cao X., Liu C., Huang X., Zeng J., Xu J., Zhang R., et al. Uncovering the flotation performance and adsorption mechanism of a multifunctional thiocarbamate collector on malachite // *Powder Technology*. 2022. Vol. 407. P. 117676. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117676>.

52. Biniak S., Pakuła M., Szymański G.S., Świątkowski A. Effect of activated carbon surface oxygen-

and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution // *Langmuir*. 1999. N 15. P. 6112–6117.

53. Zou S., Wang S., Ma X., Yang J., Zhong H. Synthesis of a novel dithiocarbamate collector and its selective adsorption mechanism in galena flotation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 657. P. 130649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130649>.

54. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Анализ комплексообразующих и адсорбционных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации золотосодержащих руд // *Физико-технические проблемы разработки полезных и скопаемых*. 2020. N 2. С. 121–127. <https://doi.org/10.15372/FTPRPI20200214>.

55. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Experimental proof of applicability of cyclic and aliphatic dithiocarbamate collectors in gold-bearing sulphide recovery from complex ore // *Journal of Mining Science*. 2021. Vol. 57, no. 1. P. 123–130. <https://doi.org/10.1134/S1062739121010130>.

56. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B., Gladysheva O.I. Mechanism of interaction between morpholine dithiocarbamate and cyanoethyl diethyldithiocarbamate reagents and low-dimensional gold on the surface of sulfide minerals in flotation of difficult gold-bearing ore // *Journal of Mining Science*. 2022. Vol. 58. P. 610–618. <https://doi.org/10.1134/S106273912204010X>.

REFERENCES

1. Bulatovic S.M. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice flotation of sulfide ores*. Elsevier Science; 2007. 458 p.

2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Integrated technology for processing gold-bearing ore. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*. 2021;102(2):397–411. <https://doi.org/10.1007/s40033-021-00291-0>.

3. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Study of the supply of polymetallic ore with reserves of the Trans-Baikal Territory. *Obogashchenie rud*. 2019;(3):4–15. (In Russian). <https://doi.org/10.17580/or.2019.03.01>.

4. Bradshaw D.J., Franzidis J.-P. Froth flotation. *Minerals Engineering*. 2010;23(11–13):833–1072.

5. Matveeva T.N., Gromova N.K. Analysis of selective action of combined sulfhydryl collectors in the flotation of gold-bearing sulfides. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal) = Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. 2015;(8):61–69. (In Russian).

6. Lopez-Valdivieso A., Celedón Cervantes T., Song S., Robledo Cabrera A., Laskowski J.S. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Minerals Engineering*. 2004;17(9–10):1001–1006. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.003>.

7. Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2018;39(2):89–124.

<https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245>.

8. Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D. Flotation of fine particles: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021;42(7):473–483. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793140>.

9. Gao Z., Wang C., Sun W., Gao Y., Kowalczyk P.B. Froth flotation of fluorite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021;290:102382. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102382>.

10. Roy K.-M. Xanthates. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_423.

11. Zard S.Z. The xanthate route to organofluorine derivatives. A brief account. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2016;14(29):6891–6912. <https://doi.org/10.1039/C6OB01087C>.

12. Zard S.Z. The xanthate route to indolines, indoles, and their aza congeners. *Chemistry: A European Journal*. 2020;26(56):12689–12705. <https://doi.org/10.1002/chem.202001341>.

13. Pan C., Chen R., Shao W., Yu J.-T. Metal-free radical addition/cyclization of alkynoates with xanthates towards 3-(β -carbonyl)coumarins. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2016;14(38):9033–9039. <https://doi.org/10.1039/C6OB01732K>.

14. Rajalingam P., Radhakrishnan G. Potassium-n-butyl xanthate as a new antioxidant for natural rubber. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 1991;30(4):405–411. <https://doi.org/10.1080/03602559108021003>.

15. Savran V.I., Ehndjus'kin V.P., Simakova N.V. *Method for preparing alkaline metal alkylxanthogenates*. Patent RF, no. 2211831; 2003. (In Russian).
16. Glukhovskoj V.S., Litvin J.A., Blinov E.V., Gusev J.K., Sitnikova V.V., Sakhabutdinov A.G., Akhmetov I.G. *Method of producing alcoholates of alkali and alkali-earth metals (versions)*. Patent RF, no. 2508285; 2014. (In Russian).
17. Chocklingam E., Subramanian S., Natarajan K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*. 2003;71:249-256. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00163-4).
18. Shao-Hua Ch., Wen-Qi G., Guang-Jun M., Qi Zh., Cui-Ping B., Nian X. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors. *Minerals Engineering*. 2011;8(24):953-955. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.003>.
19. Fu P., Feng J., Yang H., Yang T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O3) in comparison with ozone and VUV photolysis. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;102:(64-70). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.010>.
20. Han X., Wang M., Yan R., Wang H. Cassie state stability and gas restoration capability of superhydrophobic surfaces with truncated cone-shaped pillars. *Langmuir*. 2021;44(37):12897-12906. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01909>.
21. Ackerman P., Harris G., Klimpel R., Aplan F. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*. 2000;58:1-13. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00068-X).
22. Huang X., Huang K., Jia Y., Wang S., Cao Z., Zhong H. Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopryrite from pyrite. *Chemical Engineering Science*. 2019;205:220-229. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.051>.
23. He S., Huang Y., Wang M., Zhang Y., Chen L., Jia Y., et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopryrite. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;345:118254. <https://doi.org/10.1021/acs.jiec.6b04566>.
24. Huang S.H.Y., Zhang Y., Wang M. *The preparation and application of diminerophile oxadiazole-thione collector*. Patent CN, no. 202110422188.9; 2021.
25. Ajiboye T.O., Ajiboye T.T., Marzouki R., Onwudiwe D.C. The versatility in the applications of dithiocarbamates. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022;23:1317. <https://doi.org/10.3390/jms23031317>.
26. Kaul L., Süss R., Zannettino A., Richter K. The revival of dithiocarbamates: from pesticides to innovative medical treatments. *iScience*. 2021;24:102092. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102092>.
27. Viola-Rhenals M., Patel K.R., Jaimes-Santamaria L., Wu G., Liu J., Dou Q.P. Recent advances in antabuse (disulfiram): the importance of its metal-binding ability to its anticancer activity. *Current Medicinal Chemistry*. 2018;25(4):506-524. <https://doi.org/10.2174/0929867324666171023161121>.
28. Kurian J.K., Peethambaran N.R., Mary K.C., Kuriakose B. Effect of vulcanization systems and anti-oxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;78(2):304-310. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G).
29. Cvek B., Dvorak Z. Targeting of nuclear factor-kappaB and proteasome by dithiocarbamate complexes with metals. *Current Pharmaceutical Design*. 2007;30(13):3155-3167. <https://doi.org/10.2174/138161207782110390>.
30. Bala V., Gupta G., Sharma V. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2014;14(12):1021-1032. <https://doi.org/10.2174/1389557514666141106130146>.
31. Cvek B. Targeting malignancies with disulfiram (Antabuse): multidrug resistance, angiogenesis, and proteasome. *Current Cancer Drug Targets*. 2011;3(11):332-337. <https://doi.org/10.2174/15680911794519806>.
32. Harrison J.J., Turner R.J., Ceri H. A subpopulation of *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilm cells are highly tolerant to chelating agents. *FEMS Microbiology Letters*. 2011;272(2):172-181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00745>.
33. Xu L., Tong J., Wu Y., Zhao S., Lin B.L. A computational evaluation of targeted oxidation strategy (TOS) for potential inhibition of SARS-CoV-2 by disulfiram and analogues. *Biophysical Chemistry*. 2021;276:106610. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106610>.
34. Oliveira J.W., Rocha H.O., De Medeiros W.M., Silva M.S. Application of dithiocarbamates as potential new antitypanosomatids-drugs: approach chemistry, functional and biological. *Molecules*. 2019;24(15):2806. <https://doi.org/10.3390/molecules24152806>.
35. Venkatesh R., Shankar G., Aswathi C., Narayanan Modi G., Sabiah S., Kandasamy J. Multicomponent synthesis of S-benzyl dithiocarbamates from para-quinone methides and their biological evaluation for the treatment of Alzheimer's disease. *Journal of Organic Chemistry*. 2022;87(10):6730-6741. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00423>.
36. Soyka M., Roesner S. New pharmacological approaches for the treatment of alcoholism. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. 2006;7(17):2341-2353. <https://doi.org/10.1517/14656566.7.17.2341>.
37. Singh A.N., Srivastava S., Jainar A.K. Pharmacotherapy of chronic alcoholism: a review. *Drugs Today (Barc)*. 1999;35(1):27-33. <https://doi.org/10.1358/dot.1999.35.1.522944>.
38. Schubart R. Dithiocarbamic acid and derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a09_001.
39. Rafin C., Veignie E., Sancholle M., Len C., Villa P., Ronco G. Synthesis and antifungal activity of novel bis-dithiocarbamate derivatives of carbohydrates against *Fusarium oxysporum* f. sp. lini. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000;48(11):5283-5287. <https://doi.org/10.1021/jf0003698>.
40. Azizi N., Aryanasab F., Saidi M.R. Straightforward and highly efficient catalyst-free one-pot synthesis of dithiocarbamates under solvent-free conditions. *Organic Letters*. 2006;8(23):5275-5277. <https://doi.org/10.1021/ol0620141>.
41. Ma X., Hu Y., Zhong H., Wang S., Liu G., Zhao G. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate

synthesis and its flotation performance to galena. *Applied Surface Science*. 2016;365:342-351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.048>.

42. Liu S., Liu G., Zhong H., Yang X. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopryrite flotation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;52:359-368. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.

43. Liu S., Dong Y., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Uncovering the hydrophobic mechanism of a novel dithiocarbamate-hydroxamate surfactant towards galena. *Chemical Engineering Science*. 2021;245:116765. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.

44. Huang X., Huang K., Wang S., Cao Z., Zhong H. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate and its adsorption mechanism on chalcopryrite. *Applied Surface Science*. 2019;476:460-467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.053>.

45. Huang X., Jia Y., Cao Z., Wang S., Ma X., Zhong H. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;583:123908.

46. Qi J., Liu G., Dong Y. Probing the hydrophobic mechanism of N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-octyl dithiocarbamate toward bastnaesite flotation by in situ AFM, FTIR and XPS. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;572:179-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.080>.

47. Qi J., Dong Y., Liu Sh., Liu G. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid. *Applied Surface Science*. 2021;538:147996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02126>.

48. Qi J., Zhao G., Liu Sh., Chen W., Liu G. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022;114:338-346. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

49. Qi J., Liu Sh., Dong Y., Liu G. Revealing the role of dithiocarbamate ester group in hydroxamic acid flotation of cassiterite with in situ AFM, DFT and XPS. *Applied Surface Science*. 2022;604:154521. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

[org/10.1016/j.jiec.2022.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024).

50. Yang H., Huang K., Cao X., Huang X., Cao Z., Zhong H., et al. Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopryrite surface. *Minerals Engineering*. 2022;176:107316. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107316>.

51. Cao X., Liu C., Huang X., Zeng J., Xu J., Zhang R., et al. Uncovering the flotation performance and adsorption mechanism of a multifunctional thiocarbamate collector on malachite. *Powder Technology*. 2022;407:117676. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117676>.

52. Biniak S., Pakuła M., Szymański G.S., Świątkowski A. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution. *Langmuir*. 1999;15:6112-6117.

53. Zou S., Wang S., Ma X., Yang J., Zhong H. Synthesis of a novel dithiocarbamate collector and its selective adsorption mechanism in galena flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;657:130649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130649>.

54. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Analysis of complexing and adsorption properties of dithiocarbamates based on cyclic and aliphatic amines for gold ore flotation. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh = Journal of Mining Science*. 2020;(2):121-127. <https://doi.org/10.15372/FTPRI20200214>.

55. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Experimental proof of applicability of cyclic and aliphatic dithiocarbamate collectors in gold-bearing sulphide recovery from complex ore. *Journal of Mining Science*. 2021;57(1):123-130. <https://doi.org/10.1134/S1062739121010130>.

56. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B., Gladysheva O.I. Mechanism of interaction between morpholine dithiocarbamate and cyanoethyl diethyldithiocarbamate reagents and low-dimensional gold on the surface of sulfide minerals in flotation of difficult gold-bearing ore. *Journal of Mining Science*. 2022;58:610-618. <https://doi.org/10.1134/S106273912204010X>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурдонов Александр Евгеньевич,

к.т.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉burdonovae@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-5298-445X>

Вчисло Надежда Викторовна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
vchislo@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1921-0257>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksandr E. Burdonov,

Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉burdonovae@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-5298-445X>

Nadezhda V. Vchislo,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
vchislo@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1921-0257>

Верочкина Екатерина Александровна,
к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
kleptsova84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4907-5612>

Розенцвейг Игорь Борисович,
д.х.н., доцент, заведующий лабораторией
галогенорганических соединений,
заместитель директора по научной работе,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация;
профессор,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1,
Российская Федерация,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.02.2023.
Одобрена после рецензирования 27.02.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Ekaterina A. Verochkina,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
kleptsova84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4907-5612>

Igor B. Rozentsveig,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Laboratory of Organohalogen Compounds,
Deputy Director for Research,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation;
Professor,
Irkutsk State University
1, K. Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 03.02.2023.
Approved after reviewing 27.02.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Обзорная статья

УДК 547.569:546.287:547.326

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>

EDN: OROMTB



Композитные мембраны для топливных элементов

О.В. Лебедева, Е.И. Сипкина✉

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. При современной экологической ситуации очень важны альтернативные источники электроэнергии, не влияющие пагубно на экосистему и природу в целом. Одними из таких альтернативных источников электроэнергии являются топливные элементы. Они имеют следующие преимущества перед традиционными источниками энергии: небольшие размеры, компактность, малый вес, бесшумность в работе, экономичность с точки зрения потребления топлива, а главное, они экологически чистые, поскольку при их работе не происходит выделения вредных веществ в атмосферу. Их роль состоит в преобразовании химической энергии различных источников в экологически чистую электроэнергию. В современной жизни химические источники тока используются повсеместно и представляют собой аккумуляторы мобильных телефонов, ноутбуков, а также аккумуляторные батареи в автомобилях, источниках бесперебойного питания и т.п. Главными компонентами твердополимерных топливных элементов являются протонпроводящие мембраны, основная функция которых состоит в обеспечении транспорта протонов от анода к катоду. Протонная проводимость таких материалов определяется наличием гидрофильных каналов, по которым осуществляется транспорт подвижных протонов. Протонпроводящая мембрана должна отвечать следующим требованиям: электрохимическая и химическая стабильность в агрессивных химических средах, механическая и термическая прочность, низкая проницаемость для газов-реагентов (топлива и окислителя), высокая ионообменная емкость и удельная электропроводимость, относительно низкая стоимость. В данной работе рассмотрены перфторированные сульфокислотные мембраны, органо-неорганические и кислотнo-основные композитные мембраны, а также гибридные мембраны, полученные золь-гель синтезом, которые могут способствовать развитию технологий, связанных с топливными элементами в будущем.

Ключевые слова: композитные мембраны, топливный элемент, протонная проводимость, ионообменная емкость

Для цитирования: Лебедева О.В., Сипкина Е.И. Композитные мембраны для топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 172–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>. EDN: OROMTB.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

Composite membranes for fuel cells

Oksana V. Lebedeva, Evgeniya I. Sipkina✉

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The current ecological situation attracts particular attention to alternative energy sources with no detrimental impact on the ecosystem. In comparison with conventional energy sources, fuel cells exhibit the following advantages: small and compact size, light weight, lack of noise when working, and cost-effectiveness in terms of fuel consumption. Most importantly, fuel cells are environmentally friendly, since no harmful substances are released into the atmosphere during their operation. Their goal is to convert chemical energy from various sources into environmentally friendly electric power. At present, chemical sources of energy are used everywhere, including batteries for mobile phones, laptops, as well as cars and uninterruptible power supplies, to name a few. The main components of solid polymer fuel cells are proton-exchange membranes, the main function of which is to ensure the transfer of protons from the anode to the cathode. The proton conductivity of such materials is determined by the presence of hydrophilic channels that transport mobile protons. The proton-exchange membrane must meet the following requirements: electrochemical and chemical stability in aggressive chemical environments, mechanical and thermal strength, low permeability to reagent gases (fuel and oxidizer), high ion exchange capacity and electrical

conductivity, as well as a relatively low cost. This paper considers perfluorinated sulfonic acid membranes, organic-inorganic and acid-base composite membranes, as well as hybrid membranes obtained by sol-gel process, which can contribute to the development of technologies related to fuel cells in the future.

Keywords: composite membranes, fuel cell, proton conductivity, ion exchange capacity

For citation: Lebedeva O.V., Sipkina E.I. Composite membranes for fuel cells. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):172-183. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>. EDN: OROMTB.

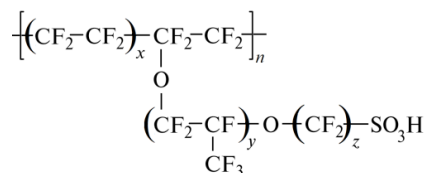
ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание ученых как в нашей стране, так и за рубежом уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии. Одними из перспективных и экологически чистых источников электрической энергии являются топливные элементы. Они способны осуществлять прямое преобразование химической энергии в электрическую. Коэффициент полезного действия (КПД) таких устройств существенно выше, чем у двигателей внутреннего сгорания.

Среди большого разнообразия топливных элементов на сегодняшний день наиболее перспективными являются твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) в связи с их низкой рабочей температурой – около 80 °С, высокой плотностью мощности и КПД, который для твердополимерных топливных элементов составляет до 90%. В ТПТЭ в качестве топлива может выступать водород, метанол, муравьиная кислота и т.п. Главными компонентами ТПТЭ являются протонпроводящие мембраны, которые должны быть электронным изолятором и обладать по возможности наибольшей протонной проводимостью, быть химически стойкими и совместимыми со сложной структурой каталитических, газодиффузионных и контактных слоев, обеспечивая наименьшие потери на интерфейсных границах, не «отравляя» катализаторы в процессе работы во всех диапазонах рабочих температур и влажностей.

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Мембраны Нафийон являются доминирующим материалом, используемым в технологиях полимерных электролитных мембран твердополимерных топливных элементов. В настоящее время наиболее широко используются перфторированные сульфокислотные мембраны типа Nafion (США), Flemion (Япония), Aciplex-S (Япония), Dowmembrane (США), имеющие общую формулу:



где $x = 1,5 - 15$; $y = 0 - 1$; $z = 1 - 5$.

Отечественным аналогом мембран Нафийон является мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия) [1]. Мембраны типа Нафийон демонстрируют высокую протонную проводимость и химическую стабильность, однако их основным недостатком является невозможность работать при температуре выше 90 °С. Кроме того, эти мембраны имеют высокую стоимость и сложность производства. Их производственный процесс включает не менее пяти независимых технологических этапов. Вышеупомянутые мембраны обладают высокой протонной проводимостью (10^{-2} – 10^{-1} См/см), хорошими термическими, химическими и механическими свойствами (табл. 1). Однако они имеют и свои недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и высоких температурах (выше 80 °С), склонность к деградации при повышенных температурах. Поэтому создание новых мембран, отличающихся по сравнению с Нафийон более низкой стоимостью и простотой получения, является актуальной задачей [2].

Имеются также и гетерогенные ионообменные мембраны (катионообменные МК-40, МК-40Л, МК-41ИЛ и анионообменные МА-40, МА-41И), предназначенные для использования в электролизных установках и электролизерах. Производителем гетерогенных мембран в России является ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино, Россия). Характеристики российских гетерогенных мембран сопоставимы с мембранами Ralex CM крупной фирмы-производителя Mega (Чехия), однако отличаются меньшим набу-

Таблица 1. Основные характеристики некоторых катионообменных мембран

Table 1. Main characteristics of some cation exchange membranes

Мембрана	Фирма-производитель	Тип мембраны	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Водопоглощение, %	Ионная проводимость, См/см
Нафийон-117	Du Pont, США	гомогенная	0,9–1,0	~15	0,012 (0,5M NaCl), 0,03 (0,5M HCl)
МФ-4СК	ОАО «Пластполимер», Россия	гомогенная	2,2	20	0,008 (0,5M NaCl)
Ralex CM	Mega, Чехия	гетерогенная	2,2	<50	>0,0062
МК-40	ОАО «Щекиноазот», Россия	гетерогенная	2,2	30±5	0,007 (0,5M NaCl)

ханием [3]. Основные характеристики некоторых катионообменных мембран приведены в табл. 1.

Органические материалы обычно используют в качестве наполнителей в полимерных композитных мембранах топливных элементов. Они обеспечивают армирование и более высокую стабильность полимерной матрицы, делая ее более экономичной. В качестве таких наполнителей используют политетрафторэтилен [4], поливиниловые спирты [5], полибензимидазол [6], полианилин [7], полипиррол [8], сульфированный полиарилэфиркетон [9] и полиэфирэфиркетон [10]. Эти наполнители применяют преимущественно для повышения протонной проводимости мембран и в качестве барьера для перехода метанола.

Альтернативным подходом для улучшения механических свойств, повышения термостабильности, водостойкости, протонной проводимости является введение в полимерные композитные мембраны неорганических наполнителей. Оксиды кремния [11] и титана [12], углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены или производные графена [13], гетерополикислоты, например, полиантимоновая кислота [14], широко используются в качестве неорганических добавок. Эти неорганические соединения увеличивают удержание воды мембраной, особенно при условиях высокой температуры и низкой влажности.

В последние годы основным наполнителем стали углеродные наноматериалы, в частности оксид графена (ОГ), благодаря обилию кислородсодержащих функциональных групп [15, 13]. Эти кислородсодержащие функциональные группы притягивают молекулы воды и способны удерживать более высокие уровни воды по сравнению с Нафием. Включение наполнителей также может повысить механическую прочность композитной мембраны. Добавление ОГ 2, 4 и 6% к Нафиону привело к увеличению содержания воды с 21,1 до 27,9; 37,2 и 36,1% соответственно. Кроме того, ионообменная емкость (ИОЕ) изменилась с 0,891 до 1,21; 1,38 и 1,26 мг-экв/г соответственно. Испытания топливных элементов при 100 и 25% относительной влажности показывают, что композитная мембрана Нафием/ОГ (ОГ 4%) превос-

ходит эталонную мембрану Нафием почти в 4 раза (212 мВт·см⁻² до 56 мВт·см⁻²) [15].

Композитная мембрана на основе Нафияна и сульфированного оксида графена (СОГ) привела к увеличению количества сульфокислотных групп в Нафиие, что обусловило более высокую прочность на разрыв и протонную проводимость по сравнению с ОГ, которая возрастает с увеличением его количества и распределяется по всей матрице, создавая более взаимосвязанные каналы переноса [16]. Мембрана Нафием/СОГ имеет поглощение воды 20,1%, высокие значения ИОЕ (0,88–0,96 мг-экв/г). Испытания топливных элементов при 70 °С и 20% относительной влажности показали, что композитная мембрана с сульфированным графеном (1%) дает максимальную плотность мощности 300 мВт·см⁻², тогда как Нафием и Нафием/ОГ (1%) дают пиковые плотности мощности 220 и 246 мВт·см⁻² соответственно.

В табл. 2 представлены сравнительные характеристики протонной проводимости мембран Нафием, модифицированных неорганическими наполнителями.

Недостатки и ограничения в мембранах Нафием в сочетании с высокой стоимостью являются барьерами для их дальнейшего промышленного применения в топливных элементах и мотивировали усилия по поиску альтернативных мембран. Таким образом, были рассмотрены различные подходы и новые мембранные материалы, чтобы избежать ограничений Нафияна.

Нефторированные полимеры (полиэфирэфиркетоны, полиарилэфиркетоны, полиариленафисульфаты, полисульфоны, полибензимидазолы, полиимиды и их производные) обладают потенциальным преимуществом для применения их в топливных элементах. Они имеют высокую термическую, механическую стабильность, устойчивость к окислению, и, кроме того, они дешевле, чем Нафием.

НЕФТОРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Органо-неорганические композитные мембраны. Ароматические полимеры считаются одним из наиболее перспективных путей получения высокоэффективных полимерных электролитов благодаря их

Таблица 2. Сравнение протонных проводимостей некоторых модифицированных мембран Нафияна (водородно-воздушный топливный элемент)

Table 2. Comparison of proton conductivities of some modified Nafion membranes (hydrogen-air fuel cell)

Мембрана	Проводимость, мСм/см / Энергия активации, кДж/моль	Температура (°С)	Влажность (%)	Максимальная плотность мощности
Нафием/4 масс.% ОГ	170,0 / 12,98	80	100	212 мВт/см ² (100 °С, влаж. 25%)
Нафием/15 масс.% Анальцим	437,3 / –	80	100	Не сообщалось
Нафием/1 масс.% F-ОГ	17,0 / –	70	20	300 мВт/см ² (70 °С, влаж. 20%)
Нафием/3 масс.% Fe ₃ O ₄ -СОГ	11,62 / 21,41	120	20	258,82 мВт/см ² (120 °С, влаж. 25%)
Нафием/14,3 масс.% SiO ₂ -ПВК	26,7 / 11,2	110	70	540 мВт/см ² (110 °С, влаж. 70%)
мезо-Нафием/19 масс.% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	72,0 / –	80	40	541 мВт/см ² (80 °С, влаж. 50%)

доступности, разнообразию химического состава и стабильности в органических средах. Такие материалы представляют интерес для применения в качестве протонпроводящих мембран топливных элементов, т.к. их легко можно модифицировать, они характеризуются высоким влагопоглощением, термостойкостью, хорошей протонной проводимостью, обладают пластичностью, отличными механическими характеристиками. Кроме того, они дешевле, чем перфторированные полимеры, сырье для их производства является коммерчески доступным.

Простейшим и наиболее распространенным методом синтеза таких мембран является сульфирование полимеров различных классов: поли(1,4-фениленов) [17], полиэфир(эфир)кетонов [18], полиариленэфирсульфонов [19], полифениленсульфидов [20] и ряда других ароматических конденсационных полимеров. В качестве сульфорирующих реагентов используют концентрированную серную или хлорсульфоновую кислоту, смесь метансульфокислоты с концентрированной серной кислотой, ацетилсульфат.

Мембраны на основе сульфированных полиэфирэфиркетонов (СПЭЭК) имеют низкую проницаемость метанола, хорошую ионную проводимость, термостабильность и высокую механическую прочность. Протонная проводимость и другие свойства мембран на основе СПЭЭК зависят от степени сульфирования (табл. 3) [21]. Однако высокая степень сульфирования приводит к высокой проницаемости метанола, что ограничивает их применение.

В настоящее время ведутся разработки модифицированных мембран СПЭЭК с целью снижения проницаемости метанола при высокой степени сульфирования: с феноксиальной смолой [22], полифенилсульфоном (ПФС) [23], твердыми гетерополикислотами [24], полианилином [25], SiO_2 и фосфатом циркония (ZrP) [26], цеолитом [27], полипирролом [28] (табл. 4).

Композиты СПЭЭК, содержащие 10% аморфного SiO_2 , 30% ZrP или 40% аморфного сульфонилфосфоната фосфата циркония (ZrP-СФФ), демонстрировали протонную проводимость в диапазоне 30–90 мСм/см при 100 °С и 100% относительной влажности, что позволяет использовать их в качестве альтернативы мембранам Нафийон в водородных топливных элементах до 120 °С [29].

Новые нанокомпозитные мембраны на основе СПЭЭК и титаната железа Fe_2TiO_5 были получены диспергированием наночастиц Fe_2TiO_5 в раствор СПЭЭК методом полива [30]. Композитные мембраны

с 1 масс. % Fe_2TiO_5 показали самую высокую протонную проводимость 96 мСм/см при температуре 80 °С, что на 65,5 и 6,6% выше, чем у исходной мембраны СПЭЭК и мембраны Нафийон-117 соответственно. Эта композитная мембрана обеспечила производительность одного топливного элемента с пиковой плотностью мощности 188 мВт/см² при температуре 80 °С и 90% относительной влажности.

Следует заметить, что литературных данных по мембранам на основе СПЭЭК больше, чем на основе полиарилэфиркетонов (ПЭК) или сульфированных ПЭК (СПЭК). По-видимому, это связано с тем, что синтез сульфированных полиэфирэфиркетонов гораздо проще и легче контролировать степень сульфирования, в отличие от других полимеров типа полиэфиркетонов с различной структурой, где могут потребоваться более сложные реакции полимеризации.

Так, например, мембрана на основе СПЭК и органосилоксана [31] обладает повышенной эластичностью и пониженной проницаемостью для окислительных радикалов и метанола и протонной проводимостью, близкой к Нафийон-115. Охарактеризованы свойства мембран бромированного тетраметил – ПЭК (BrПЭК) – с азотсодержащими гетероциклическими молекулами (пиридин, 1-метилимидазол (МИ), 1Н-бензотриазол и 3-амино-1,2,4-триазол). Пиридин и 1-метилимидазолсодержащие BrПЭК были единственными мембранами с самой высокой проводимостью при температуре 170 °С в безводном состоянии. Мембраны показали отличные характеристики по термической стабильности, механическим свойствам, протонной проводимости (сравнимая с Нафийон-117 при относительно низком значении ИОЕ 1,26 мг-экв/г) [32].

Мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС) широко исследуются для применения в прямых метанольных топливных элементах [33]. ПВС характеризуется высокой химической стабильностью, собственной гидрофильностью, хорошей способностью к пленкообразованию, превосходным электрическим сопротивлением, низкой стоимостью, хорошими механическими свойствами, способностью сшиваться различными химическими соединениями. Благодаря тому, что ПВС обладает высокой селективностью по отношению к воде и спирту, он может эффективно уменьшить проницаемость метанола через мембрану при использовании в прямых метанольных топливных элементах. Чистый ПВС не обладает протонной проводимостью. Для использования в топливных эле-

Таблица 3. Изменение свойств мембраны сульфированных полиэфирэфиркетонов при различной степени сульфирования

Table 3. Changes in the properties of sulfonated polyether ether ketone membranes at various degree of sulfonation

Степень сульфирования (%)	Поглощение воды (%)	Коэффициент набухания (%)	Протонная проводимость (См/см, 80 °С)	Предел прочности при растяжении (МПа)	Термическая стабильность (% деградации до 600 °С)	Окислительная стабильность (~мин)
40,23	6,29	2,13	0,2571	73,00	44	200
65,52	14,62	12,44	0,3003	63,00	46	56
75,95	52,01	27,20	0,4252	50,45	50	<6
89,23	97,98	34,54	0,4649	41,00	56	<2

Таблица 4. Свойства некоторых мембран сульфированных полиэфирэфиркетонов и сульфированных полиарилэфиркетонов, модифицированных неорганическими наполнителями

Table 4. Properties of some SPEEK and SPAEK membranes modified with inorganic fillers

Мембрана	Характеристики мембраны
СПЭЭК/ SiO_2	$4 \cdot 10^{-2}$ См/см (1 атм. 100 °С, отн. влажн. 100%)
СПЭЭК/ 1 масс. % Fe_2TiO_5	влагопогл. 61% (25 °С); 96 мСм/см (80 °С, отн. влажн. 90%), $E_{\text{ак}} - 10,8$ кДж/моль; макс. плотн. мощности 188 мВт/см ² (80 °С, отн. влажн. 90%)
СПЭЭК / 10 масс. % Анальцим	влагопогл. 31% (25 °С); 401,6 мСм/см (90 °С, отн. влажн. 100%); $E_{\text{ак}} - 15,1$ кДж/моль
СПЭЭК/2,5 масс. % ZrO_2	влагопогл. 20% (25 °С); 40 мСм/см (90 °С, отн. влажн. 100%)
СПЭЭК/40 масс. % фосфонированный полисилесквиоксан	142 мСм/см (120 °С, отн. влаж. 100%)
СПЭЭК/5 масс. % СОГ	влагопогл. 60% (30 °С), 55 мСм/см (80 °С, отн. влажн. 30%); $E_{\text{ак}} - 22,21$ кДж/моль; 378 мВт/см ² (80 °С, отн. влажн. возд. 30%)
ВрПАЭК-МИ	0,091 мСм/см (170 °С, отн. влажн. 0%), ИОЕ – 1,95 мг-экв/г
МИ-ПАЭК/ПВДФ-6F	влагопогл. 103% (60 °С); 0,219 мСм/см (180 °С, отн. влажн. 0%)
6F-СПАЭК	215 мСм/см (281 °С), ИОЕ – 1,68 мг-экв/г; 102 мСм/см (283 °С), ИОЕ – 1,26 мг-экв/г; 2,1 мСм/см (278), ИОЕ – 2,06 мг-экв/г (вл. 30%). Окисл. стаб. от 1 до 4 ч. Водопогл. от 25 до 125%, коэф. набухания от 7,5 до 35% (20 °С). Терм. стаб. 530–584 °С. Предел прочности на разрыв 47,6–53,4 МПа, удлинение 29,1–32,7%

ментах мембрана должна обладать ионной проводимостью. Можно индуцировать протонную проводимость в ПВС путем сульфирования или фосфорилирования полимера подходящими сульфлирующими агентами, такими как сульфосукциновая кислота [34], серная и сульфоновые кислоты, фосфорная и фосфорорганические кислоты [35]. ПВС легко реагирует с различными сшивающими агентами с образованием геля. Поэтому некоторые из реагентов с карбоксильной или карбонильной функцией, такие как сульфосукциновая кислота [34], глутаральдегид [36], ангидриды многоосновных кислот [37], также могут вызывать сшивание ПВС.

Серия сульфированных сополимеров полифосфазена и привитого сополимера полистирол-N-бензилмалеимид (ПФ-ПСБМ) получена с помощью радикальной полимеризации с последующим региоселективным сульфированием, которое происходило преимущественно в привитой сополимер полистирол-N-бензилмалеимид [38]. Полученные сульфированные ПФ-ПСБМ мембраны показали высокое поглощение воды, низкий коэффициент набухания воды, низкие коэффициенты проницаемости для метанола и более высокую протонную проводимость по сравнению с сульфированными мембранами из поли-бис-(фенокси)фосфазена, значительно улучшилась термическая и окислительная стабильность. Результаты показали, что эти материалы являются перспективными для получения протонообменной мембраны и применения ее в метанольном топливном элементе.

Серия блок-сополимеров стирола с изопреном была синтезирована последовательной анионной полимеризацией стирола и изопрена [39]. Блок-сополимеры стирол-сульфированный изопрен были получены взаимодействием двойных связей изопренового блока с 1,4-диоксаном/триоксидом серы. Ионные кластеры сферической формы в мембранах

имеют протонную проводимость 10^{-1} См/см при 60 °С, большую проницаемость метанола (примерно на 50%) по сравнению с Нафион-117.

Методом прививочной полимеризации стирола к техническому этилен-хлортрифтоэтилену с последующим сульфированием получена мембрана (ЭХТФЭ-ПСС). Степень прививки в смеси растворителей метанола и метилхлорида составила 21,3%. Степень прививки увеличивается с повышением концентрации мономера до 60%, а затем снижается. Поглощение воды и метанола увеличивается до 97 и 30% соответственно с увеличением степени прививки. Мембраны обладают высокой ИОЕ, которая также зависит от степени прививки. Кроме того, с увеличением степени прививки прочность на разрыв и удлинение уменьшается. Протонная проводимость мембраны выше, чем Нафион-212 (49–102 мСм/см) [40]. Характеристики мембраны: протонная проводимость – 141 (27 °С), 237 (76 °С), 269 мСм/см (92 °С); ИОЕ – 1,13 мэкв/г; энергия активации – 8,27–9,726 кДж/моль.

Прививка стирола на пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) позволила получить привитые пленки различной степени прививки (1,5–36,5%). Степень прививки возрастает с увеличением концентрации мономера стирола и времени прививания (от 2 до 14 ч). Однородная мембрана была получена со степенью прививки ниже 30%. Полученные мембраны имеют повышенное водопоглощение, пониженную проницаемость по метанолу, чем мембраны Нафион-112, а также хорошие механические свойства. Характеристики мембраны: протонная проводимость – 27–235 мСм/см (92 °С), проницаемость по метанолу – $3,3 \cdot 10^{-4}$ см²/сек, энергия активации – 6–9 кДж, термостабильность – 180 °С, модуль Юнга – 248,6 МПа, предел прочности – 22,4 МПа, удлинение при разрыве – 4,65% [41].

Новые недорогие протонпроводящие сшитые мембраны на основе сульфированного полистирола, этилена, бутилена, полистирола и глутаральдегида (от 2 до 10%) были синтезированы в качестве замены дорогостоящей мембраны Нафион-117 [42]. Глутаральдегид был использован в качестве сшивающего агента для улучшения стабильности размеров. Протонная проводимость сшитых мембран составляла порядка 10^{-2} См/см при температуре 25 °С. Топливный элемент с протонообменной мембраной достигал максимальной плотности мощности 68 и 58 мВт/см² при плотности тока 200 мА/см² для сшитых мембран с содержанием глутаральдегида 2 и 10% соответственно. Такая сшитая мембрана является хорошей заменой Нафион-117 для применений в топливных элементах.

Синтезированные композитные ионообменные мембраны 4-стиролсульфонат натрия/поливинилиден-со-гексафторпропилен и 4-стиролсульфонат натрия/сульфированный полиэфирсульфон/углеродные точки показали хорошую гидрофильность (до 29%), ионную проводимость порядка 10^{-2} См/см и ионообменную емкость (от 1,91 до 2,72 мэкв/г) [43]. Мембраны химически и термически стабильны. Они могут быть хорошими кандидатами для электрохимических энергетических систем, а также для применения при высоких температурах.

Мембраны на основе сульфированных полимеров кажутся многообещающими для получения высокоэффективных мембран. Исследования их потенциальных возможностей продолжаются до сих пор.

Кислотно-основные композитные мембраны. В последние годы возрос интерес исследователей к протонпроводящим мембранам на основе кислотно-основных комплексов, которые демонстрируют улучшенную термостабильность и хорошую устойчивость к набуханию [43]. Главным преимуществом этого направления является возможность эксплуатации полученных материалов в широком интервале температур как во влажной, так и в сухой атмосфере. Простым подходом получения протонпроводящих мембран является смешивание кислоты и основания. Смешанные мембраны синтезируются путем сочетания полимерных азотсодержащих оснований с полимерными сульфоновыми, фосфоновыми или фосфорной кислотами, а также соединениями, содержащими кислотные группы, что приводит к образованию водородных связей или протонированию основных N-групп.

Среди всех протонпроводящих мембран, полученных в последние годы, полибензимидазол, допированный фосфорной кислотой, – единственный продукт, который был коммерчески применен как компонент топливных элементов [44]. Допирование кислотами приводит к появлению протонной проводимости, сильно зависящей от степени допирования. Мембраны обладают хорошей термостабильностью (до 160–200 °С) и низкой проницаемостью по метанолу. Их основные недостатки – низкая механическая прочность и вымывание фосфорной кислоты в области каталитического и газодиффузионного слоев мембраны при контакте

с водой, что приводит к снижению их протонной проводимости.

Мембраны из кислотно-основной полимерной смеси на основе СПЭЭК или орто-сульфированного полисульфона (СПС) и ПБИ продемонстрировали высокую термостойкость, термостабильность и механическую прочность [45]. Мембраны термостабильны до 250 °С. Мембраны СПЭЭК/ПБИ стабильны даже в кипящей воде в отличие от мембран СПЭЭК, которые растворимы в воде при температуре 40 °С, что обусловлено ионно-сшитой связью, образованной между СПЭЭК и ПБИ. Протонная проводимость составила 0,0046 См/см, ИОЕ – 1,58 мэкв/г, водопоглощение – 28%, в отличие от гомополимера СПЭЭК, где протонная проводимость составляет 0,0067 См/см, а водопоглощение – 58%. Мембраны СПЭЭК/ПБИ (90:10 масс. %) и СПС/ПБИ (95:5 масс. %) были исследованы в ячейке топливного элемента H₂/O₂ и показали вольтамперные характеристики, сравнимые с мембраной Нафион-112 (табл. 5).

Серия композитных мембран была получена из сульфированного фторированного полиарилэфиркетона (СФ-ПАЭК) в качестве кислотного компонента и аминированного полиарилэфиркетона, содержащего нафтильную группу (амПАЭК-Na) в качестве основного компонента. Композитные мембраны демонстрируют улучшенную термическую, окислительную и размерную стабильность. Особенно эти композитные мембраны обладают хорошими растяжимыми свойствами как в сухом, так и во влажном состоянии. Протонная проводимость этих мембран при комнатной температуре составила 0,025 См/см, а при 80 °С – 0,065 См/см [45].

Мембранные материалы поливинил-1,2,4-триазола (ПВТ) и ортофосфорной кислоты, трифторметансульфокислоты (ТФМСК), поливинилфосфоновой кислоты (ПВФК), стиролсульфоновой кислоты (ССК), п-толуолсульфокислоты (ПТСК) были получены комплексобразованием при различных молярных соотношениях [46–48]. Перенос протона из звеньев кислот в триазольные кольца был доказан с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Термогравиметрический анализ показал, что образцы термически стабильны до 250, 300 °С. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали однородность материалов, а также пластифицирующий эффект. Протонная проводимость мембран увеличивается с концентрацией кислот и температуры (см. табл. 5).

Кислотно-основные мембраны, полученные смешиванием ПВФК и гетероциклами (имидазол, пиразол, 1-метилимидазол), прошли тестирование в работе топливного элемента в безводных условиях (в потоке сухого H₂/O₂). Удельная мощность составила 10 мВт/см² при температуре 80 °С, протонная проводимость мембран – 10^{-3} См/см при температуре 150 °С [49].

Жидкокристаллический поли(пиридиния-4-стиролсульфонат) синтезировали путем кислотно-основной реакции между поли-4-стиролсульфоновой кислотой и мезоморфным производным пиридина [50]. Термогравиметрический анализ показал, что полимер термостабилен до 258 °С. Максимальное число пере-

Таблица 5. Основные характеристики некоторых смесевых мембран

Table 5. Main characteristics of some mixed membranes

Органическая основа мембраны	Допант	Основные характеристики мембран
ПБИ	2 моля H_3PO_4 5,7 моля H_3PO_4 СПЭЭК	$2,5 \cdot 10^{-2}$ См/см (200 °С) $4,6 \cdot 10^{-3}$ См/см (комн.), $4,8 \cdot 10^{-2}$ См/см (170 °С), $7,8 \cdot 10^{-2}$ См/см (200 °С) 0,0046 См/см, ИОЕ – 1,58 мэк/г, термост. 250 °С, водопоглощ. 28%
СПАЭК	амПАЭК-Na	0,065 См/см (80 °С), термост. 340 °С, коэфф. набухания 13,6 при 80 °С и 21,7% при 100 °С, окисл. стабильность >6 ч. Предел прочности на разрыв 34,4–43,8 МПа, модуль Юнга 1,05–1,57 ГПа, отн. удлинение при разрыве 74,2–129,2% (сух. сост.)
СФ-ПЭЭК	ПС-БТ (8% масс.)	59 мСм/см (25 °С), 102 мСм/см (65 °С), ИОЕ – 1,52 мэк/г, набухание 8% (25 °С), плотность мощности 154 мВт/см ²
ПФЭС	имПЭС	>0,24 См/см (80 °С, вл. 100%), термост. 232 °С
ПВТ	ПВФК H_3PO_4 ТФМСК ССК ПТСК	$2,5 \cdot 10^{-5}$ См/см (без водн., 180 °С); 0,008 См/см (вл. 50%, 100 °С); 0,022 См/см (вл. 100%, 100 °С), термост. 250 °С $4 \cdot 10^{-3}$ См/см (без водн., 140 °С), $5 \cdot 10^{-3}$ См/см (150 °С), термост. 250 °С $2,2 \cdot 10^{-4}$ См/см (без водн., 150 °С), 0,012 См/см (80 °С), термост. 300 °С 0,015 См/см (без водн., 150 °С), 0,033 См/см (120 °С), 0,06 См/см (вл. 100%, 20 °С), термост. 250 °С $8 \cdot 10^{-4}$ См/см (без водн., 150 °С), 0,012 См/см (110 °С), термост. 250 °С
ПВФК	Имидазол Пиразол 1-метилимидазол	$7 \cdot 10^{-3}$ См/см $8 \cdot 10^{-4}$ См/см $1 \cdot 10^{-3}$ См/см

носов протонов и проводимость мембраны достигали 0,46 и $7,0 \cdot 10^{-6}$ См/см¹ соответственно.

Получение гибридных протонпроводящих мембран золь-гель методом. Синтез гибридных полимерных мембран является новым и интенсивно развивающимся направлением исследований. Крайне важно, чтобы органический наполнитель равномерно диспергировался в полимерной сети и сводил к минимуму самоагрегацию неорганических добавок в полимерных мембранах. Более того, неорганические наполнители не должны вымываться из мембранной матрицы при длительном применении. Одним из лучших способов получения органо-неорганической мембраны является золь-гель метод. Золь-гель метод может легко контролировать распределение частиц по размерам неорганической фазы в полимерной матрице. За счет формирования сшитой структуры между органическими и неорганическими компонентами мембрана будет обладать высокой протонной проводимостью, электрохимическими свойствами, высокой селективностью и термостабильностью [51].

В работе [52] описан синтез ряда органо-неорганических гибридных протонпроводящих мембран, полученных по типу полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), на основе матрицы поли-

винилхлорида (ПВХ) и 3-(метиламин)пропилтриметоксисилана (МАПТМС), ковалентно связанного с сополимерами. Структура ковалентно связанной полу-ВПС придает мембранам высокую механическую прочность. С увеличением содержания МАПТМС протонная проводимость и водосодержание снижаются, а устойчивость к окислению возрастает. Соотношение между протонной проводимостью и проницаемостью по метанолу у полученных гибридных мембран выше, чем у Нафiona-117. Все перечисленные свойства делают такие гибридные мембраны потенциальными системами для применения в составе метанольных ТЭ [52].

В работах [53, 54] также была выполнена серия экспериментов по созданию усовершенствованных протонпроводящих мембран на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

При формировании ВПС одна из сеток, содержащая 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновую кислоту (АМПСК) в качестве сульфосодержащего компонента в сочетании с акрилонитрилом (АН) и N-винилпирролидоном (N-ВП), является гидрофильной и выполняет основные функции, обеспечивающие протонную проводимость, а другая, состоящая из АН и N-ВП в другом соотношении, является более гидрофобной и обеспечивает удовлетворительную механическую прочность

мембраны и ее барьерные свойства по отношению к компонентам рабочей среды топливного элемента (кислороду, водороду) [53]. Такие ВПС обладают протонной проводимостью 0,12–0,31 См/см при температуре 20 °С и 0,019–0,095 См/см при температуре 90 °С, предел прочности при растяжении (σ_r) составляет 2,04–2,54 МПа, при этом резко повышается модуль упругости материалов (Е) до 3,52–4,85 МПа, что позволяет использовать данные мембраны в температурном интервале до 90 °С [53].

Наиболее эффективным оказалось модифицирование кремнийорганическими мономерами мембран на основе ВПС. Введенные в ВПС мембраны кремнийорганические модификаторы позволяют получать ВПС с лучшими физико-механическими свойствами (σ_r = 2,24–2,59 МПа, E = 4,50–9,58 МПа) при сохранении хорошей протонной проводимости (0,087–0,21 См/см при температуре 20 °С и 0,025–0,078 См/см при температуре 90 °С) [54].

Золь-гель технологией – гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в присутствии ортофосфорной кислоты и алкилароматических полиионов (олигомерные соли четвертичного аммония) – получены силикофосфатные протонпроводящие мембраны с высокой проводимостью – порядка 10^{-2} См/см [55]. Ограничением возможности применения этих мембран в электрических устройствах является их хрупкость.

Приготовлена двойная сшитая органо-неорганическая гибридная мембрана бромметилированный полиэфирэфиркетон (ВрПЭЭК)/3-аминопропил-триэтоксисилан (АПТЭС) с последующим допированием ортофосфорной кислотой с разным массовым содержанием H_3PO_4 [56]. Данная мембрана с содержанием АПТЭС 10 масс. % показала высокую протонную проводимость (61,7 См/см при температуре 200 °С) благодаря связанности ортофосфорной кислоты на поверхности мембраны. Мембрана продемонстрировала улучшенную механическую прочность и окислительную стабильность. По мнению авторов, двойная поперечно-сшитая органо-неорганическая гибридная система улучшила производительность высокотемпературных протоннообменных мембран [56].

Серия новых органо-неорганических гибридных протоннообменных мембран, приготовленных из сульфированного полиариленафторсульфона, триэтоксисилана и тетраэтоксисилана, показала, что протонная проводимость, проницаемость для метанола и поглощение воды повышаются с увеличением содержания SiO_2 (3, 6 и 10 масс. %) [57]. Предположительно, улучшение термической и механической стабильности данных гибридных мембран объясняется введением частиц SiO_2 . В то время как композитная мембрана фосфорновольфрамовая кислота / сульфированный полиэфирсульфон (ФВК/ПЭС) обладает пониженной водопроницаемостью в топливных элементах [58]. Значения протонной проводимости увеличиваются с ростом температуры. Это может быть связано с тем, что подвижность динамических ионов способствует увеличению температуры, а также служит основой структуры полимера для улучшения ионной проводимости при высокой температуре.

Протонная проводимость мембраны составила от 52 до 116 мСм/см (90 °С), что сопоставимо с мембраной Нафион-117 (130 мСм/см). Поглощение воды композиционными мембранами ФВК/ПЭС (10–30%) снизилось до 10 и 20%. При добавлении 30% ФВК снижение поглощения воды не наблюдалось благодаря образованию прочных водородных связей между ПЭС и ФВК.

Органо-неорганическая гибридная мембрана [59], приготовленная золь-гель методом с использованием 3-глицидоксипропилтриметоксисилана, 3-меркаптопропилтриметоксисилана и сульфоновой кислоты, которая способна обеспечивать транспорт протонов, показала протонную проводимость, которая увеличилась до $7,62 \cdot 10^{-1}$ См/см в течение 24 ч. При увеличении содержания 3-меркаптопропилтриметоксисилана проницаемость для метанола снижалась, что указывает на то, что данные фрагменты могут ограничивать проникновение метанола.

Разработанная авторами [60] органо-неорганическая гибридная мембрана на основе сульфированного полиимида, бензимидазола и глицидилового эфира полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов (Г-ПОСС) показала увеличение протонной проводимости с ростом температуры. Повышение протонной проводимости может быть связано с избыточным количеством воды, вовлеченной в гибридную мембрану. Фрагменты Г-ПОСС позволили ограничить поглощение воды в мембране за счет образования сшитой структуры. Показано, что протонная проводимость зависит от степени сульфирования полиимидов, содержащих бензимидазольную группу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что протонпроводящие мембраны на основе перфторированных сульфокислотных материалов типа Нафион обладают высокой протонной проводимостью, но имеют высокую стоимость, что является их главным недостатком. Кислотно-основные и органо-неорганические композитные мембраны имеют преимущество перед мембранами Нафион, так как они дешевле и отличаются хорошей термической и химической стойкостью.

Композитные мембраны являются чрезвычайно интересными с практической точки зрения объектами. Сочетание различных по химической природе блоков придает таким материалам принципиально новый комплекс свойств. Возможные области использования композитных материалов простираются от медицины и биотехнологий до телекоммуникационных систем и топливных элементов нового поколения.

Сополимеры на основе винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений (1-винилазолы, винилпиридины) являются перспективными объектами для модификации. Обладая комплексом ценных физико-химических свойств (водорастворимость, нетоксичность, возможность химической модификации), они могут быть использованы как полимеры специального назначения в различных областях народного хозяйства: в качестве сорбентов, протонпроводящих мембран для топливных эле-

ментов, эмульгаторов, лекарственных препаратов.

Анализ химической стабильности, протонной проводимости, проницаемости для метанола, селективности, термической и механической прочности различных типов мембран на основе органических, ор-

гано-неорганических и неорганических соединений свидетельствует о том, что использование гибридных мембран может привести к улучшению этих свойств по сравнению с коммерчески доступными мембранами Нафюн.

REFERENCES

1. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2005;30(6):644-687. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.03.004>.
2. Qin C., Wang J., Yang D., Li B., Zhang C. Proton exchange membrane fuel cell reversal. A review. *Catalysts*. 2016;6(12):197. <https://doi.org/10.3390/catal6120197>.
3. Berezina N.P., Timofeev S.V., Rollet A.-L., Durand-Vidal S., Fedorovich N.V. Transport-structural parameters of perfluorinated membranes Nafion-117 and MF-4SK. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002;38(8):903-908. <https://doi.org/10.1023/A:1016826131308>.
4. Liu X., Fang S., Ma Z., Zhang Y. Structure design and implementation of the passive μ -DMFC. *Micromachines*. 2015;6(2):230-238. <https://doi.org/10.3390/mi6020230>.
5. Mollà S., Compan V. Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2011;196(5):2699-2708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.022>.
6. Ainla A., Brandell D. Nafion (R)-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics*. 2007;178(7):581-585. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.014>.
7. Escudero-Cid R., Montiel M., Sotomayor L., Loureiro B., Fatás E., Ocón P. Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(25):8182-8192. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.130>.
8. Jadi B.S., Guerraf E.A., Bazzouai E.A., Wang R., Martins J.I., Bazzouai M. Synthesis, characterization, and transport properties of Nafion-polypyrrole membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) application. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019;23(8):2423-2433. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04355-w>.
9. Wang B., Hong L., Li Y., Zhao L., Wei Y., Zhao C., et al. Considerations of the effects of naphthalene moieties on the design of proton-conductive poly(arylene ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;36(8):24079-24088. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06983>.
10. Ru C., Gu Y., Duan Y., Zhao C., Na H. Enhancement in proton conductivity and methanol resistance of Nafion membrane induced by blending sulfonated poly(arylene ether ketones) for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:439-447. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.030>.
11. Zhang X., Yu S., Zhu Q., Zhao L. Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with amino functionalized mesoporous silica. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(12):6148-6159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.050>.
12. Wang Y.Y., Xu J.M., Zang H., Wang Z. Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) containing amino groups/functional titania inorganic particles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(12):6136-6147. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.035>.
13. Prapainainar P., Pattanapisutkun N., Prapainainar C., Kongkachuichay P. Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:362-378. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.008>.
14. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A. Synthesis of hybrid materials based on MF-4SK perfluorinated sulfonated cation-exchange membranes modified with poly-antimonic acid and characterization of their proton conductivity. *Petroleum Chemistry*. 2018;58(9):770-773.
15. Prapainainara P., Dua Z., Kongkachuichaya P., Holmes S.M., Prapainainar C. Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance. *Applied Surface Science*. 2017;421:24-41. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.004>.
16. Choi B., Huh Y., Park Y., Jung D., Hong W., Park H. Enhanced transport properties in polymer electrolyte composite membranes with graphene oxide sheets. *Carbon*. 2012;50(15):5395-5402.
17. Hammami R., Ahamed Z., Charradi K., Beji Z., Assaker I.B., Naceur J., et al. Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion-TiO₂ for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;38(26):11583-11590. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.02.013>.
18. Wang F., Roovers J. Functionalization of poly(aryl ether ketone) (PEEK): synthesis and properties of aldehyde and carboxylic acid substituted PEEK. *Macromolecules*. 1993;26(20):5295-5302. <https://doi.org/10.1021/ma00072a004>.
19. Nolte R., Ledjeff K., Bauer M., Mulhaupt R. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) – a versatile proton conducting membrane material for modern energy-conversion technologies. *Journal of Membrane Science*. 1993;83(2):211-220. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85268-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85268-2).
20. Qi Z., Lefebvre C., Pickup P.G. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1998;459(1):9-14.
21. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*. 2017;125:614-628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.143>.
22. Cai H., Shao K., Zhong S., Zhao C., Zhang G., Li X.,

et al. Properties of composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/phenoxy resin (PHR) for direct methanol fuel cells usages. *Journal of Membrane Science*. 2007;297:162-173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.040>.

23. Di Vona M.L., D'Epifanio A., Marani D., Trombetta M., Traversa E., Licoccia S. SPEEK/PPSU-based organic-inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments. *Journal of Membrane Science*. 2006;279:186-191.

24. Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., Guiver M.D., Kaliaguine S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2000;173(1):17-34. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00345-8).

25. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2006;280(1-2):389-396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.043>.

26. Zhang H., Fan X., Zhang J., Zhou Z. Modification research of sulfonated PEEK membranes used in DMFC. *Solid State Ion*. 2008;179(27-32):1409-1412. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.018>.

27. Sengul E., Erdener H., Akay R.G., Yucel H., Bac H.N., Eroglu I. Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(10):4645-4652. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.066>.

28. Li X., Liu C., Xu D., Zhao C., Wang Z., Zhang G., et al. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1):1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.030>.

29. Bonnet B., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., et al. Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000;3(2):87-92.

30. Salarizadeh P., Ja-vanbakht M., Pourmahdian S. Fabrication and physico-chemical properties of iron titanate nanoparticles based sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Solid State Ionics*. 2015;281:12-20. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.08.014>.

31. Kang K., Kim D. Toughened polymer electrolyte membranes composed of sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer and organosiloxane network for fuel cell. *Solid State Ionics*. 2019;335:23-31.

32. Xie Y., Xie Y., Liu D., Li D., Han X., Li S., et al. Highly proton conducting proton-exchange membranes based on fluorinated poly(arylene ether ketone)s with octasulfonated segments. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 2018;56(1):25-37. <https://doi.org/10.1002/pola.28857>.

33. Li J., Qiao J., Lian K. Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *Energy Storage Materials*. 2020;24:6-21. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.012>.

34. Kakati N., Das G., Yoon Y.S. Proton-conducting membrane based on epoxy res-in-poly(vinyl alcohol)-sulfosuccinic acid blend and its nanocomposite with sulfonated multiwall carbon nanotubes for fuel-cell application. *Journal of the Korean Physical Society*. 2016;68(2):311-316. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.311>.

35. De Oliveira A.H.P., Alcaraz-Espinoza J.J., Da Costa M.M., Nasci-mento M.L.F., Swager T.M., De Oliveira H.P. Improvement of Baker's yeast-based fuel cell power output by electrodes and proton exchange membrane modification. *Materials Science and Engineering*. 2019;105:110082-110089. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110082>.

36. Gupta U.K., Pramanik H. A study on synthesis of chemical crosslinked polyvinyl alcohol-based alkaline membrane for the use in low-temperature alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. 2019;16(4):41005. <https://doi.org/10.1115/1.4043156>.

37. Ruiz J., Mantecon A., Cadiz V. Synthesis and properties of hydrogels from poly(vinyl alcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride. *Polymer*. 2001;42(15):6347-6354. [10.1016/S0032-3861\(01\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00082-9).

38. Dong Y., Xu H.L., He M.L., Fu F.Y., Zhu C.J. Synthesis and properties of sulfonated poly(phosphazene)-graft-poly(styrene-co-N-benzylmaleimide) copolymers via atom transfer radical polymerization for proton exchange membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132:29-35.

39. Hsu C.Y., Kuo M.H., Kuo P.L. Preparation, characterization, and properties of poly(styrene-b-sulfonated isoprene)s membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Journal of Membrane Science*. 2015;484:146-153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.038>.

40. Abdel-Hamed M.O. Styrene grafted ethylene chlorotrifluoroethylene (ECTFE-g-PSSA) protonic membranes: preparation, characterization, and transport mechanism. *Polymers for Advanced Technologies*. 2017;29(1):658-667. <https://doi.org/10.1002/pat.4194>.

41. Abdel-Hady E.E., Abdel-Hamed M.O., Awad S., Hmamm M.F.M. Characterization and evaluation of commercial poly(vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene as proton exchange membrane. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018;29(1):130-142. <https://doi.org/10.1002/pat.4194>.

42. Bhavani P., Sangeetha D. Glutaraldehyde cross-linked sulphonated poly styrene ethylene butylene poly styrene membranes for methanol fuel cells. *International Journal of Plastics Technology*. 2015;19(1):137-152. <https://doi.org/10.1007/s12588-015-9103-6>.

43. Sharma P.P., Yadav V., Gahlot S., Srivastava D.N., Kulshrestha V., Lebedeva O.V., et al. Acid resistant PVDF-CO-HFP based copolymer proton exchange membrane for electro-chemical application. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:485-492. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.006>.

44. Li S., Zhen Z., Liu M., Li W., Ukai J., Hase K. Synthesis and properties of imidazole-grafted hybrid inorganic-organic polymer membranes. *Electrochimica Acta*. 2006;51(7):1351-1358. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.010>.

45. Guo M., Liu B., Liu Z., Wang L., Jiang Z. Novel acid-base molecule-enhanced blends/copolymers for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2009;189(2):894-901.
46. Celik S.U., Akbey U., Graf R., Bozkurt A., Spiess H.W. Anhydrous proton-conducting properties of triazole-phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008;10(39):6058-6066. <https://doi.org/10.1039/b807659f>.
47. Aslan A., Bozkurt A. Development and characterization of polymer electrolyte membranes based on ionic cross-linked poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) and poly(vinylphosphonic acid). *Journal of Power Sources*. 2009;191(2):442-447. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.040>.
48. Ozden S., Celik S.U., Bozkurt A. Polymer electrolyte membranes based on p-toluenesulfonic acid doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole): synthesis, thermal and proton conductivity properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2010;48(10):1016-1021. <https://doi.org/10.1002/polb.21990>.
49. Yamada M., Honma I. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material. *Polymer*. 2005;46(9):2986-2992. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.056>.
50. Yang X.H., Tan S., Liang T., Wei B.Z., Wu Y. A unidomain membrane prepared from liquid-crystalline poly(pyridinium 4-styrene sulfonate) for anhydrous proton conduction. *Journal of Membrane Science*. 2016;523:355-360.
51. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Menning M. The sol-gel process as a basis technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites. *Journal Sol-Gel Science and Technology*. 2000;19:39-51. <https://doi.org/10.1023/A:1008706003996>.
52. Levy D., Esquivias L. Sol-gel processing of optical and electrooptical materials. *Advanced Materials*. 1995;(7):120-129.
53. Tamaki R., Samura K., Chujo Y. Synthesis of polystyrene and silica gel polymer hybrid via π -interactions. *Chemical Communications*. 1998;1131-1132. <https://doi.org/10.1039/A708948A>.
54. Murtucci A., Guglielmi M., Urabe K. Influence of the host matrix on the microstructure of sol-gel films doped with CdS and PbS Q-Dots. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998;11:105-116.
55. Chan C.-K., Peng S.L., Chu I.-M., Ni S.-C. Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer*. 2001;42(9):4189-4196. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00817-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00817-X).
56. Zhang N., Wang B., Zhao C., Zhang Y., Bu F., Cui Y., et al. Dual cross-linked organic-inorganic hybrid polymer electrolyte membranes based on quaternized poly(ether ether ketone) and (3-aminopropyl)-triethoxysilane. *Journal of Power Sources*. 2015;275:815-822. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.078>.
57. Ren J., Zhang S., Liu Yu., Wang Y., Pang J., Qin Hong W., et al. A novel crosslinking organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) with a 4-aminophenyl side group for use in fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2013;434:161-170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.056>.
58. Kima A.R., Park C.J., Vinothkannan M., Yoo D.J. Sulfonated polyester sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes to improve the energy output of proton exchange membrane fuel cells. *Composites Part B: Engineering*. 2018;155:272-281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.016>.
59. Moza J., Duran A., Aparicio M. Sulfonic acid-functionalized hybrid organic-inorganic proton exchange membranes synthesized by sol-gel using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS). *Journal of Power Sources*. 2015;297:208-216. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.119>.
60. Pan H., Zhang Ya., Pu H., Chang Z. Organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and sulfonated polyimides containing benzimidazole. *Journal of Power Sources*. 2014;263:195-202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.055>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лебедева Оксана Викторовна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
lebedeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

Сипкина Евгения Иннокентьевна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
evgiv84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oksana V. Lebedeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
lebedeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

Evgeniya I. Sipkina,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
evgiv84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.11.2022.

Одобрена после рецензирования 23.01.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 25.11.2022.

Approved after reviewing 23.01.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.

Обзорная статья

УДК 615.21/28: 615.322

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-184-196>

EDN: ONUJCK



Обзор современных исследований в области химии и фармакологии водорослей

А.В. Митишев*✉, О.А. Водопьянова*, Е.Е. Курдюков*, Е.Ф. Семенова**, А.С. Феднина*

*Пензенский государственный университет, г. Пенза, Российская Федерация

**Медицинская академия им. С.И. Георгиевского Крымского федерального университета
им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация

Аннотация. Микроводоросли представляют собой обширную группу прокариотических и эукариотических, в основном фотоавтотрофных, одноклеточных или колоний образующих микроорганизмов. Они являются возобновляемыми, устойчивыми и экономически выгодными источниками биотоплива, биологически активных соединений для производства лекарственных препаратов и пищевых добавок. Особого внимания в фармацевтической биотехнологии и медицине заслуживают соединения микроводорослей, такие как углеводы, пептиды, липиды и каротиноиды, обладающие противоопухолевыми, противовоспалительными, антибактериальными, противовирусными и антиоксидантными свойствами. Кроме того, они являются подходящими организмами для производства рекомбинантных белков/пептидов, таких как моноклональные антитела и вакцины. Цель работы – анализ и обобщение информации исследований отечественных и зарубежных ученых о фармакологических эффектах биологически активных соединений микроводорослей. Для информационно-аналитического поиска необходимого материала для написания обзорной статьи использовали реферативные базы данных ResearchGate, PubMed, Web of Science, ScienceDirect, Scopus, Google Scholar, eLibrary. Поиск осуществлялся по публикациям за период с 2000 по 2022 год. В статье представлена информация о широком спектре фармакологических эффектов биологически активных соединений микроводорослей. Показано, что биологически активные соединения микроводорослей обладают антибактериальными, противовирусными, противоопухолевыми, антиоксидантными, регенерирующими, гипотензивными, иммуностимулирующими, противовоспалительными эффектами. Описаны механизмы основных фармакологических эффектов. Выявлено, что основным фармакологическим эффектом является противомикробное действие. Результаты данного обзора могут быть полезны для определения перспективных направлений разработки лекарственных средств на основе экстрактов водорослей.

Ключевые слова: водоросли, фармакологические эффекты, антимикробное действие, антиоксидантные эффекты, противоопухолевое действие

Для цитирования: Митишев А.В., Водопьянова О.А., Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф., Феднина А.С. Обзор современных исследований в области химии и фармакологии водорослей // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 184–196. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-184-196>. EDN: ONUJCK.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Review article

A review of current research in the field of chemistry and pharmacology of algae

Alexander V. Mitishev*✉, Olga A. Vodopyanova*, Evgeny E. Kurdyukov*, Elena F. Semenova**, Anastasia S. Fednina*

*Penza State University, Penza, Russian Federation

**Medical Academy named after S.I. Georgievsky of Vernadsky Crimean Federal University,
Simferopol, Russian Federation

Abstract. Microalgae represent a large group of prokaryotic and eukaryotic, mainly photoautotrophic, single-cell or colony-forming microorganisms. These microorganisms are recognized as renewable, sustainable and economically profitable sources of biofuels and biologically active compounds for the production of drugs and food additives. Microalgae compounds, such as carbohydrates, peptides, lipids and carotenoids, attract particular attention in pharmaceutical biotechnology and medicine due to their antitumor, anti-inflammatory, antibacterial, antiviral and antioxidant properties. In addition, microalgae are suitable organisms for the production of recombinant proteins/peptides, such as monoclonal antibodies and vaccines. In this work, we aim to review publications by domestic

© Митишев А.В., Водопьянова О.А., Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф., Феднина А.С., 2023

and foreign researchers on the pharmacological effects of biologically active microalgal compounds. The literature search was performed using the ResearchGate, PubMed, Web of Science, ScienceDirect, Scopus, Google Scholar and eLibrary databases covering the period from 2000 to 2022. The article provides information on a wide range of pharmacological effects of biologically active compounds of microalgae, which are shown to exhibit antibacterial, antiviral, antitumor, antioxidant, regenerating, hypotensive, immune-stimulating and anti-inflammatory activity. The mechanisms of the main pharmacological effects are described. The main pharmacological effect was established to be the antimicrobial action. The data presented in this review can be useful when determining promising directions for the development of drugs based on algae extracts.

Keywords: algae, pharmacological effects, antimicrobial action, antioxidant effects, antitumor action

For citation: Mitishev A.V., Vodopyanova O.A., Kurdyukov E.E., Semenova E.F., Fednina A.S. A review of current research in the field of chemistry and pharmacology of algae. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):184-196. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-184-196>. EDN: ONUJCK.

ВВЕДЕНИЕ

Микроводоросли являются одним из наиболее важных компонентов водной экосистемы. Они представляют собой обширную группу прокариотических и эукариотических одноклеточных или колониальных микроорганизмов. В настоящее время описано 50 000 видов микроводорослей, но число новых видов ежегодно увеличивается и, по оценкам Наполитано Г. и др., достигает 800 000. Далеко не все выделенные из природы виды, разновидности или штаммы могут отвечать требованиям производственного культивирования, лишь немногие из этих водных микроорганизмов способны расти в крупномасштабных условиях [1]. Более того, развитие биотехнологии в 1960-х годах привело к разработке новых лабораторных и промышленных методик выращивания различных видов микроводорослей.

С тех пор наблюдается тенденция к увеличению исследований в области изучения микроводорослей. За последние 20 лет появилось множество научных публикаций, посвященных этим водным микроорганизмам. В настоящее время благодаря их быстрому циклу роста и способности выживать в суровых условиях окружающей среды биотехнология рассматривает микроводоросли в качестве производителей широкого спектра новых высококачественных продуктов, которые имеют хорошие рыночные возможности [2].

Микроводоросли – фотосинтезирующие микроорганизмы, способные расти с использованием различных метаболических путей (автотрофных, гетеротрофных, миксотрофных), синтезируя тысячи биологически активных соединений, включая белки, углеводы, пигменты, жирные кислоты и т.д. [3]. Микроводоросли накапливают их непосредственно в биомассе и во внеклеточной среде. На сегодняшний день тысячи соединений, полученных из микроводорослей, прошли скрининг и используются в различных терапевтических целях.

Метаболиты микроводорослей обладают многими фармакологическими эффектами, а именно антиоксидантными, противовоспалительными, противогрибковыми, антимикробными, антиферментативными, противовирусными, противоопухолевыми, антикоагулянтными и иммунодепрессивными.

Широкий спектр фармакологических эффектов биологически активных соединений (БАС), полученных из водорослей, дает возможность использовать

биомассу и экстракты во многих промышленных и биомедицинских секторах, таких как фармацевтика, нутрицевтика, косметика и т.д. [4]. Микроводоросли и извлеченные из них БАС широко используются в пищу в Азии, Африке и Южной Америке на протяжении сотен лет [5]. В Азии микроводоросли использовались в качестве источника БАС для традиционной китайской и индийской медицины [6].

Исходя из вышеизложенного, целью данного обзора являлся анализ и обобщение информации исследований отечественных и зарубежных ученых о фармакологических эффектах биологически активных соединений макро- и микроводорослей.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Антибактериальную активность микроводорослей связывают с соединениями, принадлежащими к нескольким химическим классам, включая жирные кислоты, фенолы, летучие вещества, индолы, терпены, ацетогенины и алогенированные углеводороды [7].

Антибактериальной активностью обладают ненасыщенные, короткоцепочечные жирные кислоты, полученные из микроводорослей. Докозагексаеновая, эйкозапентаеновая, линолевая и олеиновая кислоты являются доминирующими соединениями микроводорослей *Isochrysis galbana*, *Scenedesmus* sp. и *Chlorella* sp. Метанольные и хлороформные экстракты этих жирных кислот способны подавлять рост грамположительных бактерий [3], ингибировать формирование биопленок *S. mutans* и *Lactobacillus* sp. [8]. Сканирующая электронная микроскопия показала, что клеточные стенки *S. aureus*, *K. pneumoniae* под воздействием вышеуказанных экстрактов перфорируются, что приводит к их разрыву, утечке цитоплазмы, сокращению протоплазмы, вакуолизации цитоплазмы, рассеиванию хроматина, искажению внешней формы клеток и уменьшению размера (рис. 1).

Однако в работе Шеннон Э. и др. длинноцепочечные жирные кислоты зеленой микроводоросли *Planktochlorella nurekis* также проявляли ингибирующую способность (диапазон концентраций суспензии 0,75–6 мг/мл) в отношении *C. jejuni*, *E. coli*, *S. enterica* var. *enteritidis*, *S. enterica* var. *infantis*, *A. butzleri* и *L. johnsonii* [9].

Помимо жирных кислот, антибактериальную активность проявляют и пептидные вещества. Пептиды, выделенные из белковых гидролизатов микроводо-

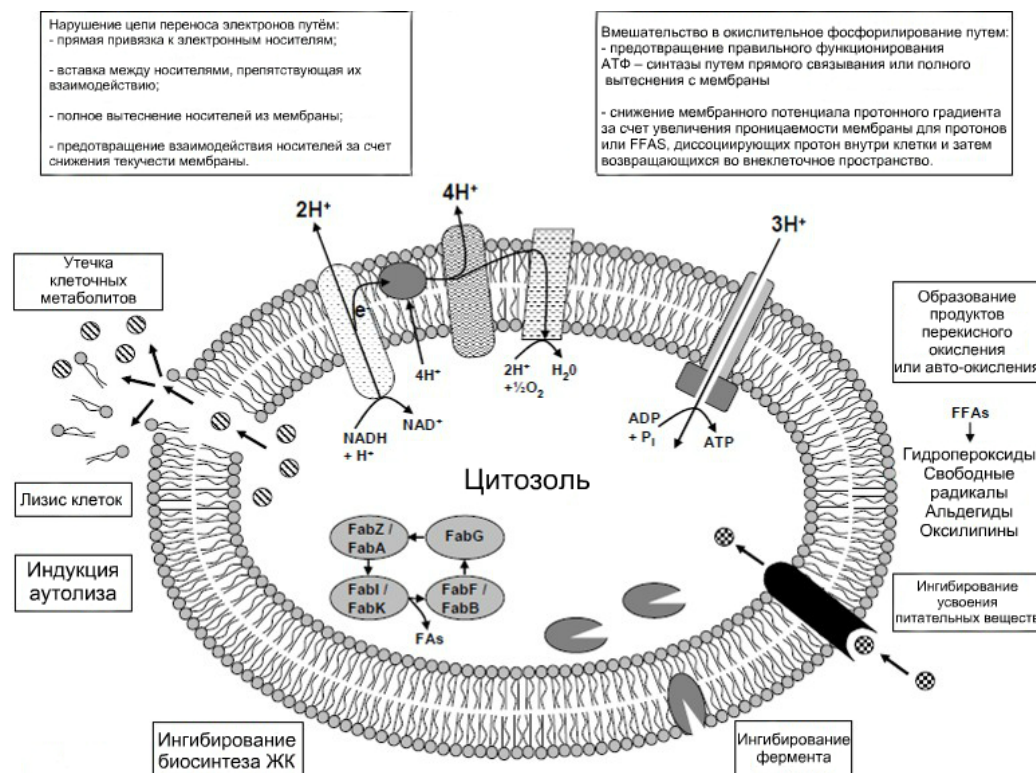


Рис. 1. Механизмы антибактериального действия жирных кислот

Fig. 1. Mechanisms of antibacterial action of fatty acids

дорослей *Chlorella ellipsoidea*, *Tetrademus obliquus*, *Navicula incerta* и *Nannochloropsis oculata*, проявляли антимикробную активность по отношению к грамположительным (*B. cereus*, MRSA, *L. monocytogenes* и *M. luteus*) и грамотрицательным бактериям (*E. coli*, *S. typhimurium* и *P. aeruginosa*) [10]. Sedighi и др. доказали антибактериальную активность пептидных фракций *Chlorella vulgaris* с молекулярной массой 62 кДа против *E. coli* СЕСТ 434 [11]. В исследовании Голанда и др. продемонстрирован ингибирующий эффект лектиновых экстрактов водоросли *Solieria filiformis* против грамотрицательных и грамположительных патогенных бактерий. При концентрации 1 мг/мл экстракт ингибировал рост грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa*, *E. aerogenes*, *S. marcescens*, *S. typhi*, *K. pneumoniae* и *Proteus* sp. Ингибирование роста бактерий происходит из-за связывания лектина с маннаном. Маннан представляет собой линейный полимер сахаридного мономера маннозы и встречается на клеточной поверхности грамотрицательных бактерий. Маннан действует как гаптен при связывании с большой молекулой лектина, вызывая иммунный ответ [12].

Еще одной группой, оказывающей антибактериальное действие, являются полисахариды (ПС), в том числе сульфатированные полисахариды (СПС). Предполагается, что механизм антибактериального действия полисахаридов обусловлен наличием гликопротеиновых комплексов, которые связываются с соединениями в клеточной стенке бактерий, цитоплазматической мембране и ДНК. Это приводит к повышенной проницаемости цитоплазматической мембраны, утечке внутриклеточного содержимого и

связыванию бактериальной ДНК [13]. Полисахариды, такие как каррагинан, фукоидан и ламинарин, успешно используются в медикаментозном лечении заболеваний, вызванных *S. aureus*, *E. coli*, и для предотвращения адгезии биопленок *H. pylori* в слизистой оболочке желудка [8, 14]. СПС из одноклеточных морских водорослей способны блокировать адгезию патогенных микроорганизмов [15]. Хавари Ф. и др. продемонстрировали, что экстрагированные горячей и холодной водой полисахариды из *Pterocladia capillacea* и *Dictyopteris membranacea* ингибируют рост грамположительных (*B. cereus* и *S. aureus*), а также грамотрицательных (*P. fluorescens* и *E. coli*) бактерий [8]. Виджаябаскар и др. обнаружили, что СПС, экстрагированные из *Sargassum swartzii*, ингибируют рост не менее 10 патогенных штаммов как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. В отношении *E. coli* экстракт полисахаридов был активнее ампициллина [16].

Ряд терпеновых соединений из водорослей, таких как дитерпен-бензоатные бромгликолиды, также обладает способностью подавлять рост бактерий. Экстракты из *Callophycus serratus*, содержащие бромгликолиды (макролиды дитерпен-бензоата), ингибировали MRSA рост устойчивого к ванкомицину *E. faecium* с максимальной ингибирующей концентрацией (MIC50) 1,4 и 5,8 мкм соответственно [8]. Родригес и др. использовали дихлорметан для выделения сфазрановых бромдигтерпенов, включая ранее нехарактерный, редкий дактиломелан, называемый сферодактиломелолом, из водоросли *Sphaerococcus coronopifolius*. Было обнаружено, что экстракты ингибируют *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* и *C. albicans* [17].

По данным Плаза А. и др., соединения, выделенные из биомассы водоросли *Chrysosphaeum taylori* с использованием гексана, хлороформа и метанола, принадлежали к новому химическому структурному классу, который был назван хризофентинами, и состояли из двух полигидроксильированных, полигалогенированных ω , ω' -диарилбутеновых звеньев, соединенных двумя эфирными связями. Хризофентины оказывали мощное ингибирование *in vitro* MRSA (MIC₅₀ = 1,5 мкг/мл), ванкомицин-резистентного *E. faecium* (MIC₅₀ = 2,9 мкг/мл) [18]. Предполагается, что фармакологический механизм действия хризофентина не похож ни на одну из существующих антибактериальных групп. Функциональные группы в составе хризофентина действуют как ингибиторы ферментов, связываясь с гуанозинтрифосфатазой в бактериальных клетках. Это предотвращает синтез белка, называемого FtsZ (филаментирующий чувствительный к температуре мутант Z), необходимого для деления бактериальных клеток [8].

Микроводоросли содержат различные классы флавоноидов, таких как изофлавоны, флавонолы, флаваноны и дигидрохалконы [19]. По данным спектрофотометрических исследований, содержание фенольных соединений в экстрактах (водных, метанольных, ацетоновых, извлечений смешанными растворителями) *Spirulina platensis* оказалось выше, чем в экстрактах *Chlorella pyrenoidosa*. В экстрактах спирулины были обнаружены кверцетин, катехин, пирокатехол. Экстракты *Chlorella pyrenoidosa* содержат катехин, эпикатехин, галлат эпигаллокатехина, дигидрокверцетин-7,4'-диметилэтер [18].

Флавоноиды, особенно катехины, за счет антиоксидантных свойств применяются для нейтрализации бактериальных токсинов, вырабатываемых *V. cholerae*, *S. aureus*, *V. vulnificus*, *B. anthracis* и *C. botulinum*. Галлат эпигаллокатехина способен подавлять высвобождение веротоксина из энтерогеморрагических клеток *E. coli* [20].

По данным Аль-Саиф С.С. и соавторов, водоросли *Gracilaria dendroides*, *Dictyota ciliolata* содержат высокие концентрации флавоноидов, а именно рутин, кверцетин и кемпферол. Этанольные и хлороформные экстракты водорослей *Gracilaria dendroides*, *Dictyota ciliolata* показали высокую ингибирующую способность в отношении *E. coli*, *P. aeruginosa* [21].

Галогенированные экстракты фуранона, полученные из *Delisea pulchra*, использовались в качестве эффективных дезинфицирующих средств для профилактики образования биопленки *P. aeruginosa*. Галогенированный фуранон также препятствует межклеточной коммуникации бактерий [8].

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ

По данным многочисленных исследований, основной группой, проявляющей противовирусную активность, являются полисахариды (ПС). Некоторые водорослевые ПС – линейные (целлюлоза, хитин, хитозан, пуллулан, альгинат, курдлан), а некоторые из них – разветвленные (декстран, леван, ксантан, склероглюкан). Они также бывают нейтральные (декстран, леван, пуллулан, целлюлоза, склероглюкан и курдлан), анионные (альгинат, ксантан, желлан) и катионные (хитин и хитозан). Благодаря диверсифицированным структурным свойствам противовирусные механизмы ПС сложны и разнообразны и, следовательно, подходят для множества вирусов. Среди них 21 ПС продемонстрировал противовирусную активность против энтеровируса человека, 71 ПС – против цитомегаловируса человека, ВИЧ-1, вируса простого герпеса (ВПГ), вируса гриппа, вируса гепатита В, норовируса мыши и респираторно-синцитиального вируса (РСВ) [22]. Противовирусные механизмы ПС включают подавление шагов, связанных с жизненным циклом вируса (присоединение вируса к клетке-хозяину, проникновение, использование генетического материала для собственного белкового синтеза), и повышение иммунитета хозяина (рис. 2) [23].

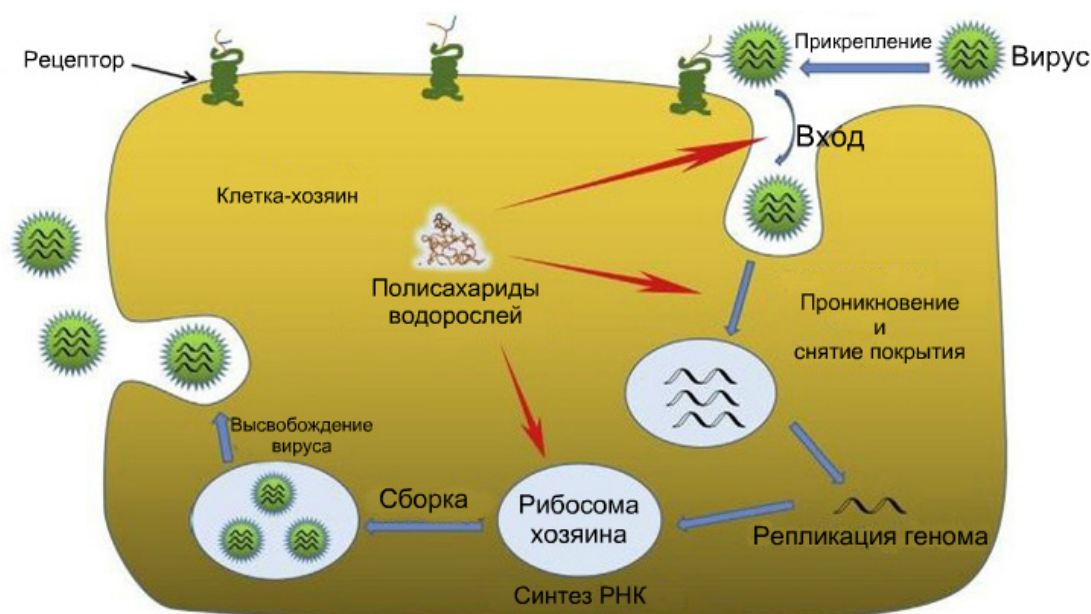


Рис. 2. Механизм противовирусного действия полисахаридов водорослей [22]

Fig. 2. Mechanism of antiviral action of algae polysaccharides [22]

Производные ПС имеют более низкую токсичность даже в высоких концентрациях по сравнению с химически синтезированными противовирусными средствами. Самые распространенные производные сульфированные, фосфорилированные и селенизированные. СПС морских водорослей проявляют противовирусную активность против широкого спектра вирусов. Они способны ингибировать репликацию вирусов, находящихся в оболочке, включая ВПГ, ВИЧ, цитомегаловирус человека, вирус денге и РСВ, а также SARS-CoV-2 [5, 24].

Присутствие 3,6-ангидрогалактопиранозы и выделение сульфатных групп на каррагинане обуславливает различные ингибирующие эффекты на разные вирусы. Йота-каррагинан является мощным ингибитором вируса папилломы человека (ВПЧ), передаваемого половым путем, за счет предотвращения связывания вирионов ВПЧ с клетками. Ганс Н. и соавторы в своей работе показали, что контрацептивы, смазанные каррагинанами, могут эффективно блокировать передачу инфекции ВПЧ при половом контакте. Кроме того, каррагинаны, включенные в состав детских смесей, показали ограничение вертикальной передачи ВПЧ от матери к ребенку [25]. Йота-каррагинансодержащие пастилки проявляют высокую активность в отношении риновируса человека, вируса гриппа А и HCoV OC43 (коронавирус человека OC43) и являются перспективной терапией против вирусных заболеваний горла [26].

Модифицированные λ -каррагинан и μ /i-каррагинан, выделенные из *Gigartina skottsbergii*, могут ингибировать активность ВПГ типа 1 и 2. На ранней стадии они препятствуют взаимодействию гепарина сульфата клеточной мембраны и гликопротеинов ВПГ. Каррагинан и его олигосахаридные производные связываются с гликопротеином, присутствующим на поверхности вируса. Эта связь приводит к денатурации и инаktivации гликопротеина ВПГ. Таким образом, они ингибируют адсорбцию и репликацию вируса внутри клетки-хозяина [25]. Фукоидан – сульфатированный гетерополисахарид, который способен ингибировать фермент обратной транскриптазы ВИЧ перед интеграцией вируса в клетку-хозяина. Выделенный из *Undaria pinnatifida* фукоидан может предотвратить репликацию вируса гриппа А внутри клетки-хозяина, блокируя процесс транскрипции [27]. Биологически активный сульфатированный полисахарид p-KG03, полученный из *Gyrodinium impudicum*, показал противовирусную активность (EC50 26,9 мкг/мл) против вируса энцефаломиокардита и подавлял H1N1 со значением EC50 0,19–0,48 мкг/мл, препятствуя проникновению вируса в клетку-хозяина [28].

Галитунал, выделенный из водоросли *Halimeda*, – это дитерпеновый альдегид, проявляющий противовирусное действие в отношении мышинового коронавируса A59 *in vitro* [26]. Гриффитсин, полученный из красных водорослей, обладает противовирусным действием, связываясь с олигосахаридами на поверхности различных вирусных гликопротеинов, включая SARS-CoV и MERS-CoV. Гриффитсин ингибирует широкий спектр CoV: *in vitro* HCoV-229E, HCoV-OC43 и HCoV-NL63 и *in vivo* SARS-CoV [29]. Ци-

ановирин-N – это лектин, выделенный из цианобактерий *Nostoc ellipsosporum*, который проявляет противовирусную активность в отношении ВИЧ, гриппа и вируса Эбола [30].

Исследование *in silico* противовирусного потенциала метаболитов, полученных из *Arthrospira*, в отношении SARS-CoV-2 было проведено с тремя идентифицированными молекулами (фикоцианобилин, фикоэритробилин и фолиевая кислота), которые продемонстрировали связывающую способность, необходимую для конкуренции с SARS-CoV-2 [31].

Алатинон, эмодин и гидроксиемодин, выделенные из красной водоросли *Liagora*, проявляли противовирусную активность против вируса гепатита С за счет ингибирования протеазы. Димер цитринина секопеницитринол А, полученный совместным культивированием двух морских водорослей, выделенных из эндофитных штаммов грибов *Aspergillus sydowii* и *Penicillium citrinum*, проявляет ингибирующую активность в отношении нейраминидазы вируса гриппа *in vitro* со значением IC50 24,7 мкг/мл [23].

Стахифин (RF-7260) сесквитерпеноидный алкалоид, полученный из *Stachybotrys* RF-7260 при твердофазной ферментации, показал многообещающую противовирусную активность *in vitro* против вируса гриппа А, H1N1 со значением IC50 3 мкг/мл. Кроме того, аналог эргостана – метаболит, названный 3 β -гидроксиэргоста-8, 14, 24 (28)-триен-7-он, выделенный из *Penicillium* sp., продемонстрировал себя в качестве противовирусного препарата широкого спектра действия против ВИЧ и H1N1 со значением IC50 3,5 и 0,5 мкг/мл соответственно [23].

АНТИОКСИДАНТНАЯ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТИ

Каротиноиды проявляют высокую антиоксидантную активность [32]. Насименто Т.С. и др. в экстракте водоросли *Scenedesmus obliquus* идентифицировали 20 различных каротиноидов, причем транс- β -каротин являлся основным каротиноидом, составляющим 29,4% от общего содержания каротиноидов, за которым следует транс-лютеин (28,2%). Преимущественным механизмом каротиноидов является дезактивация свободных радикалов путем переноса электронов. Наличие миксоксантофилла, эхиненона и кантаксантина, содержащих большую полиеновую цепь с 12, 12 и 13 сопряженными двойными связями, способствует потенцированию антиоксидантной активности экстракта [33]. Астаксантин является каротиноидом, обладающим противовоспалительными, иммуномодулирующими и антиоксидантными свойствами. *Haematococcus pluvialis* – это микроводоросль, являющаяся природным источником астаксантина. Окислительный стресс, который был выявлен при ВИЧ, COVID-19 и гриппозных инфекциях у пациентов, как полагают, активирует репликацию вируса [34]. Исследования показали, что введение астаксантина пациентам с COVID-19 облегчает цитокиновый шторм, вызывающий острый респираторный дистресс-синдром – основную причину смерти пациентов. При цитокиновом шторме повышается уровень провоспалительных цитокинов (IL-1, IL-6, ФНО- α) и хемокинов (CCL2, CCL3, CXCL10, CXCL9),

что вызывает гиперактивность иммунной системы и острое повреждение легочной ткани. Астаксантин проявляет противовоспалительные эффекты, значительно подавляя активность медиаторов воспаления (индуцируемая NO-синтаза, циклооксигеназа-2 (ЦОГ-2)), и экспрессию матриксных металлопротеиназ, ответственных за деградацию внеклеточного матрикса и опосредующих ремоделирование тканей при различных патологических состояниях. Также астаксантин ингибирует экспрессию провоспалительных цитокинов, включая ФНО- α , IL-1 β и IL-6 (интерлейкин-1 β , 6) [35].

Микроводоросли являются естественными источниками антиоксидантных липидов, в частности ПНЖК, которые инактивируют окислительные радикалы и предотвращают повреждения, вызванные окислением [36]. Их способность участвовать в модуляции воспаления очень важна для профилактики неинфекционных заболеваний, таких как сердечно-сосудистые заболевания, атеросклероз, диабет и ожирение [37].

В многочисленных исследованиях оценивались противовоспалительные свойства неочищенных экстрактов нескольких микроводорослей, а именно: *Chlorella vulgaris*, *Chlorella ovalis*, *Nannochloropsis oculata*, *Nannochloropsis granulata*, *Nannochloropsis oceanica*, *Phaeodactylum tricornutum*, *Amphidinium carterae*; диатомовые водоросли *Odontella mobiliensis*, *Pseudonitzschia pseudodelicatissima*, *Coscinodiscus actinocyclus* и *Alexandrium minutum*; мутантные виды микроводорослей *Tetraselmis* sp. (IMP3 и СТР4) или цианобактерии *Arthrospira maxima* [32, 36, 38]. В этих исследованиях противовоспалительный потенциал рассматривался посредством оценки высвобождения / продукции медиаторов воспаления, таких как ФНО- α , IL-6 и простагландин E_2 и NO, и экспрессии ключевых ферментов, таких как ЦОГ-2 и индуцируемой NO-синтазы. Об ингибировании ЦОГ-2 сообщалось в исследованиях с использованием липидных экстрактов из *Gloeotheca* sp., *Chlorella vulgaris*, *Chlorococcum amblyostomatis*, *Tetraselmis* sp. мутантных штаммов (IMP3 и СТР4), *Skeletonema* sp. и *Nitzschia palea* [35, 38, 39]. Результаты показали ингибирование ЦОГ-2 и снижение уровня белка ЦОГ-2 в клетках [40].

На животных моделях проведено очень мало исследований [41]. Использование липидных экстрактов микроводорослей уменьшало размеры отека, вызванного кротом у мышей, и концентрации нейтрофилов в области раны у рыбок Данио [42]. Докозапентаеновая кислота подавляет секрецию IL-1 β и ФНО- α моноцитами периферической крови человека при *in vitro* стимуляции липополисахаридов. Липидный экстракт, содержащий докозапентаеновую кислоту (16% от общего количества жирных кислот), а также ДПК (40%), значительно уменьшил воспалительную реакцию у крыс с отеком стопы по сравнению с контрольной группой. Липидный экстракт, выделенный из биомассы *Nannochloropsis* и обладающий противовоспалительной активностью, содержал моно- и ди-галактозилдиацилглицерины [3].

Ши и Чернг предприняли попытку объяснить механизм антицитотоксического действия пептида, по-

лученного из *Chlorella vulgaris*. Результаты показали, что пептид, полученный из хлореллы, может ингибировать цитотоксичность, вызванную УФ-излучением, уменьшать расщепление поли-АДФ-рибоза-полимеразы и предотвращать повреждение и фрагментацию ДНК. Кроме того, изолированные пептиды, полученные из спиролины, увеличивают гидратацию и уменьшают осмотический стресс в клетках кожи. Тетрапептид MGRY (MW = 526) из *Pavlova lutheri* проявлял способность к поглощению свободных радикалов [43].

ПС из *Porphyridium* sp. ингибируют окислительное повреждение в зависимости от дозировки, что указывало на положительную корреляцию с уровнем сульфатов в экзополисахаридах (ЭПС). Внеклеточный ПС из *Rhodella reticulata* может связывать супероксидные анион-радикалы и подавлять автоокисление линолевой кислоты. Изучая ПС красной микроводоросли *Porphyridium* sp., исследователи обнаружили, что даже после деградации ПС его компоненты способны связывать свободные радикалы [3, 44].

ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Некоторые углеводы (моноацилглицериды, ЭПС), липиды и фикобилипротеины, экстрагированные из микроводорослей, демонстрировали антипролиферативное и апоптотическое действие на различные виды рака.

Потенциальная активность ЭПС заключается в том, что они предотвращают рост раковых клеток. ЭПС р-KG03 с высоким содержанием сульфатов, полученные из биомассы микроводоросли *Gyrodinium impudicum* штамма KG03, проявляли иммуностимулирующую активность и способствовали ингибирующему действию естественных клеток-киллеров и макрофагов на опухоли, а также подавляли рост опухолевых клеток *in vivo*. Пересульфатированный ЭПС (с уровнем сульфатов >20%) с высокой молекулярной массой в концентрации 200 мкг/мл может подавлять рост 80% клеток млекопитающих. Сульфатированный полисахарид из клеточной стенки красной микроводоросли *Porphyridium cruentum* проявляет противораковое действие на миелоидную опухоль Граффи у хомячков *in vitro* и *in vivo*. Терапия СПС приводила к задержке роста опухоли и увеличению среднего времени выживания животных на 10-16 дней, это позволяет предположить, что ЭПС, полученный из *Porphyridium*, может служить потенциальным противоопухолевым препаратом.

Моноацилглицериды (МАГ), выделенные из *Skeletonema marinoi*, через 24 ч проявляют мощное противоопухолевое действие на клеточные линии рака толстой кишки (HCT-116) и гематологического рака (U-937) с IC50 5 мкг/мл и без влияния на нормальные клетки. МАГ вызывают гибель клеток путем индукции апоптоза в клетках HCT-116 и U-937 через каспазу 3/7. Смесь МАГ, состоящая из ненасыщенных жирных кислот – эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, проявляет фармакологические эффекты при аденокарциноме легких и колоректальной аденокарциноме [45]. Фукоидан, выделенный из *Cladosiphon fucoidan* и *Coccophora longsdorfii*, ингибирует ангиогенез и метастазирование посредством

понижающей регуляции киназной активности и активации каспазы-3/7 в человеческой клеточной линии лимфомы, меланомы, рака толстой кишки, рака молочной железы, карциномы легких [46]. Мареннин представляет собой водорастворимый синий пигмент, выделенный из диатомовой водоросли *Haslea ostrearia*. Водный экстракт *Haslea ostrearia* продемонстрировал антипролиферативную активность против рака кожи, рака легких и рака почек при IC₅₀ 30,2; 34,2 и 57,8 мкг/мл соответственно. Экстракт индуцирует апоптоз путем остановки клеточного цикла в фазе G₁/S [45]. Были разработаны экспериментальные вакцины для профилактики или лечения рака, для защиты от ВПЧ типов 16 и 18 – основной причины около 70% случаев рака шейки матки [31].

Фикоцианин – это фикобилипротеин, выделяемый из микроводорослей, таких как *Arthronema africanum*, *Spirulina platensis* и *Porphyra haitanensis*; он ингибирует рост гепатоцеллюлярной карциномы человека, рака легких/толстой кишки и лейкозных клеток [45]. С-фикоцианин из *Oscillatoria tenuis* проявлял антиоксидантную и антипролиферативную активность в опухолевых клетках человека путем индуцирования клеточного апоптоза, включая репрезентативные апоптотические характеристики, такие как сокращение клеток, мембранное блеббирование, фрагментацию ДНК [3]. ЦОГ-2 является одним из индуцированных ферментов с высокой экспрессией в воспалительных и раковых клетках. Недавно было обнаружено, что ЦОГ-2 связана с колоректальным раком, раком молочной железы и раком желудка [47].

Еще одной группой, проявляющей противоопухолевую активность, являются пигменты. Многочисленные исследования *in vitro* показали противоопухолевую активность β-каротина при раке желудочно-кишечного тракта. β-каротин ингибировал рост клеток колоректального рака [48] и аденокарциномы толстой кишки человека [49]. Механизм противоопухолевого действия β-каротина связан с подавлением поляризации макрофагов M₂, которая играет основную роль в предотвращении прогрессирования опухоли и метастазирования, а также уменьшения миграции и инвазии клеток рака толстой кишки [50]. Сообщалось, что β-каротин действует как проапоптотический агент в опухолевых клетках желудка за счет снижения экспрессии и активности белков Ki, которые участвуют в процессе восстановления поврежденной ДНК [50]. Кроме того, этот каротиноид ингибировал пролиферацию клеток аденокарциномы желудка, инфицированных *H. pylori*, посредством подавления активации NF-κB, которая, в свою очередь, подавляет экспрессию фактора 1, связанного с рецептором ФНО-1 и ФНО-2, а также ингибирование передачи сигналов β-катенина и экспрессии онкогена [51]. Чжан Л. и др. в своих работах продемонстрировали большой антипролиферативный эффект β-каротина при его сочетании с 5-фторурацилом. Смесь различных каротиноидов, включая α- и β-каротин, ликопин, лютеин и астаксантин, показала более высокую антиметастатическую активность, чем отдельные каротиноиды в клетках гепатокарциномы человека [52].

В нескольких исследованиях *in vitro* сообщалось, что лютеин ингибировал рост клеток и инду-

цировал апоптоз в двух линиях рака молочной железы, неинвазивных MCF-7 и инвазивных клетках MDA-MB-231. Механизмы, лежащие в основе этих эффектов, были связаны с ингибированием фактора транскрипции и его целевых генов, а также с понижающей регуляцией маркеров выживания клеток. Сообщалось, что ежедневное введение лютеина (50 мг/кг) в течение 30 дней ингибировало рост опухоли в модели рака молочной железы у мышей, индуцированной инъекцией клеток 4T1 [53]. Аналогичные результаты были получены, когда лютеин (40 мг/кг) вводили мышам, привитым клетками саркомы S180; при этом ингибирующий эффект был выше, когда этот каротиноид применялся в комбинации с доксорубицином [54].

Астаксантин также продемонстрировал антипролиферативные эффекты в клетках лейкемии K562 путем ингибирования рецепторов, активируемых пероксисомными пролифераторами. Кроме того, это соединение может индуцировать остановку клеточного цикла G₀/G₁ или G₂/M, модулировать эпигенетические изменения (например, гены регулятора клеточного цикла или факторы роста) и ингибировать ангиогенез и метастазирование в различных линиях раковых клеток, включая глиобластому [55]. Эти механизмы также наблюдались в клетках гепатомы мыши [56] и в нескольких линиях клеток аденокарциномы желудка человека [57].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение и анализ данных современной научной литературы позволили установить, что микроводоросли являются важнейшим источником соединений, обладающих антимикробными, противовирусными, антиоксидантными и другими эффектами. Множество исследований *in vitro* и *in vivo*, а также некоторые исследования на людях подтвердили противовоспалительную, антиоксидантную и противоопухолевую активность экстрактов микроводорослей. В многочисленных исследованиях сообщалось, что они оказывают положительное влияние на многие воспалительные заболевания, включая колит, неалкогольную жировую болезнь печени, сахарный диабет 2 типа, астму, артрит, атопический дерматит и псориаз. Кроме того, в обзоре было продемонстрировано, что биологически активные соединения проявляют химиопрофилактические эффекты при многих типах онкологических заболеваний, таких как рак желудка, толстой кишки, печени, поджелудочной железы, кожи, легких, глиобластомы, молочной железы и предстательной железы. Эти свойства используются для создания лекарственных средств на основе метаболитов микроводорослей, которые все более широко применяются в практике, в терапии многих заболеваний как инфекционной, так и неинфекционной природы. Однако необходимы дальнейшие исследования, включая клинические испытания, для лучшей оценки эффективности и безопасности экстрактов и биологически активные соединения водорослей, а также разработки рекомендаций по оптимальным дозам, которые будут использоваться для профилактики и лечения различных воспалительных и онкологических заболеваний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Napolitano G., Fasciolo G., Salbitani G., Venditti P. *Chlorella sorokiniana* dietary supplementation increases antioxidant capacities and reduces ROS release in mitochondria of hyperthyroid rat liver // *Antioxidants*. 2020. Vol. 9. P. 883. <https://doi.org/10.3390/antiox9090883>.
2. Wu J., Gu X., Yang D., Xu Sh., Wang Sh., Chen X., et al. Bioactive substances and potentiality of marine microalgae // *Food Science & Nutrition*. 2021. Vol. 9, no. 9. P. 5279–5292. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2471>.
3. Papavasileiou P., Koutras S., Tarsanis T., Koutra E., Kornaros M. Chemical pretreatment and biotechnological exploitation of rice hull with microalgae towards the production of natural phenolic compounds // *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*. 2021. Vol. 6.
4. Zanella L., Alam M.A. Extracts and bioactives from microalgae (*Sensu Stricto*): opportunities and challenges for a new generation of cosmetics. In: *Microalgae biotechnology for food, health and high value products*. Springer: Singapore, 2020. P. 295–349. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0169-2_9.
5. Pereira L., Critchley A.T. The COVID 19 novel coronavirus pandemic 2020: Seaweeds to the rescue? Why does substantial, supporting research about the antiviral properties of seaweed polysaccharides seem to go unrecognized by the pharmaceutical community in these desperate times? // *Journal of Applied Phycology*. 2020. Vol. 32, no. 3. P. 1875–1877. <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02143-y>.
6. Li Y., Aiello G., Fassi E.M.A., Boschini G., Bartolomei M., Bollati C., et al. Investigation of *Chlorella pyrenoidosa* protein as a source of novel angiotensin I-converting enzyme (ACE) and dipeptidyl peptidase-IV (DPP-IV) inhibitory peptides // *Nutrients*. 2021. Vol. 13, no. 5. P. 1624. <https://doi.org/10.3390/nu13051624>.
7. Ameri E., Shariati F.P., Amrei H.D. The effect of different light conditions on antimicrobial activity of the Microalgae *Chlorella* sp. ethanolic extract against *Streptococcus mutans* // *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*. 2021. Vol. 2, no. 6. P. 532–537. <https://doi.org/10.37871/Jbres1272>.
8. Khavari F., Saidijam M., Taheri M., Nouri F. Microalgae: therapeutic potentials and applications // *Molecular Biology Reports*. 2021. Vol. 48, no. 5. P. 4757–4765. <https://doi.org/10.1007/s11033-021-06422-w>.
9. Shannon E., Abu-Ghannam N. Antibacterial derivatives of marine algae: an overview of pharmacological mechanisms and applications // *Marine Drugs*. 2016. Vol. 14, no. 4. P. 81. <https://doi.org/10.3390/md14040081>.
10. Sato H., Feix J.B. Lysine-enriched cecropin-melittin antimicrobial peptides with enhanced selectivity // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2008. Vol. 52, no. 12. P. 4463–4465. <https://doi.org/10.1128/AAC.00810-08>.
11. Seghiri R., Kharbach M., Essamri A. Functional composition, nutritional properties, and biological activities of moroccan *Spirulina* microalga // *Journal of Food Quality*. 2019. Vol. 2019. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2019/3707219>.
12. Парахонский А.П. Регуляция адгезии как способ профилактики инфекционного процесса // *Международный журнал прикладных фундаментальных исследований*. 2009. N 5. С. 126–130.
13. Смолина Т.П., Черных С.В., Горшкова Р.П., Назаренко Е.А. Снижение адгезии микроорганизмов на клетках уроэпителия с помощью полисахарида, выделенного из морских протеобактерий *Pseudoalteromonas nigrifaciens* // *Журнал микробиологии эпидемиологии и иммунобиологии*. 2006. N 3. С. 58–61.
14. Ермак И.М., Барабанова А.О., Кукарских Т.А. Природный полисахарид каррагинан как ингибитор токсического действия эндотоксинов грамотрицательных бактерий // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. 2006. Т. 141. N 2. С. 191–193.
15. Raposo M.F., de Moraes R.M., Bernardo de Moraes A.M. Bioactivity and applications of sulphated polysaccharides from marine microalgae // *Marine Drugs*. 2013. Vol. 11, no. 1. P. 233–252.
16. Vijayabaskar P., Vaseela N., Thirumaran G. Potential antibacterial and antioxidant properties of a sulfated polysaccharide from the brown marine algae *Sargassum swartzii* // *Chinese Journal of Natural Medicines*. 2012. Vol. 10, no. 6. P. 421–428. [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(12\)60082-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(12)60082-X).
17. Rodrigues D., Alves C., Horta A., Pinteus S., Silva J., Culioli G., et al. Antitumor and antimicrobial potential of bromoditerpenes isolated from the red alga, *Sphaerococcus coronopifolius* // *Marine Drugs*. 2015. Vol. 13, no. 2. P. 713–726. <https://doi.org/10.3390/md13020713>.
18. Plaza A., Keffer J.L., Bifulco G., Lloyd J.R., Bewley C.A. Chrysosphaerins A-H, antibacterial bisdiarylbutene macrocycles that inhibit the bacterial cell division protein FtsZ // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. Vol. 132, no. 26. P. 9069–9077. <https://doi.org/10.1021/ja102100h>.
19. Золотарева О.К., Порванов В.В., Дубина Д.В. Полифенольные соединения макрофитов и их экологическое значение // *Украинский ботанический журнал*. 2017. Т. 74. N 4. С. 373–384. <https://doi.org/10.15407/ukrbotj74.04.373>.
20. Gorniak I., Bartoszewski R., Krolczewski J. Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids // *Phytochemistry Reviews*. 2019. Vol. 18. P. 241–272. <https://doi.org/10.1007/s1101-018-9591-z>.
21. Al-Saif S.S., Abdel-Raouf N., El-Wazanani H.A., Aref I.A. Antibacterial substances from marine algae isolated from Jeddah coast of Red sea Saudi Arabia // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2014. Vol. 21, no. 1. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.06.001>.
22. Mayer A.M.S., Guerrero A.J., Rodríguez A.D., Tagliabue Scafati O., Nakamura F., Fusetani N. Marine pharmacology in 2014–2015: Marine compounds with antibacterial, antidiabetic, antifungal, antiinflammatory, antiprotozoal, antituberculosis, antiviral, and anthelmintic activities; affecting the immune and nervous systems, and other miscellaneous mechanisms of action // *Marine Drugs*. 2020. Vol. 18, no. 1. P. 5. <https://doi.org/10.3390/md18010005>.
23. Raihan T., Rabbee M.F., Roy P., Choudhury S., Baek K.-H., Azad A.K. Microbial metabolites: the emerg-

ing hotspot of antiviral compounds as potential candidates to avert viral pandemic alike COVID-19 // *Frontiers in Molecular Biosciences*. 2021. Vol. 8. P. 256. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.732256>.

24. Шнюкова Е.И., Золотарева Е.К. Экологическая роль экзополисахаридов Bacillariophyta. Обзор // *Альгология*. 2017. Т. 27. N 1. С. 22–44.

25. Hans N., Malik A., Naik S. Antiviral activity of sulfated polysaccharides from marine algae and its application in combating COVID-19: mini review // *Biore-source Technology Reports*. 2021. Vol. 13. P. 100623. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100623>.

26. Chen X., Han W., Wang G., Zhao X. Application prospect of polysaccharides in the development of anti-novel coronavirus drugs and vaccines // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 164. P. 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.106>.

27. Запорожец Т.С., Ермакова С.П., Звягинцева Т.Н., Беседнова Н.Н. Противоопухолевое действие сульфатированных полисахаридов из морских бурых водорослей // Фукоиданы – сульфатированные полисахариды бурых водорослей. Структура, ферментативная трансформация и биологические свойства. Владивосток: Дальнаука, 2014. С. 294–310.

28. Yim J.H., Kim S.J., Ahn S.H., Lee Ch.K., Rhie K.T., Lee H.K. Antiviral effects of sulfated exopolysaccharide from the marine microalga *Gyrodinium impudicum* strain KG03 // *Marine Biotechnology*. 2004. Vol. 6, no. 1. P. 17–25. <https://doi.org/10.1007/s10126-003-0002-z>.

29. Millet J.K., Séron K., Labitt R.N., Danneels A., Palmer K.E., Whittaker G.R., et al. Middle East respiratory syndrome coronavirus infection is inhibited by griffithsin // *Antiviral Research*. 2016. Vol. 133. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2016.07.011>.

30. Yang X., Yu Y., Xu J., Shu H., Xia J., Liu H., et al. Clinical course and outcomes of critically ill patients with SARS-CoV-2 pneumonia in Wuhan, China: a single-centered, retrospective, observational study // *The Lancet Respiratory Medicine*. 2020. Vol. 8, no. 5. P. 475–481. [https://doi.org/10.1016/S2213-2600\(20\)30079-5](https://doi.org/10.1016/S2213-2600(20)30079-5).

31. Lee C. *Griffithsin*, a highly potent broad-spectrum antiviral lectin from red algae: from discovery to clinical application // *Marine Drugs*. 2019. Vol. 17, no. 10. P. 567. <https://doi.org/10.3390/md17100567>.

32. Montero-Lobato Z., Vázquez M., Navarro F., Fuentes J.L., Bermejo E., Garbayo I. Chemically-induced production of anti-inflammatory molecules in microalgae // *Marine Drugs*. 2018. Vol. 16, no. 12. P. 478. <https://doi.org/10.3390/md16120478>.

33. Nascimento T.C., Cazarin C.B.B., Maróstica M.R., Mercadante A.Z., Jacob-Lopes E., Zepka L.Q. Microalgae carotenoids intake: influence on cholesterol levels, lipid peroxidation and antioxidant enzymes // *Food Research International*. 2020. Vol. 128. P. 108770. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108770>.

34. Bilal M., Iqbal H.M.N. Biologically active macromolecules: extraction strategies, therapeutic potential and biomedical perspective // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 151. P. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.037>.

35. Talukdar J., Bhadra B., Dattaroy T., Nagle V., Dasgupta S. Potential of natural astaxanthin in allevi-

ating the risk of cytokine storm in COVID-19 // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2020. Vol. 132. P. 110886. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110886>.

36. Sharma J., Sarmah P., Bishnoi N.R. Market perspective of EPA and DHA production from microalgae. In: *Nutraceutical fatty acids from oleaginous microalgae*. John Wiley & Sons, 2020. P. 281–297. <https://doi.org/10.1002/9781119631729.ch11>.

37. Conde T.A., Neves B.F., Couto D., Melo T., Neves B., Costa M., et al. Microalgae as sustainable bio-factories of healthy lipids: evaluating fatty acid content and antioxidant activity // *Marine Drugs*. 2021. Vol. 19, no. 7. P. 357. <https://doi.org/10.3390/md19070357>.

38. Rey F., Lopes D., Maciel E., Monteiro J., Skjermo J., Funderud J., et al. Polar lipid profile of *Saccharina latissima*, a functional food from the sea // *Algal Research*. 2019. Vol. 39. P. 101473. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101473>.

39. Lauritano C., Andersen J.H., Hansen E., Albrigtsen M., Escalera L., Esposito F., et al. Bioactivity screening of microalgae for antioxidant, anti-inflammatory, anticancer, anti-diabetes, and antibacterial activities // *Frontiers in Marine Science*. 2016. Vol. 3. P. 1–18. <https://doi.org/10.3389/fmars.2016.00068>.

40. Gutiérrez-Pliego L.E., Martínez-Carrillo B.E., Resendiz-Albor A.A., Arciniega-Martínez I.M., Escoto-Herrera J.A., Rosales-Gómez C.A., et al. Effect of supplementation with *n*-3 fatty acids extracted from microalgae on inflammation biomarkers from two different strains of mice // *Journal of Lipids*. 2018. Vol. 2018. P. 4765358. <https://doi.org/10.1155/2018/4765358>.

41. Couto D., Melo T., Conde T.A., Costa M., Silva J., Rosário M.M.D., et al. Chemoplasticity of the polar lipid profile of the microalgae *Chlorella vulgaris* grown under heterotrophic and autotrophic conditions // *Algal Research*. 2021. Vol. 53. P. 102128. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102128>.

42. Takahashi N., Kake T., Hasegawa S., Imai M. Effects of post-administration of β -carotene on diet-induced atopic dermatitis in hairless mice // *Journal of Oleo Science*. 2019. Vol. 68, no. 8. P. 793–802. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19092>.

43. Shih M.F., Cherng J.Y. Protective effects of chlorella-derived peptide against UVC-induced cytotoxicity through inhibition of Caspase-3 activity and reduction of the expression of phosphorylated FADD and cleaved PARP-1 in 42 skin fibroblasts // *Molecules*. 2012. Vol. 17, no. 8. P. 9116–9128. <https://doi.org/10.3390/molecules17089116>.

44. Беседнова Н.Н., Запорожец Т.С., Макаренко И.Д., Кузнецова Т.А., Крыжановский С.П., Звягинцева Т.Н. [и др.]. Противовоспалительные эффекты сульфатированных полисахаридов из морских бурых водорослей // *Успехи современной биологии*. 2012. Т. 132. N 3. С. 312–320.

45. Hussein H.A., Abdullah M.A. Anticancer compounds derived from marine diatoms // *Marine Drugs*. 2020. Vol. 18, no. 7. P. 356. <https://doi.org/10.3390/md18070356>.

46. Имбс Т.И., Красовская Н.П., Ермакова С.П., Макарьева Т.Н., Шевченко Н.М., Звягинцева Т.Н. Сравнительное исследование химического состава и противоопухолевой активности водно-этанольных

экстрактов бурых водорослей *Laminaria cichorioides*, *Costaria costata* и *Fucus evanescens* // Биология моря. 2009. Т. 35. N 2. С. 140–146.

47. Jiang L., Wang Y., Liu G., Liu H., Zhu F., Ji H., et al. C-Phycocyanin exerts anti-cancer effects via the MAPK signaling pathway in MDA-MB-231 cells // Cancer Cell International. 2018. Vol. 18. P. 12. <https://doi.org/10.1186/s12935-018-0511-5>.

48. Jinendiran S., Dahms H.-U., Kumar B.S.D., Ponunusamy V.K., Sivakumar N. Diapolycopenedioic-acid-di-glucosyl ester and keto-myxocoxanthin glucoside ester: Novel carotenoids derived from *Exiguobacterium acetylicum* S01 and evaluation of their anticancer and anti-inflammatory activities // Bioorganic Chemistry. 2020. Vol. 103. P. 104149. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104149>.

49. Storniole C.E., Sacanella I., Lamuela-Raventos R.M., Moreno J.J. Bioactive compounds of Mediterranean cooked tomato sauce (sofrito) modulate intestinal epithelial cancer cell growth through oxidative stress/arachidonic acid cascade regulation // ACS Omega. 2020. Vol. 5, no. 28. P. 17071–17077. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04329>.

50. Lee N.Y., Kim Y., Kim Y.S., Shin J.-H., Rubin L.P., Kim Yu. β -Carotene exerts anti-colon cancer effects by regulating M₂ macrophages and activated fibroblasts // Journal of Nutritional Biochemistry. 2020. Vol. 82. P. 108402. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2020.108402>.

51. Kim D., Lim J.W., Kim H. β -Carotene inhibits expression of c-Myc and cyclin E in *Helicobacter pylori*-infected gastric epithelial cells // Journal of Cancer Prevention. 2019. Vol. 24, no. 3. P. 192–196. <https://doi.org/10.15430/JCP.2019.24.3.192>.

52. Chen H.-Y., Yang Ch.-M., Chen J.-Y., Yueh T.-Ch., Miao-Lin H. Multicarotenoids at physiological levels inhibit metastasis in human hepatocarcinoma SK-Hep-1 cells // Nutrition and Cancer. 2015. Vol. 67, no. 4. P. 676–686. <https://doi.org/10.1080/01635581.2015.1019633>.

53. Baraya Y.S., Yankuzo H.M., Wong K.K., Yacob N.S. *Strobilanthes crispus* bioactive subfraction inhibits tumor progression and improves hematological and morphological parameters in mouse mammary carcinoma model // Journal of Ethnopharmacology. 2021. Vol. 267. P. 113522. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113522>.

54. Luan R.L., Wang P.C., Yan M.X., Chen J. Effect of lutein and doxorubicin combinatorial therapy on S180 cell proliferation and tumor growth // European Review for Medical and Pharmacological Sciences. 2018. Vol. 22, no. 5. P. 1514–1520. https://doi.org/10.26355/eurev.201803_14501.

55. Ferdous U.T., Yusof Z.N.B. Medicinal prospects of antioxidants from algal sources in cancer therapy // Frontiers in Pharmacology. 2021. Vol. 12. P. 116. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.593116>.

56. Shao Y., Ni Y., Yang J., Lin X., Li J., Zhang L. Astaxanthin inhibits proliferation and induces apoptosis and cell cycle arrest of mice H₂₂ hepatoma cells // Medical Science Monitor. 2016. Vol. 22. P. 2152–2160. <https://doi.org/10.12659/MSM.899419>.

57. Kim J.H., Park J.-J., Lee B.J., Joo M.K., Chun H.J., Lee S.W., et al. Astaxanthin inhibits proliferation of human gastric cancer cell lines by interrupting cell cycle progression // Gut and Liver. 2016. Vol. 10, no. 3. P. 369–374. <https://doi.org/10.5009/GNL15208>.

REFERENCES

1. Napolitano G., Fasciolo G., Salbitani G., Venditti P. *Chlorella sorokiniana* dietary supplementation increases antioxidant capacities and reduces ROS release in mitochondria of hyperthyroid rat liver. *Antioxidants*. 2020;9:883. <https://doi.org/10.3390/antiox9090883>.

2. Wu J., Gu X., Yang D., Xu Sh., Wang Sh., Chen X., et al. Bioactive substances and potentiality of marine microalgae. *Food Science & Nutrition*. 2021;9(9):5279–5292. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2471>.

3. Papavasileiou P., Koutras S., Tarsanis T., Koutra E., Kornaros M. Chemical pretreatment and biotechnological exploitation of rice hull with microalgae towards the production of natural phenolic compounds. *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*. 2021;6.

4. Zanella L., Alam M.A. Extracts and bioactives from microalgae (Sensu Stricto): opportunities and challenges for a new generation of cosmetics. In: *Microalgae biotechnology for food, health and high value products*. Springer: Singapore; 2020, p. 295–349. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0169-2_9.

5. Pereira L., Critchley A.T. The COVID 19 novel coronavirus pandemic 2020: Seaweeds to the rescue? Why does substantial, supporting research about the antiviral properties of seaweed polysaccharides seem to go unrecognized by the pharmaceutical community

in these desperate times? *Journal of Applied Phycology*. 2020;32(3):1875–1877. <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02143-y>.

6. Li Y., Aiello G., Fassi E.M.A., Boschini G., Bartolomei M., Bollati C., et al. Investigation of *Chlorella pyrenoidosa* protein as a source of novel angiotensin I-converting enzyme (ACE) and dipeptidyl peptidase-IV (DPP-IV) inhibitory peptides. *Nutrients*. 2021;13(5):1624. <https://doi.org/10.3390/nu13051624>.

7. Ameri E., Shariati F.P., Amrei H.D. The effect of different light conditions on antimicrobial activity of the Microalgae *Chlorella* sp. ethanolic extract against *Streptococcus mutans*. *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*. 2021;2(6):532–537. <https://doi.org/10.37871/Jbres1272>.

8. Khavari F., Saidijam M., Taheri M., Nouri F. Microalgae: therapeutic potentials and applications. *Molecular Biology Reports*. 2021;48(5):4757–4765. <https://doi.org/10.1007/s11033-021-06422-w>.

9. Shannon E., Abu-Ghannam N. Antibacterial derivatives of marine algae: an overview of pharmacological mechanisms and applications. *Marine Drugs*. 2016;14(4):81. <https://doi.org/10.3390/md14040081>.

10. Sato H., Feix J.B. Lysine-enriched cecropin-mellitin antimicrobial peptides with enhanced selectivity. *Anti-*

microbial Agents and Chemotherapy. 2008;52(12):4463-4465. <https://doi.org/10.1128/AAC.00810-08>.

11. Seghiri R., Kharbach M., Essamri A. Functional composition, nutritional properties, and biological activities of moroccan *Spirulina* microalga. *Journal of Food Quality*. 2019;2019:1-11. <https://doi.org/10.1155/2019/3707219>.

12. Parakhonskii A.P. Regulation of adhesion prevention as a method of infectious process. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh fundamental'nykh issledovaniy*. 2009;(5):126-130. (In Russian).

13. Smolma T.P., Chernyh S.V., Gorshkova R.P., Nazarenko E.L. The decrease of adhesion of microorganisms on the uroepithelium cells by polysaccharide isolated from marine proteobacterium. *Pseudoalteromonas nigrifaciens*. *Zhurnal mikrobiologii epidemiologii i immunobiologii = Journal of Microbiology Epidemiology Immunobiology*. 2006;(3):58-61. (In Russian).

14. Ermak I.M., Barabanova A.O., Kukarskikh T.A. Natural polysaccharide carrageenan as an inhibitor of the toxic effect of gram-negative bacteria endotoxins. *Byulleten' eksperimental'noi biologii i meditsiny = Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2006;141(2):191-193. (In Russian).

15. Raposo M.F., de Moraes R.M., Bernardo de Moraes A.M. Bioactivity and applications of sulphated polysaccharides from marine microalgae. *Marine Drugs*. 2013;11(1):233-252.

16. Vijayabaskar P., Vaseela N., Thirumaran G. Potential antibacterial and antioxidant properties of a sulfated polysaccharide from the brown marine algae *Sargassum swartzii*. *Chinese Journal of Natural Medicines*. 2012;10(6):421-428. [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(12\)60082-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(12)60082-X).

17. Rodrigues D., Alves C., Horta A., Pinteus S., Silva J., Culioli G., et al. Antitumor and antimicrobial potential of bromoditerpenes isolated from the red alga, *Sphaerococcus coronopifolius*. *Marine Drugs*. 2015;13(2):713-726. <https://doi.org/10.3390/md13020713>.

18. Plaza A., Keffer J.L., Bifulco G., Lloyd J.R., Bewley C.A. Chrysopaentins A-H, antibacterial bisdiarylbutene macrocycles that inhibit the bacterial cell division protein FtsZ. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(26):9069-9077. <https://doi.org/10.1021/ja102100h>.

19. Zolotareva O.K., Podorvanov V.V., Dubyna D.V. Polyphenolic compounds of macrophytes and their ecological importance. *Ukrainskii botanicheskii zhurnal = Ukrainian Botanical Journal*. 2017;74(4):373-384. (In Russian). <https://doi.org/10.15407/ukrbotj74.04.373>.

20. Gorniak I., Bartoszewski R., Krolczewski J. Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids. *Phytochemistry Reviews*. 2019;18:241-272. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9591-z>.

21. Al-Saif S.S., Abdel-Raouf N., El-Wazanani H.A., Aref I.A. Antibacterial substances from marine algae isolated from Jeddah coast of Red sea Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2014;21(1):57-64. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.06.001>.

22. Mayer A.M.S., Guerrero A.J., Rodríguez A.D., Tagliatela-Scafati O., Nakamura F., Fusetani N. Marine pharmacology in 2014–2015: Marine compounds with antibacterial, antidiabetic, antifungal, antiinflammatory,

antiprotozoal, antituberculosis, antiviral, and anthelmintic activities; affecting the immune and nervous systems, and other miscellaneous mechanisms of action. *Marine Drugs*. 2020;18(1):5. <https://doi.org/10.3390/md18010005>.

23. Raihan T., Rabbee M.F., Roy P., Choudhury S., Baek K.-H., Azad A.K. Microbial metabolites: the emerging hotspot of antiviral compounds as potential candidates to avert viral pandemic alike COVID-19. *Frontiers in Molecular Biosciences*. 2021;8:256. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.732256>.

24. Shnyukova E.I., Zolotareva E.K. Ecological role of Bacillariophyta exopolysaccharides. Review. *Al'gologiya = Algologia*. 2017;27(1):22-44. (In Russian).

25. Hans N., Malik A., Naik S. Antiviral activity of sulfated polysaccharides from marine algae and its application in combating COVID-19: mini review. *Bioresource Technology Reports*. 2021;13:100623. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100623>.

26. Chen X., Han W., Wang G., Zhao X. Application prospect of polysaccharides in the development of anti-novel coronavirus drugs and vaccines. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;164:331-343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.106>.

27. Zaporozhets T.S., Ermakova S.P., Zvyagintseva T.N., Besednova N.N. Antitumor activity of sulfated polysaccharides from marine brown algae. In: *Fucoidans are sulfated polysaccharides from brown algae. Structure, enzymatic transformation and biological properties*. Vladivostok: Dal'nauka; 2014, p. 294-310. (In Russian).

28. Yim J.H., Kim S.J., Ahn S.H., Lee Ch.K., Rhie K.T., Lee H.K. Antiviral effects of sulfated exopolysaccharide from the marine microalga *Gyrodinium impudicum* strain KG03. *Marine Biotechnology*. 2004;6(1):17-25. <https://doi.org/10.1007/s10126-003-0002-z>.

29. Millet J.K., Séron K., Labitt R.N., Danneels A., Palmer K.E., Whittaker G.R., et al. Middle East respiratory syndrome coronavirus infection is inhibited by griffithsin. *Antiviral Research*. 2016;133:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2016.07.011>.

30. Yang X., Yu Y., Xu J., Shu H., Xia J., Liu H., et al. Clinical course and outcomes of critically ill patients with SARS-CoV-2 pneumonia in Wuhan, China: a single-centered, retrospective, observational study. *The Lancet Respiratory Medicine*. 2020;8(5):475-481. [https://doi.org/10.1016/S2213-2600\(20\)30079-5](https://doi.org/10.1016/S2213-2600(20)30079-5).

31. Lee C. Griffithsin, a highly potent broad-spectrum antiviral lectin from red algae: from discovery to clinical application. *Marine Drugs*. 2019;17(10):567. <https://doi.org/10.3390/md17100567>.

32. Montero-Lobato Z., Vázquez M., Navarro F., Fuentes J.L., Bermejo E., Garbayo I. Chemically-induced production of anti-inflammatory molecules in microalgae. *Marine Drugs*. 2018;16(12):478. <https://doi.org/10.3390/md16120478>.

33. Nascimento T.C., Cazarin C.B.B., Maróstica M.R., Mercadante A.Z., Jacob-Lopes E., Zepka L.Q. Microalgae carotenoids intake: influence on cholesterol levels, lipid peroxidation and antioxidant enzymes. *Food Research International*. 2020;128:108770. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108770>.

34. Bilal M., Iqbal H.M.N. Biologically active macromolecules: extraction strategies, therapeutic potential and biomedical perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;151:1-18. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.037>.
35. Talukdar J., Bhadra B., Dattaroy T., Nagle V., Dasgupta S. Potential of natural astaxanthin in alleviating the risk of cytokine storm in COVID-19. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2020;132:110886. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110886>.
36. Sharma J., Sarmah P., Bishnoi N.R. Market perspective of EPA and DHA production from microalgae. In: *Nutraceutical fatty acids from oleaginous microalgae*. John Wiley & Sons; 2020, p. 281-297. <https://doi.org/10.1002/9781119631729.ch11>.
37. Conde T.A., Neves B.F., Couto D., Melo T., Neves B., Costa M., et al. Microalgae as sustainable bio-factories of healthy lipids: evaluating fatty acid content and antioxidant activity. *Marine Drugs*. 2021;19(7):357. <https://doi.org/10.3390/md19070357>.
38. Rey F., Lopes D., Maciel E., Monteiro J., Skjermo J., Funderud J., et al. Polar lipid profile of *Saccharina latissima*, a functional food from the sea. *Algal Research*. 2019;39:101473. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101473>.
39. Lauritano C., Andersen J.H., Hansen E., Albrigtsen M., Escalera L., Esposito F., et al. Bioactivity screening of microalgae for antioxidant, anti-inflammatory, anticancer, anti-diabetes, and antibacterial activities. *Frontiers in Marine Science*. 2016;3:1-18. <https://doi.org/10.3389/fmars.2016.00068>.
40. Gutiérrez-Pliego L.E., Martínez-Carrillo B.E., Resendiz-Albor A.A., Arciniega-Martínez I.M., Escoto-Herrera J.A., Rosales-Gómez C.A., et al. Effect of supplementation with *n*-3 fatty acids extracted from microalgae on inflammation biomarkers from two different strains of mice. *Journal of Lipids*. 2018;2018:4765358. <https://doi.org/10.1155/2018/4765358>.
41. Couto D., Melo T., Conde T.A., Costa M., Silva J., Rosário M.M.D., et al. Chemoplasticity of the polar lipid profile of the microalgae *Chlorella vulgaris* grown under heterotrophic and autotrophic conditions. *Algal Research*. 2021;53:102128. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102128>.
42. Takahashi N., Kake T., Hasegawa S., Imai M. Effects of post-administration of β -carotene on diet-induced atopic dermatitis in hairless mice. *Journal of Oleo Science*. 2019;68(8):793-802. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19092>.
43. Shih M.F., Cheng J.Y. Protective effects of chlorella-derived peptide against UVC-induced cytotoxicity through inhibition of Caspase-3 activity and reduction of the expression of phosphorylated FADD and cleaved PARP-1 in 42 skin fibroblasts. *Molecules*. 2012;17(8):9116-9128. <https://doi.org/10.3390/molecules17089116>.
44. Besednova N.N., Zaporozhets T.S., Makarenko I.D., Kuznetsova T.A., Kryzhanovskii S.P., Zvyagintseva T.N., et al. Anti-inflammatory effects of sulfated polysaccharides from sea brown algae. *Uspekhi sovremennoi biologii = Biology Bulletin Reviews*. 2012;132(3):312-320. (In Russian).
45. Hussein H.A., Abdullah M.A. Anticancer compounds derived from marine diatoms. *Marine Drugs*. 2020;18(7):356. <https://doi.org/10.3390/md18070356>.
46. Imbs T.I., Krasovskaya N.P., Ermakova S.P., Makarieva T.N., Shevchenko N.M., Zvyagintseva T.N. Comparative study of chemical composition and antitumor activity of aqueous-ethanol extracts of brown algae *Laminaria cichorioides*, *Costaria costata*, and *Fucus evanescens*. *Biologiya morya = Russian Journal of Marine Biology*. 2009;35(2):140-146. (In Russian).
47. Jiang L., Wang Y., Liu G., Liu H., Zhu F., Ji H., et al. C-Phycocyanin exerts anti-cancer effects via the MAPK signaling pathway in MDA-MB-231 cells. *Cancer Cell International*. 2018;18:12. <https://doi.org/10.1186/s12935-018-0511-5>.
48. Jinendiran S., Dahms H.-U., Kumar B.S.D., Ponusamy V.K., Sivakumar N. Diapolycopenedioic-acid-diglycosyl ester and keto-myxocoxanthin glucoside ester: Novel carotenoids derived from *Exiguobacterium acetyllicum* S01 and evaluation of their anticancer and anti-inflammatory activities. *Bioorganic Chemistry*. 2020;103:104149. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104149>.
49. Storniolo C.E., Sacanella I., Lamuela-Raventós R.M., Moreno J.J. Bioactive compounds of Mediterranean cooked tomato sauce (sofrito) modulate intestinal epithelial cancer cell growth through oxidative stress/arachidonic acid cascade regulation. *ACS Omega*. 2020;5(28):17071-17077. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04329>.
50. Lee N.Y., Kim Y., Shin J.-H., Rubin L.P., Kim Yu. β -Carotene exerts anti-colon cancer effects by regulating M₂ macrophages and activated fibroblasts. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 2020;82:108402. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2020.108402>.
51. Kim D., Lim J.W., Kim H. β -Carotene inhibits expression of c-Myc and cyclin E in *Helicobacter pylori*-infected gastric epithelial cells. *Journal of Cancer Prevention*. 2019;24(3):192-196. <https://doi.org/10.15430/JCP.2019.24.3.192>.
52. Chen H.-Y., Yang Ch.-M., Chen J.-Y., Yueh T.-Ch., Miao-Lin H. Multicarotenoids at physiological levels inhibit metastasis in human hepatocarcinoma SK-Hep-1 cells. *Nutrition and Cancer*. 2015;67(4):676-686. <https://doi.org/10.1080/01635581.2015.1019633>.
53. Baraya Y.S., Yankuzo H.M., Wong K.K., Yacob N.S. *Strobilanthes crispus* bioactive subfraction inhibits tumor progression and improves hematological and morphological parameters in mouse mammary carcinoma model. *Journal of Ethnopharmacology*. 2021;267:113522. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113522>.
54. Luan R.L., Wang P.C., Yan M.X., Chen J. Effect of lutein and doxorubicin combinatorial therapy on S180 cell proliferation and tumor growth. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*. 2018;22(5):1514-1520. https://doi.org/10.26355/eu-rrrev_201803_14501.
55. Ferdous U.T., Yusof Z.N.B. Medicinal prospects of antioxidants from algal sources in cancer therapy. *Frontiers in Pharmacology*. 2021;12:116. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.593116>.
56. Shao Y., Ni Y., Yang J., Lin X., Li J., Zhang L. Astaxanthin inhibits proliferation and induces apoptosis and cell cycle arrest of mice H₂₂ hepatoma cells. *Med-*

ical Science Monitor. 2016;22:2152-2160. <https://doi.org/10.12659/MSM.899419>.

57. Kim J.H., Park J.-J., Lee B.J., Joo M.K., Chun H.J., Lee S.W., et al. Astaxanthin inhibits proliferation of

human gastric cancer cell lines by interrupting cell cycle progression. *Gut and Liver*. 2016;10(3):369-374. <https://doi.org/10.5009/GNL15208>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Митишев Александр Владимирович,
старший преподаватель,
Пензенский государственный университет,
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40,
Российская Федерация,
span2361@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3327-9744>

Водопьянова Ольга Александровна,
к.м.н., доцент,
Пензенский государственный университет,
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40,
Российская Федерация,
ol.vodopjanova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4709-0595>

Курдюков Евгений Евгеньевич,
к.фарм.н., доцент,
Пензенский государственный университет,
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40,
Российская Федерация,
e.e.kurdyukov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9512-6770>

Семенова Елена Федоровна,
к.б.н., старший научный сотрудник, профессор,
Медицинская академия им. С.И. Георгиевского
Крымского федерального университета
им. В.И. Вернадского,
295007, г. Симферополь, пр-т Академика
Вернадского, 4, Российская Федерация,
sf1957@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7987-6886>

Феднина Анастасия Сергеевна,
студент,
Пензенский государственный университет,
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40,
Российская Федерация,
fedninaa@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0008-5704-3446>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 17.12.2022.
Одобрена после рецензирования 27.02.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander V. Mitishev,
Senior Lecturer,
Penza State University,
40, Krasnaya St., Penza, 440026,
Russian Federation,
span2361@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3327-9744>

Olga A. Vodopyanova,
Cand. Sci. (Medicine), Associate Professor,
Penza State University,
40, Krasnaya St., Penza, 440026,
Russian Federation,
ol.vodopjanova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4709-0595>

Evgeny E. Kurdyukov,
Cand. Sci. (Pharmacy), Associate Professor,
Penza State University,
40, Krasnaya St., Penza, 440026,
Russian Federation,
e.e.kurdyukov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9512-6770>

Elena F. Semenova,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Professor,
Medical Academy named after S.I. Georgievsky
of V.I. Vernadsky Crimean Federal University,
4, Vernadsky Ave., Simferopol, 295007,
Russian Federation,
sf1957@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7987-6886>

Anastasia S. Fednina,
Student,
Penza State University,
40, Krasnaya St., Penza, 440026,
Russian Federation,
fedninaa@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0008-5704-3446>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 17.12.2022.
Approved after reviewing 27.02.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья
УДК 577.21:616.9
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-197-205>
EDN: OCOJTN



Разработка подходов поиска и анализа CRISPR-Cas-систем на примере штаммов *Klebsiella pneumoniae* как основа создания персонализированной фаготерапии

Л.А. Степаненко*✉, Б.Г. Сухов**, В.В. Бединская*, А.Ю. Борисенко*, Т.В. Конькова**

*Иркутский государственный медицинский университет,

г. Иркутск, Российская Федерация

**Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,

г. Новосибирск, Российская Федерация

Аннотация. В настоящей работе предложен алгоритм поиска и анализа структур CRISPR-Cas-систем бактерий и скрининга фагов через спейсерные последовательности CRISPR кассет с помощью биоинформационных методов исследования в геномах штаммов *Klebsiella pneumoniae*. Цель работы – с помощью биоинформационных методов исследования определить и изучить структуру CRISPR-Cas-систем бактерий на примере штаммов *Klebsiella pneumoniae* для разработки подходов подбора таргетных бактериофагов. В качестве объекта выбраны 150 полногеномных последовательностей, загруженных из базы данных GenBank. Из них в 52 штаммах, что составило 34,7%, обнаружены CRISPR-Cas-системы. При помощи нескольких алгоритмов поиска в CRISPR-Cas-системах исследуемых штаммов в 46,2% случаев было определено наличие одной CRISPR кассеты, в 53,8% – две. Рядом с кассетами во всех случаях был идентифицирован полный набор Cas-генов, характерный для систем Type-I Subtype-I-E. Общее количество выявленных спейсеров составило 1659, из них 281 спейсер повторялся в двух и более CRISPR-локусах, 505 спейсеров не имели повторов. В кассетах количество спейсеров составляло от 4 до 64. Анализ спейсерного состава CRISPR кассет антибиотикорезистентных и внутригоспитальных штаммов позволил получить информацию об их эволюционной истории и о бактериофагах, против которых направлено действие их CRISPR-систем. Разработанный биоинформационный алгоритм анализа позволяет создать платформу для разработки технологий персонализированной фаготерапии.

Ключевые слова: CRISPR-Cas-система, *Klebsiella pneumoniae*, спейсер, протоспейсер, бактериофаг, биоинформатика, антибиотикорезистентность

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-25-00449, <https://rscf.ru/project/22-25-00449/>.

Для цитирования: Степаненко Л.А., Сухов Б.Г., Бединская В.В., Борисенко А.Ю., Конькова Т.В. Разработка подходов поиска и анализа CRISPR-Cas-систем на примере штаммов *Klebsiella pneumoniae* как основа создания персонализированной фаготерапии // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 197–205. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-197-205>. EDN: OCOJTN.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Developing approaches for search and analysis of CRISPR-Cas systems on the example of *Klebsiella pneumoniae* strains as a basis for creating personalized bacteriophage therapy

Lilia A. Stepanenko*✉, Boris G. Sukhov**, Viktoria V. Bedinskaya*,
Andrey Yu. Borisenko*, Tatiana V. Kon'kova**

*Irkutsk State Medical University, Irkutsk, Russian Federation

**Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russian Federation

Abstract. This paper proposes an algorithm for searching and analyzing the structures of CRISPR-Cas systems of bacteria and screening bacteriophages through spacers in CRISPR cassettes using bioinformatic research methods in the genomes of *Klebsiella pneumoniae* strains. The aim was to determine and study the structure of CRISPR-Cas systems of bacteria on the example of *Klebsiella pneumoniae* strains using bioinformatic research methods in order to develop approaches for the selection of target bacteriophages. The research object included 150 genome-wide

sequences downloaded from the GenBank database. Of these sequences, CRISPR-Cas systems were detected in 52 strains, which amounted to 34.7%. Using several search algorithms in the CRISPR-Cas systems of the studied strains, the presence of one and two CRISPR cassette was determined in 46.2 and 53.8% of cases, respectively. In all the cases, a complete set of Cas genes characteristic of Type-I Subtype-I-E systems was identified next to the cassettes. The total number of the identified spacers was 1659, of which 281 spacers were repeated in two or more CRISPR loci, while 505 spacers had no repeats. The number of spacers in the cassettes ranged from 4 to 64. The analysis of the spacer composition in CRISPR cassettes of antibiotic-resistant and hospital strains provided information on their evolutionary history and on the bacteriophages which are targeted by their CRISPR systems. The developed bioinformatic analysis algorithm enables creating a platform for the development of personalized bacteriophage therapy technologies.

Keywords: CRISPR-Cas system, *Klebsiella pneumoniae*, spacer, protospacer, bacteriophage, bioinformatics, antibiotic resistance

Funding. The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-25-00449, <https://rscf.ru/project/22-25-00449/>.

For citation: Stepanenko L.A., Sukhov B.G., Bedinskaya V.V., Borisenko A.Yu., Kon'kova T.V. Developing approaches for search and analysis of CRISPR-Cas systems on the example of *Klebsiella pneumonia* strains as a basis for creating personalized bacteriophage therapy. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):197-205. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-197-205>. EDN: OCOJTN.

ВВЕДЕНИЕ

CRISPR-Cas-система (Clustered Regularly Interspaced Short Palindromic Repeats / CRISPR associated proteins – короткие палиндромные повторы, систематично расположенные группами с CRISPR ассоциированными белками) – это специфическая адаптивная система защиты бактерий от чужеродных генетических элементов [1]. В современном мире с увеличением количества расшифрованных геномов подобные локусы повторов были обнаружены у многих архей и бактерий [2]. Системы CRISPR-Cas защищают клетки бактерий от вирусов, мобильных генетических элементов и прочей инородной ДНК. В организации CRISPR-Cas-систем принято выделять три структуры: CRISPR кассеты, лидерная последовательность и кластер Cas-генов. CRISPR кассеты представляют собой набор коротких повторяющихся последовательностей, между которыми находятся уникальные спейсерные сайты размером от 26 до 72 п.н., комплементарные участкам фагов и плазмид [3]. Ассоциированное действие Cas-генов и CRISPR кассет обеспечивает устойчивость бактериальных клеток к фагам, которые содержат протоспейсеры – последовательности, комплементарные спейсерам CRISPR кассет [4–6]. Современная классификация CRISPR-Cas-систем основана на организации кластера Cas-генов и на особенностях архитектуры кодируемых ими белковых комплексов. Согласно последней версии классификации, CRISPR-Cas-системы разделяют на 2 класса, объединяющих 6 типов [7–9].

Механизм действия CRISPR-Cas-систем обычно разделяют на три стадии: 1) адаптация, или приобретение новых спейсеров; 2) транскрипция CRISPR кассеты и процессинг пре-crPHK на короткие направляющие crPHK-фрагменты; 3) интерференция, во время которой происходит специфическое распознавание протоспейсера мишени и внесения разрыва в него [10–12]. Развитие технологий, основанных на механизме интерференции, опосредованном Cas-белками, позволило достаточно просто, избирательно и эффективно вносить направленные разрывы в целевые участки ДНК, производя переворот в области редакти-

рования геномов. Однако биология систем CRISPR-Cas, а именно их функционирование в качестве противовирусных иммунных агентов бактерий, не менее интересна и перспективна.

В последние десятилетия в структуре возбудителей инфекционных заболеваний произошли значительные изменения. Помимо открытия новых агентов, в инфекционной патологии значительно увеличилась роль широко известных микроорганизмов, появилось понятие «оппортунистические инфекции», которые возникают на фоне иммунодефицитных состояний и вызываются преимущественно условно-патогенными микробами [13]. К таким бактериям относится *Klebsiella pneumoniae*, которая является одним из наиболее распространенных возбудителей инфекционных болезней. Клебсиеллы могут вызывать различные инфекционные заболевания человека: инфекции мочевыводящих и дыхательных путей, острые кишечные инфекции, септицемии, инфекции кожи и мягких тканей и т. д. [14–16]. В то же время *Klebsiella pneumoniae* является одним из основных возбудителей нозокомиальных инфекций. Появляется все больше публикаций, посвященных возникновению штаммов клебсиелл, проявляющих одновременно признаки множественной устойчивости и гипервирулентности [17–20, 21]. Всемирная организация здравоохранения недавно определила *K. pneumoniae* как значительную угрозу общественному здоровью из-за способности формировать панлекарственную устойчивость и передавать ее другим бактериям посредством горизонтального переноса генов. Поэтому изучение CRISPR-Cas-систем как генетического механизма формирования «иммунной системы» защиты *Klebsiella pneumoniae*, направленного на чужеродные генетические элементы, позволяет понять эпидемиологию и эволюцию исследуемых штаммов, а также создает основу для разработки современных подходов в лечении сложных инфекционных заболеваний путем создания таргетной фаговой терапии.

Цель исследований заключается в том, чтобы с помощью биоинформационных методов определить и изучить структуру CRISPR-Cas-систем бактерий на

примере штаммов *Klebsiella pneumoniae* для разработки подходов подбора таргетных бактериофагов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась на базе НИИ биомедицинских технологий Иркутского государственного медицинского университета. Концептуальный дизайн исследований представлен на рис. 1.



Рис. 1. Схема концептуального дизайна исследований

Fig. 1. Scheme of conceptual research design

Для анализа из базы данных GenBank было выбрано 150 полногеномных последовательностей *Klebsiella pneumoniae*, из них у 52 штаммов, что составило 34,7%, обнаружены CRISPR/Cas-системы, они и послужили объектом исследования.

Для поиска локусов CRISPR-Cas-систем и генов Cas, определения их функциональных и структурных характеристик использовали три программных метода моделирования: Macromolecular System Finder (MacSyF, версия 1.0.2) с вспомогательными пакетами makeblastDB (версия 3.0) и HMMER (версия 2.2.28) и онлайн доступных софтов: CRISPRCas Finder¹ и CRISPRone². Для детекции бактериофагов в обнаруженных спейсерных участках использовали программу CRISPRtarget. Результаты считались достоверными при совпадении повторов и спейсеров в ряде программ [22].

Выравнивание и построение деревьев при филогенетическом анализе проведено с помощью программы MEGA X по методу ближайших соседей (NJ Neighbor-Joining) с анализом достоверности топологии бутстрэп-методом (число реплик – 500) и с использованием модели генетических дистанций Maximum Composite Likelihood. Для «укоренения» дерева при его построении по полногеномным нуклеотидным последовательностям к выборке исследуемых организмов добавлен штамм другого вида, но одного семейства: *Escherichia coli* strain NCTC9112 (NZ_LR134079.1), который составил аутгруппу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе установлено, что в 28,9% случаев штаммы *Klebsiella pneumoniae* были выделены от

больных с диагнозом «пневмония», в 19,2% – из очага нозокомиальной вспышки, в 3,9% – из крови больных с диагнозом «абсцесс печени». По одному случаю – из крови недоношенного новорожденного отделения интенсивной терапии, из раны ожогового больного, из мочи больного с инфекцией верхних отделов мочевыводящей системы. В 40,4% случаев были представлены только отсекавшиеся геномы без какой-либо информации.

При этом у больных пневмонией *Klebsiella pneumoniae* была выделена в 40,0% случаев из мочи, по 13,3% случаев – из крови, мокроты, ректального мазка и неопределенные изоляты, в 6,7% – из раны. В очаге нозокомиальной вспышки *Klebsiella pneumoniae* в 30,0% случаев выделена при исследовании брюшной дренажной жидкости, по 20,0% – из носа, секрета трахеи, ректального мазка, в 10,0% – из мокроты.

При помощи нескольких алгоритмов поиска в CRISPR-Cas-системах исследуемых штаммов в 46,2% случаев было определено наличие одной CRISPR кассеты, в 53,8% – две.

Рядом с кассетами во всех случаях был идентифицирован полный набор Cas-генов, характерный для систем Type-I Subtype-I-E (cas2, cas1, cas5, cas7, cas6, cse2gr11, cas8, cas3), что свидетельствует о функциональной способности CRISPR-систем бактерий (рис. 2). Локализация, характеристика и количество обнаруженных кассет, а также Cas-генов в геномах полностью совпадают с их определением в исследуемых штаммах, по данным NCBI.



Рис. 2. Схематичное изображение CRISPR-Cas-системы Type-I Subtype-I-E в геноме штаммов *Klebsiella pneumoniae* с одной и двумя кассетами (данные из GenBank, NZ_CP011624.1, NZ_CP006798.1)

Fig. 2. Schematic representation of the Type-I Subtype-I-E CRISPR-Cas-system in the genome of *Klebsiella pneumoniae* strains with one and two cassettes (data from GenBank, NZ_CP011624.1, NZ_CP006798.1)

¹ CRISPRCasFinder [Электронный ресурс]. URL: <https://crisprcas.i2bc.paris-saclay.fr/CrisprCasFinder/Index> (17.11.2022).

² CRISPRone [Электронный ресурс]. URL: <https://omics.informatics.indiana.edu/CRISPRone/> (17.11.2022).

Анализ спейсерного состава CRISPR кассет показал, что общее количество выявленных спейсеров составило 1659, из них 281 спейсер повторялся в двух и более CRISPR-локусах, 505 спейсеров не имели повторов. Внутри кассет спейсерных повторов не регистрировалось. В кассетах количество спейсеров составляло от 4 до 64. При этом в штаммах, содержащих одну кассету, суммарное количество спейсеров было больше по сравнению со штаммами, содержащими две кассеты. Определение аналогичных последовательностей спейсеров в кассетах различных штаммов может свидетельствовать об универсальности выбираемого фрагмента генома вируса и интеграции его в локус CRISPR кассеты бактерий при их встрече.

При анализе были определены достаточно разнообразные консенсусные последовательности повторов всех найденных CRISPR кассет, что может свидетельствовать о широкой циркуляции штаммов и обмене генетической информацией между представителями одного или разных видов (рис. 3).

При анализе CRISPR кассет в геномах исследуемых бактерий вызвала интерес следующая информация.

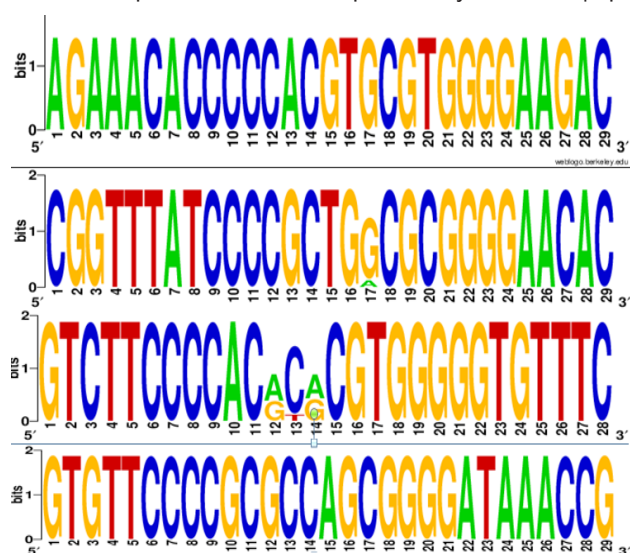


Рис. 3. Консенсусные последовательности повторов CRISPR кассет штаммов *Klebsiella pneumoniae*

Fig. 3. Consensus sequences of CRISPR cassettes repeats of strains *Klebsiella pneumoniae*

мазия. Из 52 исследуемых штаммов у 29 (55,8%) после полного секвенирования, по данным NCBI, были определены гены устойчивости к антибактериальным препаратам, из них 27 штаммов (93,1%) обладали карбапенемазной активностью, и по 3,5% изолятов имели устойчивость к рифампицину и сульфаниламидам. Пять штаммов из данной группы обладали различным сочетанием генов карбапенемаз (NDM-1, OXA-48, OXA-181), которые располагались на плазидах и были связаны с другими детерминантами устойчивости, включая β -лактамазы расширенного спектра и метилазу ArgM, кодирующую устойчивость к аминогликозидам. Поэтому они обладали множественной антибиотикоустойчивостью и были определены как панрезистентные.

Данные штаммы имели в составе генома по две CRISPR кассеты. При этом у четырех изолятов отмечалось сходство спейсеров одной из кассет, два из них обладали идентичным набором спейсеров в двух кассетах, хотя все они были выделены в разное время и в разных регионах мира (США, Южная Корея; Шанхай, Цзянси, Китай). Интересно отметить, что один из пяти штаммов, выделенный во Франции в 2017 году, имел совершенно индивидуальный спейсерный состав, который не совпадал ни с одним из исследуемых 52 штаммов. Данный факт может свидетельствовать о едином происхождении штаммов, которые в результате широкой циркуляции изменялись генетически, но при этом сохраняли структуру CRISPR кассет. Для подтверждения вышесказанного был проведен филогенетический анализ исследуемых штаммов (рис. 4).

На рис. 4 четко прослеживается образование трех кластерных групп. Штаммы со сходным спейсерным

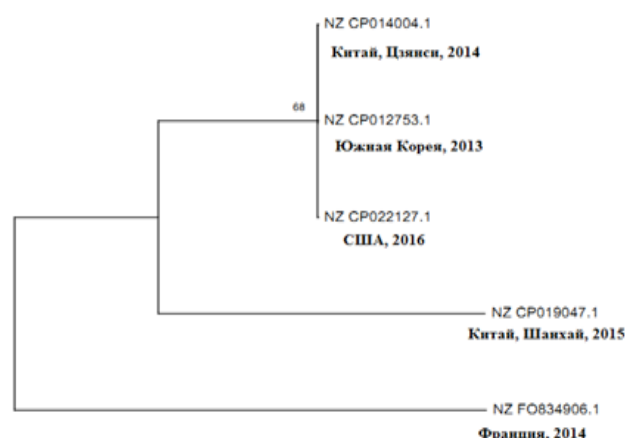


Рис. 4. Филогенетический анализ антибиотикорезистентных штаммов *Klebsiella pneumoniae* на основании нуклеотидных последовательностей 23SrRNA (использована модель генетических дистанций Maximum Composite Likelihood)

Fig. 4. Phylogenetic analysis of antibiotic-resistant *Klebsiella pneumoniae* strains based on 23S rRNA nucleotide sequences (used the model of genetic distances Maximum Composite Likelihood)

составом CRISPR кассет имеют близкородственное происхождение, т.е. одного предка (один узел). Также прослеживается появление новых предков, которые в процессе обмена генетической информацией приобретают новые свойства и признаки, но при этом сохраняют структуру CRISPR кассет. Штамм из Франции с индивидуальным набором спейсеров имеет совершенно иное происхождение.

В результате скрининга спейсерных последовательностей данных антибиотикорезистентных штаммов было установлено наибольшее их соответствие протоспейсерам фагов бактерий рода *Klebsiella*, *Salmonella*, относящихся к одному семейству Enterobacteriaceae (табл. 1).

Интересно отметить, что в CRISPR кассетах исследуемых штаммов отмечалось соответствие участка

Таблица 1. Разнообразие бактериофагов, соответствующих идентичным спейсерам в четырех штаммах *Klebsiella pneumoniae* с множественной антибиотикорезистентностью

Table 1. Diversity of bacteriophages corresponding to identical spacers in four strains of *Klebsiella pneumoniae* with multiple antibiotic resistance

Номер доступа штамма GenBank	Нуклеотидная последовательность спейсера	Бактериофаг	Номер доступа бактериофага GenBank	Количество нуклеотидных замен
NZ_CP014004.1	TTCATCACGTGTGAGCGGATTGGCTCTATCCT	<i>Klebsiella</i> phage 6 LV-2017	KY271400	2
NZ_CP012753.1				
NZ_CP022127.1				
NZ_CP019047.1				
NZ_CP014004.1	TGCCTCCAATGCAATCACCGGCTGTAACCGG	<i>Klebsiella</i> phage ST101-KPC2phi6.1	MK448231	1
NZ_CP012753.1				
NZ_CP022127.1				
NZ_CP014004.1	CGTCATCAGCGCCTTGTTCAGCGGCGACCACC	<i>Salmonella</i> phage FSL SP-062	KC139634	2
NZ_CP012753.1				
NZ_CP019047.1				
NZ_CP014004.1 NZ_CP012753.1	TCCAGTCGTCGTAGTCTCGGTAATGTCCTCGA	<i>Klebsiella</i> phage ST512-KPC3phi13.1	MK448235	1
		<i>Klebsiella</i> phage ST11-VIM1phi8.1	MK448233	1
		<i>Klebsiella</i> phage ST101-KPC2phi6.1	MK448231	1
		<i>Klebsiella</i> phage 2b LV-2017	KY271395	1
		<i>Klebsiella</i> phage 2 LV-2017	KY271396	2

одного спейсера протоспейсерам нескольких фагов бактерий одного семейства. Это может свидетельствовать о том, что бактерии «разумно» приобретают новые спейсеры из участков ДНК, консервативных для фагов бактерий одного семейства. Таким образом, бактерия одним спейсером может защититься от нескольких фагов.

Данный анализ исследуемых штаммов показал достаточно широкий спейсерный состав их CRISPR кассет, поэтому можно предположить, что они обладают не только антибиотикорезистентностью, но и устойчивостью ко многим бактериофагам. Таким образом, персонифицированный подход к комплексному подбору антибиотиков и бактериофагов в перспективе поможет решить вопрос о лечении заболеваний, вызванных данными штаммами.

Дальнейший анализ был проведен в группе из девяти штаммов, выделенных от больных, проходивших лечение в многопрофильном стационаре Нижней Саксонии (Германия), где была зарегистрирована нозокомиальная вспышка, вызванная *Klebsiella pneumoniae*. Установлено, что восемь из девяти выделенных штаммов имели в геноме по одной CRISPR кассете, состоящих из 35 спейсеров, полностью идентичных друг другу. По данным NCBI, они являлись изолятами одной генетической группы ST 147. Один штамм (NZ_CP018458.1) имел две CRISPR кассеты с индивидуальным набором спейсеров и относился к ST 15. Это также может свидетельствовать о едином происхождении восьми выявленных в очаге штаммов, которые в условиях стационара обменивались генетической информа-

цией, приобретая новые свойства, но при этом сохраняя структуру CRISPR кассеты. Для подтверждения вышесказанного был проведен филогенетический анализ исследуемых штаммов из нозокомиальной вспышки и группы штаммов, выделенных при пневмониях (рис. 5).

Построение дерева проводилось по полногеномным нуклеотидным последовательностям. На рис. 5

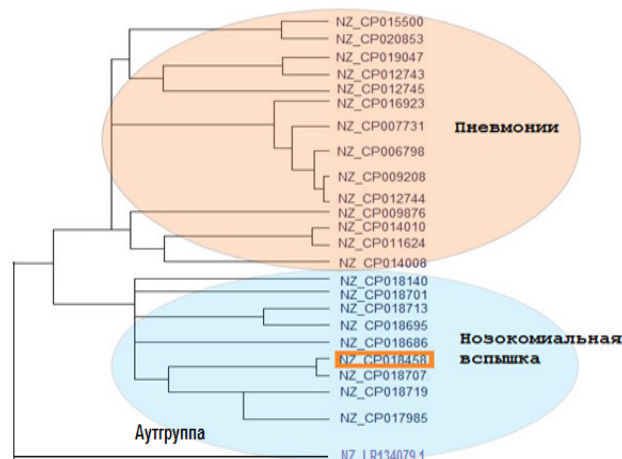


Рис. 5. Филогенетический анализ штаммов *Klebsiella pneumoniae* из нозокомиальной вспышки (данные GenBank; *Escherichia coli* NCTC9112 (аутгруппа); использована модель генетических дистанций Maximum Composite Likelihood)

Fig. 5. Phylogenetic analysis of *Klebsiella pneumoniae* strains from a nosocomial outbreak (GenBank data; *Escherichia coli* NCTC9112 (outgroup); used the model of genetic distances Maximum Composite Likelihood)

Таблица 2. Разнообразие спейсеров и соответствующих им протоспейсеров фагов в геномах штаммов *Klebsiella pneumoniae*, выделенных при нозокомиальной вспышке в Германии

Table 2. Diversity of spacers and their corresponding phage protospacers in the genomes of *Klebsiella pneumoniae* strains isolated during a nosocomial outbreak in Germany

Номер доступа штамма GenBank	Спейсер/кассета	Протоспейсер	Номер доступа GenBank	Количество нуклеотидных замен
NZ_CP017985	3/1	<i>Klebsiella phage</i> ST101-KPC2phi6.1	MK448231	0
NZ_CP018140	14/1	<i>Klebsiella phage</i> YMC1601N133_KPN_BP	MF476925	0
NZ_CP018686	17/1	<i>Klebsiella phage</i> 2b LV-2017	KY271395	0
NZ_CP018695	10/1	<i>Klebsiella phage</i> ST101-KPC2phi6.1	MK448231	1
NZ_CP018701	10/1	<i>Klebsiella phage</i> 2 LV-2017	KY271396	1
NZ_CP018707	10/1	<i>Klebsiella phage</i> 2b LV-2017	KY271395	1
NZ_CP018713	10/1	<i>Enterobacteria phage epsilon</i> 15	AY150271	1
NZ_CP018719	33/1	<i>Klebsiella phage</i> 2 LV-2017	KY271396	1
	6/1	<i>Klebsiella phage</i> ST405-OXA48phi1.2	MK416007	1
	6/1	<i>Klebsiella phage</i> 2b LV-2017	KY271395	1

четко прослеживается образование двух кластерных групп по нозологиям. Видно, что все штаммы из внутригоспитальной вспышки произошли от одного предка (один узел). Также прослеживается появление новых предков, которые в процессе дивергенции приобретают новые свойства и признаки, но при этом сохраняют структуру CRISPR кассет. Данный подход раскрывает эволюционную историю происхождения исследуемых штаммов и может быть использован для эпидемиологического анализа антибиотикорезистентных штаммов при внутригоспитальных вспышках.

Скрининг фагов через спейсерные последовательности показал, что в CRISPR кассетах данных штаммов спейсеры имели полное соответствие протоспейсерам фагов, специфичных для семейства Enterobacteriaceae (табл. 2). Интересно отметить, что в CRISPR кассетах исследуемых штаммов отмечалось явление праймированной адаптации, т.е. соответствие нескольких спейсеров кассеты протоспейсерам одного и того же фага. Так, спейсеры 11 и 17 соответствовали протоспейсерам *Klebsiella phage* 2b LV-2017, а спейсеры 10 и 33 протоспейсерам *Klebsiella phage* 2 LV-2017. Это можно объяснить тем, что в процессе эволюции в геноме бактериофага появляются замены, что снижает эффективность его узнавания эффекторным комплексом бактерий, которые, в свою очередь, приобретают новые дополнительные спейсеры из ДНК данного фага [17]. Наличие этого механизма повышает эффективность защитного действия систем CRISPR-Cas.

К большинству так называемых более древних спейсеров, расположенных отдаленно от лидерной последовательности, не было выявлено полного совпадения протоспейсерам фагов из известных баз данных.

Полученная информация о количестве и степени идентичности спейсеров протоспейсерам бактериофагов свидетельствует о генетических взаимодействиях в эволюционной истории между представителями разных видов внутри семейства и о предполагаемой устойчивости штаммов к определенным фагам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования с помощью биоинформатических методов были определены CRISPR-Cas-системы в 34,7% геномов *Klebsiella pneumoniae*, что указывает на их ограниченное распространение среди данных бактериальных видов. Выявлено наличие одной или двух CRISPR кассет с полным набором Cas-генов, в связи с чем можно утверждать, что данная система является активной, т.е. она способна к приобретению новых спейсеров, транскрипции CRISPR кассет, распознаванию и уничтожению чужой ДНК. Анализ спейсерного состава CRISPR кассет антибиотикорезистентных и внутригоспитальных штаммов позволил получить информацию об их эволюционной истории и о бактериофагах, против которых направлено действие их систем CRISPR-Cas. Таким образом, с помощью данного подхода был определен спектр фагов, к которым исследуемые штаммы *Klebsiella pneumoniae* предположительно обладают устойчивостью. Разработанный биоинформационный алгоритм анализа и его дальнейшее применение в изучении различных возбудителей с CRISPR-Cas-системой в геноме в перспективе дает возможность отбора таргетных фагов и позволяет создать платформу для разработки технологий персонализированной фаготерапии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gasiunas G., Barrangou R., Horvath P., Siksnys V. Cas9-crRNA ribonucleoprotein complex mediates specific DNA cleavage for adaptive immunity in bacteria // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012. Vol. 109, no. 39. P. E2579–E2586. <https://doi.org/10.1073/pnas.1208507109>.
2. Mojica F.J.M., DiezVillasenor C., Soria E., Juez G. Biological significance of a family of regularly spaced

repeats in the genomes of Archaea, Bacteria and mitochondria // Molecular Microbiology. 2000. Vol. 36, no. 1. P. 244–246. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2958.2000.01838.x>.

3. Bolotin A., Quinquis B., Sorokin A., Ehrlich S.D. Clustered regularly interspaced short palindrome repeats (CRISPRs) have spacers of extrachromosomal origin // Microbiology (Reading). 2005. Vol. 151,

no. 8. P. 2551–2561. <https://doi.org/10.1099/mic.0.28048-0>.

4. Mojica F.J.M., DiezVillasenor C., Garcia Martinez J., Soria E. Intervening sequences of regularly spaced prokaryotic repeats derive from foreign genetic elements // *Journal of Molecular Evolution*. 2005. Vol. 60, no. 2. P. 174–182. <https://doi.org/10.1007/s00239-004-0046-3>.

5. Shmakov S.A., Makarova K.S., Wolf Y.I., Severinov K.V., Koonin E.V. Systematic prediction of genes functionally linked to CRISPR-Cas systems by gene neighborhood analysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2018. Vol. 115, no. 23. P. 5307–5316. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803440115>.

6. Pourcel C., Salvignol G., Vergnaud G. CRISPR elements in *Yersinia pestis* acquire new repeats by preferential uptake of bacteriophage DNA, and provide additional tools for evolutionary studies // *Microbiology*. 2005. N 151. P. 653–663. <https://doi.org/10.1099/mic.0.27437-0>.

7. Makarova K.S., Wolf Y.I., Alkhnbashi O.S., Costa F., Shah S.A., Saunders S.J., et al. An updated evolutionary classification of CRISPR-Cas systems // *Nature Reviews Microbiology*. 2015. Vol. 13, no. 11. P. 722–736. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3569>.

8. Shmakov S., Smargon A., Scott D., Cox D., Pyzocha N., Yan W., et al. Diversity and evolution of class 2 CRISPR-Cas systems // *Nature Reviews Microbiology*. 2017. Vol. 15, no. 3. P. 169–182. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.184>.

9. Koonin E.V. CRISPR: a new principle of genome engineering linked to conceptual shifts in evolutionary biology // *Biology & Philosophy*. 2019. Vol. 34, no. 9. <https://doi.org/10.1007/s10539-018-9658-7>.

10. Barrangou R., Flemaux C., Deveau H., Richards M., Boyaval P., Moineau S., et al. CRISPR provides acquired resistance against viruses in prokaryotes // *Science*. 2007. Vol. 315. P. 1709–1712. <https://doi.org/10.1126/science.1138140>.

11. Gasiunas G., Sinkunas T., Siksnys V. Molecular mechanisms of CRISPR-mediated microbial immunity // *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2014. Vol. 71. P. 449–465. <https://doi.org/10.1007/s00018-013-1438-6>.

12. Hille F., Charpentier E. CRISPR-Cas: biology, mechanisms and relevance // *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2016. Vol. 371, no. 1707. P. 20150496. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0496>.

13. Косенчук В.В., Рыбалкина Т.Н., Бошьян Р.Е., Каражас Н.В., Корниенко М.Н., Веселовский П.А. [и др.]. Роль возбудителей оппортунистических инфекций как этиологических агентов внутриутробных инфекций // *Детские инфекции*. 2019. Т. 18. N 3. С. 17–24. <https://doi.org/10.22627/2072-8107-2019-18-3-17-24>.

14. Brauberg C.A., Palacios M., Miller V.L. *Klebsiella*:

a long way to go towards understanding this enigmatic jetsetter // *F1000Prime Reports*. 2014. Vol. 6, no. 64. <https://doi.org/10.12703/P6-64>.

15. Хаертынов Х.С., Анохин В.А., Николаева И.В., Семенова Д.Р., Любин С.А., Агапова И.В. [и др.]. Клебсиеллезный неонатальный сепсис // *Медицинский вестник Северного Кавказа*. 2016. Т. 11. N 1. С. 82–86. <https://doi.org/10.14300/mnnc.2016.11004>.

16. Moore R., O'Shea D., Geoghegan T., Mallon P.W.G., Sheehan G. Community-acquired *Klebsiella pneumoniae* liver abscess: an emerging infection in Ireland and Europe // *Infection*. 2013. Vol. 41, no. 3. P. 681–686. <https://doi.org/10.1007/s15010-013-0408-0>.

17. Агеевец В.А., Агеевец И.В., Сидоренко С.В. Конвергенция множественной резистентности и гипервирулентности у *Klebsiella pneumoniae* // *Инфекция и иммунитет*. 2022. Т. 12. N 3. С. 450–460. <https://doi.org/10.15789/2220-7619-COM-1825>.

18. Gu D., Dong N., Zheng Z., Lin D., Huang M., Wang L., et al. A fatal outbreak of ST11 carbapenem-resistant hypervirulent *Klebsiella pneumoniae* in a Chinese hospital: a molecular epidemiological study // *The Lancet Infectious Diseases*. 2018. Vol. 18, no. 1. P. 37–46. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(17\)30489-9](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(17)30489-9).

19. Lam M.M.C., Wyres K.L., Duchene S., Wick R.R., Judd L.M., Gan Y.H., et al. Population genomics of hypervirulent *Klebsiella pneumoniae* clonal-group 23 reveals early emergence and rapid global dissemination // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, no. 1. P. 2703. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05114-7>.

20. Liu Y., Long D., Xiang T.X., Du F.L., Wei D.D., Wan L.G., et al. Whole genome assembly and functional portrait of hypervirulent extensively drug-resistant NDM-1 and KPC-2 co-producing *Klebsiella pneumoniae* of capsular serotype K2 and ST86 // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2019. Vol. 74, no. 5. P. 1233–1240. <https://doi.org/10.1093/jac/dkz023>.

21. Murray C.J.L., Ikuta K.Sh., Sharara F., Swetschinski L., Aguilar G.R., Gray A., et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis // *Lancet*. 2022. Vol. 399, no. 10325. P. 629–655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0).

22. Степаненко Л.А., Джигоев Ю.П., Злобин В.И., Борисенко А.Ю., Саловарова В.П., Арефьева Н.А. [и др.]. Разработка подходов скрининга высокоспецифичных бактериофагов на основе биоинформационного анализа структур CRISPR-Cas систем *Corynebacterium diphtheriae* // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 216–227. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-216-227>.

REFERENCES

1. Gasiunas G., Barrangou R., Horvath P., Siksnys V. Cas9-crRNA ribonucleoprotein complex mediates specific DNA cleavage for adaptive immunity in bacteria. *Proceedings of the National Academy of*

Sciences. 2012;109(39):E2579–E2586. <https://doi.org/10.1073/pnas.1208507109>.

2. Mojica F.J.M., DiezVillasenor C., Soria E., Juez G. Biological significance of a family of regularly spaced

- repeats in the genomes of Archaea, Bacteria and mitochondria. *Molecular Microbiology*. 2000;36(1):244-246. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2958.2000.01838.x>.
3. Bolotin A., Quinquis B., Sorokin A., Ehrlich S.D. Clustered regularly interspaced short palindrome repeats (CRISPRs) have spacers of extrachromosomal origin. *Microbiology (Reading)*. 2005;151(8):2551-2561. <https://doi.org/10.1099/mic.0.28048-0>.
4. Mojica F.J.M., DiezVillasenor C., Garcia Martinez J., Soria E. Intervening sequences of regularly spaced prokaryotic repeats derive from foreign genetic elements. *Journal of Molecular Evolution*. 2005;60(2):174-182. <https://doi.org/10.1007/s00239-004-0046-3>.
5. Shmakov S.A., Makarova K.S., Wolf Y.I., Severinov K.V., Koonin E.V. Systematic prediction of genes functionally linked to CRISPR-Cas systems by gene neighborhood analysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2018;115(23):5307-5316. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803440115>.
6. Pourcel C., Salvignol G., Vergnaud G. CRISPR elements in *Yersinia pestis* acquire new repeats by preferential uptake of bacteriophage DNA, and provide additional tools for evolutionary studies. *Microbiology*. 2005;151:653-663. <https://doi.org/10.1099/mic.0.27437-0>.
7. Makarova K.S., Wolf Y.I., Alkhnbashi O.S., Costa F., Shah S.A., Saunders S.J., et al. An updated evolutionary classification of CRISPR-Cas systems. *Nature Reviews Microbiology*. 2015;13(11):722-736. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3569>.
8. Shmakov S., Smargon A., Scott D., Cox D., Pyzocha N., Yan W., et al. Diversity and evolution of class 2 CRISPR-Cas systems. *Nature Reviews Microbiology*. 2017;15(3):169-182. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.184>.
9. Koonin E.V. CRISPR: a new principle of genome engineering linked to conceptual shifts in evolutionary biology. *Biology & Philosophy*. 2019;34(9). <https://doi.org/10.1007/s10539-018-9658-7>.
10. Barrangou R., Flemaux C., Deveau H., Richards M., Boyaval P., Moineau S., et al. CRISPR provides acquired resistance against viruses in prokaryotes. *Science*. 2007;315:1709-1712. <https://doi.org/10.1126/science.1138140>.
11. Gasiunas G., Sinkunas T., Siksnys V. Molecular mechanisms of CRISPR-mediated microbial immunity. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2014;71:449-465. <https://doi.org/10.1007/s00018-013-1438-6>.
12. Hille F., Charpentier E. CRISPR-Cas: biology, mechanisms and relevance. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2016;371(1707):20150496. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0496>.
13. Kosenchuk V.V., Rybalkina T.N., Boshyan R.E., Karazhas N.V., Kornienko M.N., Veselovsky P.A., et al. The role of opportunistic pathogens as etiological agents of intrauterine infections. *Detskii infektsii = Children Infections*. 2019;18(3):17-24. (In Russian). <https://doi.org/10.22627/2072-8107-2019-18-3-17-24>.
14. Brauberg C.A., Palacios M., Miller V.L. *Klebsiella*: a long way to go towards understanding this enigmatic jetsetter. *F1000Prime Reports*. 2014;6(64). <https://doi.org/10.12703/P6-64>.
15. Khaertynov Kh.S., Anokhin V.A., Nikolaeva I.V., Semenova D.R., Lyubin S.A., Agapova I.V., et al. *Klebsiella neonatal sepsis. Meditsinskii vestnik Severnogo Kavkaza = Medical News of North Caucasus*. 2016;11(1):82-86. (In Russian). <https://doi.org/10.14300/mnnc.2016.11004>.
16. Moore R., O'Shea D., Geoghegan T., Mallon P.W.G., Sheehan G. Community-acquired *Klebsiella pneumoniae* liver abscess: an emerging infection in Ireland and Europe. *Infection*. 2013;41(3):681-686. <https://doi.org/10.1007/s15010-013-0408-0>.
17. Ageevets V.A., Ageevets I.V., Sidorenko S.V. Convergence of multiple resistance and hypervirulence in *Klebsiella pneumoniae*. *Infektsiya i immunitet = Russian Journal of Infection and Immunity*. 2022;12(3):450-460. (In Russian). <https://doi.org/10.15789/2220-7619-COM-1825>.
18. Gu D., Dong N., Zheng Z., Lin D., Huang M., Wang L., et al. A fatal outbreak of ST11 carbapenem-resistant hypervirulent *Klebsiella pneumoniae* in a Chinese hospital: a molecular epidemiological study. *The Lancet Infectious Diseases*. 2018;18(1):37-46. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(17\)30489-9](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(17)30489-9).
19. Lam M.M.C., Wyres K.L., Duchene S., Wick R.R., Judd L.M., Gan Y.H., et al. Population genomics of hypervirulent *Klebsiella pneumoniae* clonal group 23 reveals early emergence and rapid global dissemination. *Nature Communications*. 2018;9(1):2703. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05114-7>.
20. Liu Y., Long D., Xiang T.X., Du F.L., Wei D.D., Wan L.G., et al. Whole genome assembly and functional portrait of hypervirulent extensively drug-resistant NDM-1 and KPC-2 co-producing *Klebsiella pneumoniae* of capsular serotype K2 and ST86. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2019;74(5):1233-1240. <https://doi.org/10.1093/jac/dkz023>.
21. Murray C.J.L., Ikuta K.Sh., Sharara F., Swetschinski L., Aguilar G.R., Gray A., et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis. *Lancet*. 2022;399(10325):629-655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0).
22. Stepanenko L.A., Dzhoiev Yu.P., Zlobin V.I., Borisenko A.Yu., Salovarova V.P., Arefieva N.A., et al. Development of screening approaches of highly specific bacteriophages based on bioinformatic analysis of CRISPR-Cas structures of *Corynebacterium diphtheriae* systems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):216-227. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-216-227>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Степаненко Лилия Александровна,
к.м.н., старший научный сотрудник,
НИИ биомедицинских технологий,
Иркутский государственный медицинский
университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
steplia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5792-7283>

Сухов Борис Геннадьевич,
к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории
наночастиц,
Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3,
Российская Федерация,
boris_sukhov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9751-6454>

Бединская Виктория Владимировна,
аспирант,
Иркутский государственный медицинский
университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
vika-2801@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0000-9536-4795>

Борисенко Андрей Юрьевич,
к.б.н., ассистент,
Иркутский государственный медицинский
университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
89500720225@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6094-5864>

Конькова Татьяна Владимировна,
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории
наночастиц,
Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3,
Российская Федерация,
konbuivol_2@yahoo.com
<https://orcid.org/0009-0002-0706-8692>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 24.10.2022.
Одобрена после рецензирования 27.01.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lilia A. Stepanenko,
Cand. Sci. (Medicine), Senior Researcher,
Institute of Biomedical Technologies,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
steplia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5792-7283>

Boris G. Sukhov,
Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
Laboratory of Nanoparticles,
Voevodsky Institute of Chemical Kinetics
and Combustion,
3, Institutskaya St., Novosibirsk, 630090,
Russian Federation,
boris_sukhov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9751-6454>

Victoria V. Bedinskaya,
Postgraduate Student,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
vika-2801@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0000-9536-4795>

Andrey Yu. Borisenko,
Cand. Sci. (Biology), Assistant,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
89500720225@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6094-5864>

Tatyana V. Kon'kova,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Laboratory of Nanoparticles,
Voevodsky Institute of Chemical Kinetics
and Combustion,
3, Institutskaya St., Novosibirsk, 630090,
Russian Federation,
konbuivol_2@yahoo.com
<https://orcid.org/0009-0002-0706-8692>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 24.10.2022.
Approved after reviewing 27.01.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 542.943-92:628.316.12

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-206-212>

EDN: NOCMUR



Фотодеструкция активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата

Н.А. Иванцова✉, М.А. Ветрова, А.А. Чурина, Д.В. Андриянова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. Исследования по фотохимическому окислению могут внести существенный вклад в понимание закономерностей процессов деструкции водных растворов активных фармацевтических субстанций (АФС). АФС являются сложноразлагаемыми соединениями, которые, попадая в водоемы, вызывают необратимые последствия в живых организмах. Полученные результаты по фотодеструкции лекарственных препаратов различного рода, находящихся в воде, в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата способствуют расширению практических и теоретических знаний в области водоподготовки, очистки и доочистки воды. В работе представлены лабораторные результаты по окислению модельных водных растворов нитрофурала, тетрациклина и парацетамола при совместном воздействии УФ-излучения с микродобавками окислителей (пероксидом водорода и пероксодисульфатом). Порядок реакций деструкции активных фармацевтических субстанций определен методом наименьших квадратов. Установлено, что совместное воздействие УФ-излучения и микродобавок пероксида водорода и пероксодисульфата способствует получению как высоких степеней очистки (до 98%), так и высоких скоростей окислительной деструкции АФС (нитрофурала, тетрациклина и парацетамола) по сравнению с применением индивидуально УФ-излучения. Определено, что изученные лекарственные препараты по своей способности к окислительно-деструктивным превращениям можно расположить в следующем ряду: нитрофурал>тетрациклин>парацетамол. Теоретически доказано, что при фотохимической деструкции в присутствии пероксодисульфата происходит образование большого количества высокореакционных кислородсодержащих радикалов, которые участвуют в процессах разложения нитрофурала, тетрациклина и парацетамола.

Ключевые слова: фотоокисление, активные фармацевтические субстанции, пероксид водорода, пероксодисульфат

Для цитирования: Иванцова Н.А., Ветрова М.А., Чурина А.А., Андриянова Д.В. Фотодеструкция активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 206–212. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-206-212>. EDN: NOCMUR.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Photodestruction of active pharmaceutical substances in the presence of hydrogen peroxide and peroxydisulfate

Natalya A. Ivantsova✉, Margarita A. Vetrova, Alina A. Churina, Darya V. Andriyanova

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Abstract. Studies into photochemical oxidation can enhance the current understanding of degradation processes within aqueous solutions of active pharmaceutical ingredients (APIs). APIs are complex decomposable compounds that, once in reservoirs, cause irreversible consequences in living organisms. The results obtained on the photodestruction of various drugs in water in the presence of hydrogen peroxide and peroxydisulfate contribute to gaining new practical and theoretical knowledge in the field of water treatment, post-treatment, and purification. The paper presents laboratory results on the oxidation of model aqueous solutions of nitrofurural, tetracycline, and paracetamol under the combined effect of UV radiation with micro-additives of oxidants (hydrogen peroxide and peroxydisulfate). The reaction order of APIs destruction is determined by the least square method. The results show that the combined effect of UV radiation and microadditives of hydrogen peroxide and peroxydisulfate contributes to both a high degree of purification (up to 98%) and a high rate of oxidative degradation of APIs (nitrofurural, tetracycline, and paracetamol) compared to the use of UV radiation separately. The studied drugs can be arranged in the following order in terms of their oxidative degradation transformation ability: nitrofurural>tetracycline>paracetamol. The paper theoretically proves that photochemical destruction in the presence of peroxydisulfate leads to the formation of more highly reactive oxygen-containing radicals, which are involved in the decomposition of nitrofurural, tetracycline, and paracetamol.

© Иванцова Н.А., Ветрова М.А., Чурина А.А., Андриянова Д.В., 2023

Keywords: photooxidation, active pharmaceutical ingredients, hydrogen peroxide, peroxydisulfate

Forcitation: Ivantsova N.A., Vetrova M.A., Churina A.A., Andriyanova D.V. Photodestruction of active pharmaceutical substances in the presence of hydrogen peroxide and peroxydisulfate. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):206-212. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-206-212>. EDN: NOCMUR.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире химическая и фармацевтическая промышленности являются важнейшими отраслями производства. Разнообразие лекарственных препаратов растет с каждым годом, как и их производство. Вместе с ростом возникает проблема правильной утилизации фармацевтических отходов. Загрязнение источников водоснабжения фармацевтическими соединениями является серьезной проблемой [1] из-за легкости их распространения в водных объектах, из-за негативного воздействия на гидробионты и возможность попадания в питьевую воду [2]. На протяжении последних двух десятилетий фармацевтические препараты, а также связанные с ними метаболиты (продукты разложения), наиболее часто обнаруживаются в окружающей среде, образуя новый класс органических веществ с разнообразной химической структурой. Присутствие даже относительно низких концентраций (мкг/л – нг/л) этих препаратов может оказывать значительное негативное влияние на биосферу [3].

Поскольку существует множество данных о нахождении активных фармацевтических субстанций (АФС) в сточных и природных водах по всему миру, можно сделать вывод, что очистные сооружения не позволяют уменьшить количество препаратов до безопасного уровня по нормам предельно допустимых концентраций. Технологии очистки сточных вод, такие как осаждение, адсорбция, коагуляция, биodeградация, фильтрация и прочие, обеспечивают высокие показатели эффективности для удаления обычных загрязняющих веществ. Тем не менее эффективность удаления АФС пока неудовлетворительна из-за их высокой биотоксичности и псевдоперсистентности. Перспективными направлениями в этой области являются высокоинтенсивные окислительные методы глубокой очистки (Advanced Oxidation Methods–AOMs) [4–6]. Совместное применение различных окислительных технологий позволяет проводить процесс *in situ* (форма высокоинтенсивного/продвинутого процесса окисления, представляющая собой метод восстановления окружающей среды для снижения концентрации целевых загрязнителей до приемлемых уровней). В частности, одним из перспективных методов является гомогенное фотокаталитическое окисление – комбинация УФ-излучения с одним или несколькими окислительными агентами или катализаторами [7–11]. Наиболее часто используют гомогенные фотокатализаторы, например, ионы железа – система фото-Фентон [12]. Основным недостатком процесса фото-Фентона является использование низких значений pH (3–4). При pH выше 4 ионы железа образуют комплексные соединения с гидроксил-ионами. В этой связи для проведения процесса Фентона требуется регулировка pH и соответствующий расход ре-

агентов, что заметно повышает эксплуатационные расходы. Однако имеются и положительные результаты в фотоокислении фармацевтических соединений в присутствии ионов железа [13, 14]. Поэтому исследования как фундаментального, так и прикладного характера интересны в отношении фотоокисления в присутствии других гомогенных фотокатализаторов, способных как минимум к деструкции сложных органических соединений.

Цель данной работы заключалась в изучении кинетики деструкции некоторых модельных водных растворов АФС (нитрофурал, тетрациклин и парацетамол) при воздействии только УФ-облучения и в присутствии окислителей (пероксида водорода и пероксодисульфата) с последующей оценкой возможности применения того или иного метода и в сравнении этих результатов с данными работы [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы модельные водные растворы фурацилина производства ОАО «Авексима» ($C_8H_6N_4O_4$) (действующее вещество – нитрофурал), тетрациклина марки «ЛекТ» ($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$) и парацетамола фирмы «ОЗОН» ($C_8H_9NO_2$) (табл. 1). Приготовление раствора АФС заключалось в измельчении и тщательном растирании таблеток в агатовой ступке, дальнейшем взвешивании рассчитанного количества препарата (в пересчете на действующее вещество) и полном растворении навески в воде посредством перемешивания на магнитной мешалке. Исходная концентрация нитрофурала в модельных водных растворах составляла 0,04 ммоль/л, тетрациклина – 0,12 ммоль/л, парацетамола – 0,40 ммоль/л.

Исследования по воздействию фотоокислительного процесса на модельные водные растворы АФС проводили на лабораторной установке, подробно описанной в работе [15]. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8, и очищенный раствор попадает в приемник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0,025$ Вт/см². Согласно техническим условиям, при электрической мощности 8 Вт световая мощность лампы ДРБ-8, соответствующая резонансной линии 254 нм (и энергии квантов $E = 4,8$ эВ), составляет 3 Вт. Время контакта жидкости с зоной облучения (t , с) варьировали в диапазоне от 10 до 90 с (что соответствовало расходу насоса 2–0,3 мл/с и дозе облучения 0,45–2,61 Дж/см²).

Интенсификацию фотоокисления 500 мл водного раствора АФС проводили при введении микродобавок пероксида водорода (H_2O_2 3%) (метод $УФ/H_2O_2$) и пероксодисульфата калия ($K_2S_2O_8$ 4,5%) (метод $УФ/S_2O_8^{2-}$) в количестве, указанном в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики исследуемых фармпрепаратов

Table 1. Characteristics of the studied pharmaceuticals

Название фармацевтического препарата	Химическое название действующего вещества (по ИЮПАК)	Брутто-формула	Структурная формула
Фурацилин	Нитрофурал (Семикарбазон 5-нитрофурфурола [(E)-[(5-nitrofuran-2-yl)methylidene]amino]urea)	$C_6H_6N_4O_4$	
Тетрациклин-ЛекТ	Тетрациклин гидрохлорид [4S-(4альфа,4а альфа,5а альфа,6бета,12а альфа)]-4-(Диметиламино)-1,4,4а,5,5а,6,11,12а-октагидро-3,6,10,12,12а-пентагидрокси-6-метил-1,11-диоксо-2-нафтаценкарбоксамид	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$	
Парацетамол	Парацетамол (N-(4-гидроксифенил)ацетамид)	$C_8H_9NO_2$	

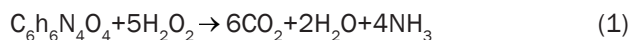
Таблица 2. Количество введения микродобавок в раствор активных фармацевтических субстанций

Table 2. Microadditives introduction into the APS solution

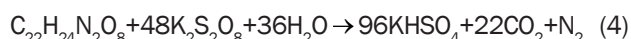
Наименование АФС	Наименование микродобавки	
	H_2O_2 , мл	$K_2S_2O_8$, мл
Нитрофурал	0,3	0,8
Тетрациклин	6	12
Парацетамол	14	27

Количество вводимых микродобавок рассчитывалось по стехиометрии – по уравнению реакции АФС с микродобавкой (реакции 1–6) при соотношении [АФС]:[микродобавка] – 1:1 при предположении, что происходит полная деструкция до диоксида углерода и воды.

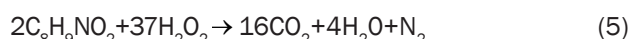
Нитрофурал:



Тетрациклин:



Парацетамол:



Концентрацию нитрофурала устанавливали спектрофотометрическим методом, основанным на из-

мерении поглощения его щелочных растворов и на сравнении оптической плотности стандартного и анализируемого растворов [16]. Измерения массовой концентрации тетрациклина (до и после фотоокислительной деструкции) проводили также спектрофотометрическим методом при взаимодействии с 10%-м гидроксидом натрия с образованием раствора, окрашенного в желтый цвет [17]. Определение парацетамола осуществляли по адаптированной методике, основанной на реакции взаимодействия его с азотистой кислотой в водной среде с образованием хиноидного соединения после добавления натрия гидроксида и на последующем фотометрическом измерении окрашенного продукта реакции при 400 нм¹.

Для нахождения начальных скоростей фотоокисления проводилась обработка кинетических кривых разложения исходных соединений с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0. С помощью графического метода определения констант скоростей разложения устанавливали порядок реакции. Для этого построили графики зависимости концентрации АФС от времени для нулевого, первого и второго порядков. Далее методом наименьших квадратов для каждой кривой построена аппроксимирующая прямая и рассчитаны коэффициенты аппроксимации. Исходя из полученных данных, было определено, что фотоокисление рассматриваемых АФС протекает по первому порядку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокоинтенсивные окислительные процессы на основе фотолиза являются новыми и достаточно перспективными методами в решении экологических проблем, в частности в доочистке воды. Главной особенностью данных методов является образование реакционноспособных радикалов, в основном гидроксильных

¹ МУК 4.1.0.272-4.1.0.340–96. Фотометрическое измерение концентрации парацетамола (4-ацетиламинофенола) в воздухе рабочей зоны. М., 1986.

(ОН•) и гидропероксидных радикалов ($\text{HO}_2\cdot$) [18, 19]. Основные механизмы реакций гидроксильных радикалов с органическими соединениями включают присоединение ОН• и в меньшей степени реакции переноса электронов [3, 19]. Путь разложения экотоксикантов в таких процессах в большинстве случаев основан на радикально-цепном механизме распада молекул через свободные радикалы. Многие фармацевтические активные соединения подвергаются фотодеструкции, поскольку в структуре их молекул присутствуют ароматические кольца, гетероатомы и определенные функциональные группы, которые позволяют поглощать солнечное излучение или инициировать реакцию светочувствительными веществами [20]. Фотолит кинетически улучшается при введении в систему, например, пероксида водорода, персульфата, карбонат-ионов, хлорид-ионов, нитрат-ионов, поскольку высокореакционные гидроксильные радикалы снижают необходимую для деструкции дозу УФ-излучения. Экспериментальные результаты по фотолитизу нитрофурала в присутствии пероксида водорода и оксосульфата титана были получены ранее в работе [15] и показывают, что действительно введение окислителей даже в микроколичествах способствует более быстрому протеканию реакции фотоокисления АФС.

Экспериментальные данные по изменению концентрации с течением времени нитрофурала, тетрациклина и парацетамола при индивидуальном УФ-воздействии (УФ), комбинированном УФ-воздействии с пероксидом водорода ($\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$) и комбинированном УФ-воздействии с пероксодисульфатом ($\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) представлены на рис. 1–3.

Установлено, что кинетические зависимости во всех случаях имеют экспоненциальный характер. Фотоокисление рассматриваемых АФС в присутствии пероксида водорода ($\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$) и пероксодисульфата ($\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) протекает эффективнее, чем индивидуальное УФ-излучение. Максимальные степени фотодеструкции при УФ-излучении, $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ для нитрофурала составили 89, 98 и 99%, для тетрациклина – 55, 93 и 98%, для парацетамола – 92, 93 и 97% соответственно.

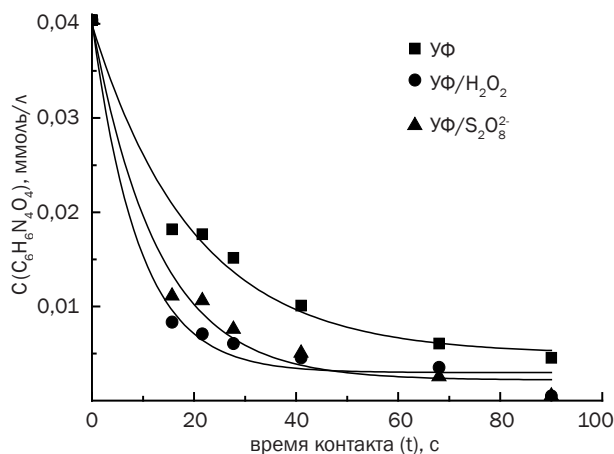


Рис. 1. Кинетические зависимости фотоокисления нитрофурала

Fig. 1. Kinetic curves of nitrofurantoin photooxidation

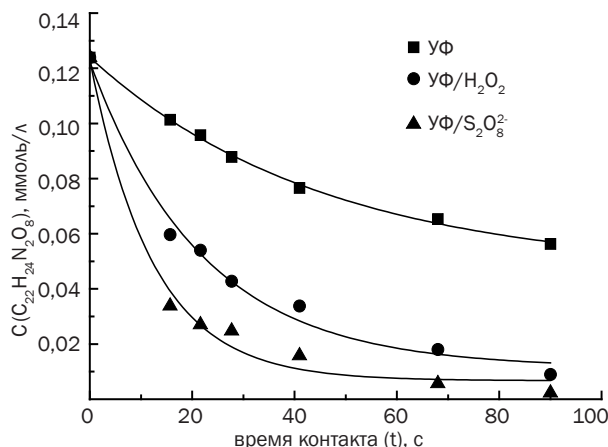


Рис. 2. Кинетические зависимости фотоокисления тетрациклина

Fig. 2. Kinetic curves of tetracycline photooxidation

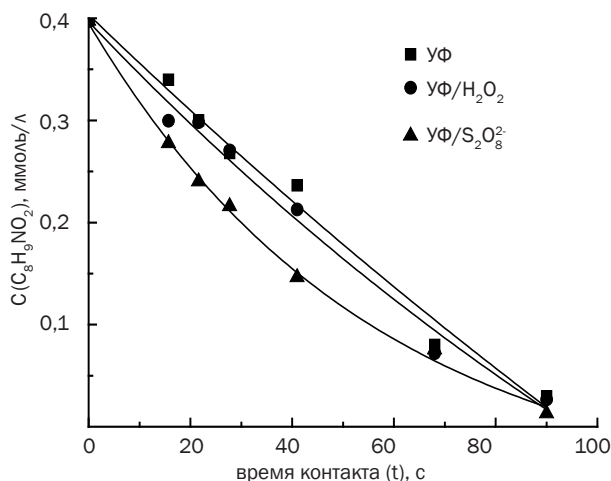


Рис. 3. Кинетические зависимости фотоокисления парацетамола

Fig. 3. Kinetic curves of paracetamol photooxidation

При воздействии кванта света окислители (пероксид водорода и пероксодисульфат) по механизму свободных радикалов образуют гидроксильный радикал (реакции 7–10), который имеет высокий окислительный потенциал, что говорит о способности к присоединению данного радикала к свободным концам фармацевтического соединения. Сульфатный радикал, образующийся при УФ-излучении пероксодисульфата калия, дает не только гидроксильные радикалы, но и сульфат-радикалы, обладающие также высокой эффективностью в отношении фотодеструкции АФС. Кроме того, сульфат-радикал обладает более высокой окислительной способностью (2,5–3,1 В), чем гидроксил-радикал (1,8–2,8 В) [21]. Данные по константам (табл. 3) подтверждают этот факт.

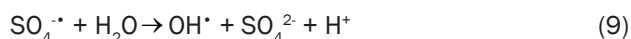


Таблица 3. Скорость (u , мкмоль/л·с) и степень (α , %) фотодеструкции активных фармацевтических субстанций в начальный момент времени

Table 3. Rate (u , $\mu\text{mol/l}\cdot\text{s}$) and degree (α , %) of APS photodestruction at the initial time

Метод фотодеструкции	Наименование АФС					
	Нитрофурал		Тетрациклин		Парацетамол	
	u	α	u	α	u	α
УФ	1,7	55	1,7	18	4,8	4
УФ/ H_2O_2	4,1	79	5,1	52	5,2	24
УФ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	3,4	73	9,5	73	8,4	30

Среди изученных лекарственных препаратов парацетамол можно охарактеризовать как наиболее устойчивый. В молекуле парацетамола присутствуют два заместителя – ацетамидная и гидроксогруппы, являющиеся ориентантами первого рода, увеличивающие электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в орто- и пара-положениях, и тем самым сохраняющие устойчивость к фотодеструкции [22]. Нитрофурал, наоборот, оказался наименее устойчивым (независимо от типа обработки), поскольку в структуре его молекулы (см. табл. 1) содержатся ориентанты второго рода, снижающие электронную плотность в бензольном кольце и его активность в реакциях электрофильного замещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать предположение о возможности применения высокоинтенсивных окислительных методов глубокой очистки в отношении доочистки воды от фармацевтических соединений широкого ряда, однако данный вопрос требует дальнейшего изучения и проработки деталей. Определено, что фотолиз в присутствии пероксодисульфата калия возможен, во-первых, для эффективной деструкции АФС, во-вторых, в качестве альтернативы процессу УФ-излучения в присутствии пероксида водорода. Однако реальные сточные воды представляют собой сложную смесь органических и неорганических соединений, и их часто трудно представить в лабораторных условиях. Поэтому в практическом применении АОМ-технологий существуют проблемы. Кроме того, необходимы дополнительные исследования об экотоксичности промежуточных продуктов, образующихся при окислительной деструкции лекарственных препаратов с использованием УФ-катализа. Фотоокислительные процессы на современном ультрафиолетовом оборудовании позволяют повысить экологизацию производства и тем самым сделать уверенный шаг в направлении ESG-технологий (Environmental, Social, Governance) на территории Российской Федерации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Баренбойм Г.М., Чиганова М.А. Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами // Вода: химия и экология. 2012. N 10. С. 40–46.
2. Прожерина Ю.А. Фармацевтические отходы как новая экологическая проблема // Ремедиум. 2017. N 11. С. 14–19. <https://doi.org/10.21518/1561-5936-2017-11-14-19>.
3. Jiao J., Li Y., Song Q., Wang L., Luo T., Gao Ch., et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by free radicals in advanced oxidation processes // Materials. 2022. Vol. 22, no. 15. P. 8152. <https://doi.org/10.3390/ma15228152>.
4. Oluwole A.O., Omotola E.O., Olatunji O.S. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation // BMC Chemistry. 2020. No. 14. <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>.
5. Fast S.A., Gude V.G., Truax D.D., Martin J., Magbanua B.S. A critical evaluation of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal // Environmental Process. 2017. No. 4. P. 283–302. <https://doi.org/10.1007/s40710-017-0207-1>.
6. Parson S. Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications. Canada: IWA Publishing, 2004. 356 p. <https://doi.org/10.2166/9781780403076>.
7. Lescano M.R., Lopez A.O., Romero R.L., Zalazar C.S. Degradation of chlorpyrifos formulation in water by the UV/ H_2O_2 process: lumped kinetic modelling of total organic carbon removal // Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry. 2021. Vol. 404. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112924>.
8. Устинова М.Н., Лебедева О.Е., Курдупова В.И. Фотодеструктивные превращения бензойной кислоты и ее производных // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 4. С. 16–23. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-4-16-23>.
9. Bazargan A. Photocatalytic water and wastewater treatment. UK: IWA Publishing Unit, 2022. 220 p.
10. Saadati F., Keramati N., Ghazi M.M. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2016. Vol. 46, no. 8. P. 757–782. <https://doi.org/10.1080/10643338.2016.1159093>.
11. Кармазинов Ф.В., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Храменков С.В. Ультрафиолетовые технологии в современном мире: коллективная монография. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2012. 392 с.
12. Suheyda A., Gulin E. Green chemistry and water remediation: research and applications // Advances in Green and Sustainable Chemistry. 2021. P. 209–238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817742-6.00007-4>.
13. Giraldo-Aguirre A.L., Serna-Galvis E.A., Erazo-Erazo E.D., Silva-Agredo J., Giraldo-Ospina H., Flórez-Acosta O.A., et al. Removal of β -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near-neutral pH // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25, no. 21. P. 20293–20303. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8420-z>.
14. Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., Krutchinina N.E. Photodegradation of tetracycline in presence of H_2O_2 and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering. 2021. Vol. 39. P. 101696. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>.

15. Иванцова Н.А., Захарова Д.С., Ветрова М.А. Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофурала // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2022. Т. 15. N 4. С. 507–517. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0297>.
16. Семченко Т.К., Кабанов С.В. Инструментальные методы анализа. Пенза: Изд-во ПГУ, 2016. 48 с.
17. Соловей Н.В. Фотометрическое определение тетрациклина гидрохлорида // Фармация. 1974. Т. 23. N 4. С. 72.
18. Deng Y., Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment // Current Pollution Reports. 2015. Vol. 1. P. 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
19. Wang J.L., Xu L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2012. Vol. 42. P. 251–325. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
20. Boreen A.L., Arnold W.A., McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review // Aquatic Sciences. 2003. Vol. 65. P. 320–341. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0672-7>.
21. Changotra R., Rajput H., Dhir A. Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. Vol. 376. P. 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>.
22. Устинова М.Н., Лебедева О.Е. Инактивация N-(4-гидроксифенил)ацетамида пероксидными окислительными системами // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. 2014. N 10. С. 117–120.
- REFERENCES**
1. Barenboim G.M., Chiganova M.A. Pharmaceutical pollution of surface and waste water. *Voda: khimiya i ekologiya*. 2012;10:40-46. (In Russian).
2. Prozherina J.A. Pharmaceutical waste as a new environmental problem. *Remedium*. 2017;(11):14-19. (In Russian). <https://doi.org/10.21518/1561-5936-2017-11-14-19>.
3. Jiao J., Li Y., Song Q., Wang L., Luo T., Gao Ch., et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by free radicals in advanced oxidation processes. *Materials*. 2022;22(15):8152. <https://doi.org/10.3390/ma15228152>.
4. Oluwole A.O., Omotola E.O., Olatunji O.S. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chemistry*. 2020;(14). <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>.
5. Fast S.A., Gude V.G., Truax D.D., Martin J., Magbanua B.S. A critical evaluation of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal. *Environmental Process*. 2017;(4):283-302. <https://doi.org/10.1007/s40710-017-0207-1>.
6. Parson S. *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications*. Canada: IWA Publishing; 2004. 356 p. <https://doi.org/10.2166/9781780403076>.
7. Lescano M.R., Lopez A.O., Romero R.L., Zalazar C.S. Degradation of chlorpyrifos formulation in water by the UV/H₂O₂ process: lumped kinetic modelling of total organic carbon removal. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 2021;404. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112924>.
8. Ustinova M.N., Lebedeva O.E., Kurdupova V.I. Photodestructive transformations of benzoic acid and its derivatives. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(4):16-23. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-4-16-23>.
9. Bazargan A. *Photocatalytic water and wastewater treatment*. UK: IWA Publishing Unit; 2022. 220 p.
10. Saadati F., Keramati N., Ghazi M.M. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2016;46(8):757-782.
11. Karmazinov F.V., Kostyuchenko S.V., Kudryavtsev N.N., Khramenkov S.V. *Ultraviolet technologies in the modern world: a collective monograph*. Dolgoprudnyi: ID "Intellect"; 2012. 392 p. (In Russian).
12. Suheyda A., Gulin E. Green chemistry and water remediation: research and applications. *Advances in Green and Sustainable Chemistry*. 2021;209-238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817742-6.00007-4>.
13. Giraldo-Aguirre A.L., Serna-Galvis E.A., Erazo-Erazo E.D., Silva-Agredo J., Giraldo-Ospina H., Flórez-Acosta O.A., et al. Removal of β -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near-neutral pH. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(21):20293-20303. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8420-z>.
14. Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., Krutchinina N.E. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;39:101696. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>.
15. Ivantsova N.A., Zakharova D.S., Vetrova M.A. Investigation of the processes of photooxidation of an aqueous solution of nitrofurantoin. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2022;15(4):507-517. (In Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0297>.
16. Semchenko T.K., Kabanov S.V. *Instrumental methods of analysis*. Penza: Izd-vo PGU; 2016. 48 p. (In Russian).
17. Solovoi N.V. Photometric determination of tetracycline hydrochloride. *Farmatsiya*. 1974;23(4):72. (In Russian).
18. Deng Y., Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*. 2015;1:167-176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
19. Wang J.L., Xu L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2012;42:251-325. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
20. Boreen A.L., Arnold W.A., McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Aquatic Sciences*. 2003;65:320-341. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0672-7>.

21. Changotra R., Rajput H., Dhir A. Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019;376:175-184. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванцова Наталья Андреевна,
к.х.н., доцент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9,
Российская Федерация,
ivantsova.n.a@muctr.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4117-072X>

Ветрова Маргарита Александровна,
аспирант,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9,
Российская Федерация,
vetrova.m.a@muctr.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0165-6549>

Чурина Алина Антоновна,
студент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9,
Российская Федерация,
linachurina@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7120-6255>

Андриянова Дарья Витальевна,
магистрант,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9,
Российская Федерация,
anddarya33@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0401-8075>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.01.2023.
Одобрена после рецензирования 27.02.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

22. Ustinova M.N., Lebedeva O.E. Inactivation of N-(4-hydroxyphenyl)acetamide by peroxide oxidative systems. *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya: Estestvennye nauki = Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural Sciences*. 2014;(10):117-120. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natalya A. Ivantsova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047,
Russian Federation,
ivantsova.n.a@muctr.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4117-072X>

Margarita A. Vetrova,
Postgraduate Student,
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047,
Russian Federation,
vetrova.m.a@muctr.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0165-6549>

Alina A. Churina,
Student,
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047,
Russian Federation,
linachurina@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7120-6255>

Darya V. Andriyanova,
Master Student,
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047,
Russian Federation,
anddarya33@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0401-8075>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 26.01.2023.
Approved after reviewing 27.02.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 664.34

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-213-219>

EDN: NLMLQQ



Определение предельных температур прорастания семян гороха и ячменя

Ю.И. Матвеев*, Е.В. Аверьянова**✉

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, г. Бийск, Российская Федерация

Аннотация. Использование пророщенных семян злаковых и зернобобовых культур в питании человека требует налаживания соответствующего процесса их производства в пищевой промышленности. Для прорастания семян в естественных условиях необходимо от одной до двух недель, что неприемлемо в условиях их производства и переработки. В связи с этим предпринимаются различные технологические приемы для ускорения процесса прорастания семян, основанные на интенсификации биохимических процессов, протекающих в зародыше семени. Целью исследования являлось выявление температурного режима прорастания семян гороха на каждом из этапов двухстадийного технологического процесса для оптимизации прорастания во времени. В качестве объектов исследования рассмотрены данные о температурном режиме и времени прорастания семян гороха сортов Темп, София, Спартак, Амиор и ячменя голозерного, особенности химического состава которых имеют решающее значение при прорастании. Количественные оценки предельной температуры прорастания семян определены на основе известных расчетных зависимостей. В рамках двухстадийного подхода к процессу прорастания семян предложен следующий температурный режим их прорастания в технологических процессах: на первом этапе – 37 °С, на втором этапе – 30 °С, что позволит интенсифицировать процесс прорастания и увеличить выход проростков при масштабировании.

Ключевые слова: α -амилаза, температура прорастания, время прорастания, горох, ячмень

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (мнемокод 0611-2020-013, номер темы – FZMM-2020-0013, ГЗ № 075-00316-20-01).

Для цитирования: Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Определение предельных температур прорастания семян гороха и ячменя // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 213–219. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-213-219>. EDN: NLMLQQ.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Determining maximum germination temperatures of pea and barley seeds

Yuri I. Matveev*, Elena V. Averyanova**✉

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

**Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Biysk, Russian Federation

Abstract. The use of sprouted seeds of cereals and legumes in human nutrition requires establishing an appropriate process of their production in the food industry. It takes one-two weeks for seeds to germinate in natural conditions, which is not viable for their industrial production and processing. In this regard, various technological techniques are being undertaken to accelerate the process of seed germination, based on the intensification of biochemical processes occurring in the seed embryos. The aim of this paper is to identify the temperature regime of germination for pea seeds at each stage of a two-stage technological process to optimize their germination over time. The research is based on the data on the temperature regime and germination time of pea seeds of Temp, Sofia, Spartak, Amior and naked barley varieties, the chemical composition of which is crucial during germination. The quantitative estimates of the maximum germination temperature of seeds are determined based on the known computational dependencies. Within the framework of a two-stage approach to the process of seed germination, the following temperature regime of their germination in technological processes is proposed: at the first stage – 37 °C; at the second stage – 30 °C. That will intensify the germination process and increase the yield of seedlings when scaling.

Keywords: α -amylase, germination temperature, germination time, peas, barley

© Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В., 2023

Funding. This work was supported by the project 075-00316-20-01 (FZMMM-2020-0013, mnemocode 0611-2020-013) from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Matveev Yu.I., Averyanova E.V. Determining maximum germination temperatures of pea and barley seeds. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):213-219. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-213-219>. EDN: NLMLQQ.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследования в области рационального питания направлены на обеспечение качества жизни человека, на поддержание его здоровья и увеличение продолжительности жизни. Одним из древнейших продуктов питания, отвечающих требованиям здоровой пищи, являются проростки (спрауты), включение которых в рацион современного человека не только расширяет органолептические свойства продуктов питания [1–5], но и нормализует обмен веществ, повышает иммунитет, способствует эффективному пищеварению, снижает оксидативный стресс, замедляет процессы старения и др. [4, 6–8]. В связи с этим налаживание соответствующего процесса производства проростков, в том числе бобовых и злаковых культур, в промышленных масштабах является актуальным и своевременным¹ [6, 9–11]. Но если прорастание семян в природе требует от одной до двух недель (так, например, время прорастания семян гороха составляет 6–15 суток при температуре почвы от 6 до 12 °C² [12, 13]), то в промышленных масштабах такая продолжительность снижает эффективность и рентабельность производства проростков [14, 15]. Соответственно, предпринимаются различные технологические приемы для ускорения этого процесса [16–20]. Так как закономерности влияния различных факторов (температура, влажность, волновое воздействие, типы ферментов, действие стимуляторов роста и т. п.) на морфофизиологические показатели прорастания семян достаточно подробно изучены³ [16, 20–22], то появилась возможность реализовать эти процессы в соответствии с требованиями производства.

Условно процесс прорастания семян можно разделить на два этапа. На первом этапе семена поглощают определенное количество воды. В результате в набухших семенах в аэробных условиях и при соответствующей температуре почвы резко повышается активность ферментов гидролитического действия как вследствие перехода ферментов из связанного состояния в свободное, так и благодаря биосинтезу новых макромолекул (например, α -амилазы). На этом первый этап прорастания заканчивается [23–25].

На втором этапе прорастания запускается процесс роста зародыша. В каждом семени содержатся ферменты, необходимые для перевода запаса питательных веществ в легкоусвояемую для зародыша форму. Это амилазы, расщепляющие крахмалистые полисахари-

ды, липазы – для расщепления жира, протеолитические ферменты – для расщепления белков. В результате начинается процесс формирования корней и проростков. Образующиеся при распаде крахмала сахара, легко растворяясь в воде, транспортируются к местам их потребления и используются на рост и дыхание, интенсивность которого у прорастающих семян резко возрастает. При достижении проростками определенной длины процесс прорастания заканчивается [23–25]. Так, в случае гороха оптимальная длина проростка составляет 0,5–3,0 см, для пшеницы – 0,2–0,5 см⁴.

Если обратиться к промышленным условиям реализации прорастания семян, то рассмотренные выше два этапа могут быть по-разному реализованы в направлении их ускорения. Так, в случае первого этапа процесс прорастания предположительно можно ускорить путем предварительного прогревания увлажненных семян в течение пяти суток при температуре 30 °C, как это показано на примере семян зонтичных культур [26]. При этом возникает вопрос, как долго должен продолжаться первый этап. В этом плане результаты, полученные в работе [27], позволяют выполнить эти оценки. Но так как в работе [27] процессы прорастания осуществлялись при температуре 20±2 °C, то полученные результаты нуждаются в корректировке.

При реализации второго этапа возможность повлиять на процесс прорастания путем изменения температуры ограничена. При приближении температуры к некоторому максимальному значению скорость прорастания постепенно снижается. Эти явления согласуются с концепцией высокотемпературных повреждений. При температуре 30 °C семена многих культур теряют жизнеспособность и, как следствие, потенциал для дальнейшего развития растения. Температура 35–40 °C для семян и взошедших ростков рассматривается как повреждающий фактор. Таким образом, высокая температура окружающей среды на втором этапе негативно влияет на прорастание семян [28, 29].

В связи с этим целью исследования являлось выявление температурного режима прорастания семян гороха на каждом этапе двухстадийного технологического процесса, что позволит оптимизировать процесс прорастания во времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены данные о температурном режиме и времени про-

¹ Бережная О.В. Разработка технологии получения проростков зерна пшеницы при производстве хлебопекарной и кулинарной продукции: дис. ... канд. тех. наук. М., 2015. 206 с.

² Медведев П.Ф., Сметанникова А.И. Кормовые растения европейской части СССР. Л.: Колос, 1981. 336 с.

³ Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений / под ред. Н.Н. Третьякова. М.: Колос, 2000. 640 с.

⁴ Таблица времени замачивания и прорастания семян // Никольские ПроРостки. URL: <https://pro-rostki.ru/infografika/vremya-prorastaniya-semyan/> (08.11.2022).

растания семян гороха на примере сортов Темп, Софья, Спартак и Амиор из коллекции Федерального научного центра зернобобовых и крупяных культур и прорастания ячменя голозерного из коллекции Всероссийского научно-исследовательского института зерна и продуктов его переработки. Особенности химического состава ячменя и генотипов гороха, оказывающего существенное влияние на процесс прорастания семян, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Массовая доля сухих веществ, крахмала и белка в семенах гороха и ячменя [27]

Table 1. Mass fraction of solids, starch and protein in pea and barley seeds [27]

Сорт	Сухие вещества (СВ), %	Крахмал, % СВ	Белок, % СВ
Горох:			
Темп	92,23±0,21	47,32±0,11	24,33±0,36
Спартак	90,91±0,27	45,21±0,14	25,40±0,41
Софья	90,52±0,19	48,91±0,11	23,52±0,37
Амиор	94,01±0,22	33,63±0,15	28,94±0,52
Ячмень голозерный	91,64±0,12	63,04±0,17	10,91±0,43

Предлагаемый к обсуждению материал носит характер теоретических оценок имеющихся результатов экспериментальных исследований на основании развиваемых подходов в работе [13]. Температурный коэффициент для скорости прорастания семян и скорости роста зародыша рассчитывали по формуле Вант-Гоффа. Количественные оценки предельной температуры и максимальные скорости прорастания семян, которые могут быть достигнуты в технологических процессах, на примере исследуемых сортов гороха и ячменя выполнены с использованием расчетных зависимостей, приведенных в работах [13, 26, 27, 30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе, когда происходит иницирование активности гидролаз как вследствие перехода ферментов из связанного состояния в свободное, так и благодаря биосинтезу новых молекул, максимальная температура процесса в основном будет определяться температурой синтеза α -амилазы (фермента гидролиза крахмала – основного источника энергии при проращивании семян). Так как в организме человека α -амилаза синтезируется в поджелудочной железе или в других органах и тканях, то в качестве максимальной температуры ее синтеза, которая позволит минимизировать время проращивания семян, можно рассматривать температуру тела человека – 37 °С.

Если в качестве температуры первого этапа ($T_{1\text{этап}}$) взять температуру синтеза α -амилазы ($T_{1\text{этап}} = 37^\circ\text{C}$), то продолжительность первого этапа ($t_{1\text{этап}}$) будет определяться временем завершения синтеза α -амилазы с определенной вероятностью. Величину $t_{1\text{этап}}$ можно оценить, воспользовавшись данными работы [22] по гороху сорта Темп – зависимостью потерь крахмала (начала активизации α -амилазы как фермента)

от времени проращивания $L(t)$. На основании этого определим скорость потерь крахмала v_L как:

$$V_L = (L(96) - L(48))/48 = 0,033 (\%/ч).$$

Тогда время завершения синтеза α -амилазы для гороха сорта Темп, рассчитанное как $t_{1\text{этап}} = 48 - L(48)/V_L = 39$ ч, будет составлять ~40% от общего времени прорастания. Если выполнить аналогичную оценку для гороха сорта Софья, то $t_{1\text{этап}} = 9,6$ ч, что составит 10% от общего времени прорастания. Столь большая разница во времени прорастания ($t_{1\text{этап}}$) может быть обусловлена либо сортовыми отличиями культуры, либо нуждается в более подробном исследовании потерь крахмала по времени в интервале от 16 до 48 ч. Подтверждением последнего предположения являются аналогичные оценки для гороха сортов Спартак и Амиор, а также для ячменя, которые дают отрицательные значения для $t_{1\text{этап}}$. Кроме того, значение $t_{1\text{этап}} = 9,6$ ч противоречит экспериментальному значению времени проращивания гороха Софья, при котором потери крахмала равны нулю, т. е. 16 ч.

Для уточнения шага поиска $t_{1\text{этап}}$ воспользуемся следующим приемом. Вычислим $\langle t_{1\text{этап}} \rangle$ по данным для гороха сортов Темп и Софья – $\langle t_{1\text{этап}} \rangle \sim 24$ ч. Тогда шаг поиска $t_{1\text{этап}} - \Delta t_{1\text{этап}} = \langle t_{1\text{этап}} \rangle - 16 = 8$ ч. Таким образом, необходимо провести измерения через 24, 32, 40 ч проращивания.

Что касается температуры $T_{1\text{этап}} = 37^\circ\text{C}$ и соответствующего ей времени $t_{1\text{этап}}$, необходимо иметь в виду следующие факты: при набухании семян происходит повышение давления внутри оболочки зерна и, соответственно, температуры. Так, в случае зерна пшеницы (табл. 2) максимальное повышение температуры прорастания составляет 7,04 °С и соответствует 5 ч набухания. Далее идет постепенное понижение температуры примерно со скоростью 1 °С/ч. В связи с этим в качестве начальной температуры нагрева семян можно взять 30 °С, а в дальнейшем, после 5 ч нагревания, вводить ее коррекцию путем дополнительного подогрева до достижения времени $t_{1\text{этап}}$.

Таблица 2. Повышение температуры зерна в зависимости от степени увеличения влажности и время, необходимое для максимального повышения температуры [30]

Table 2. Grain temperature increase depending on humidity increase degree and the time required for maximum temperature increase [30]

Увеличение влажности, %	Конечная влажность, %	Максимальное увеличение температуры, °С	Время, необходимое для максимального повышения температуры
3,7	14,0	4,26	3 ч 00 мин
5,7	16,0	5,88	3 ч 27 мин
7,7	18,0	6,44	4 ч 47 мин
8,7	19,0	6,52	4 ч 30 мин
9,7	20,0	7,04	5 ч 00 мин
11,7	22,0	6,64	5 ч 30 мин
13,7	24,0	6,21	5 ч 45 мин

Примечание. Максимальное увеличение температуры добавляется к температуре проращивания.

В случае второго этапа после завершения синтеза α -амилазы необходимо учитывать тот факт, что макромолекула α -амилазы имеет доменную структуру. Исследования доменных структур α -амилаз, выполненные в работе [13], показали, что α -амилаза состоит из двух доменов с температурами денатурации $(T_{dn})_3 = 31^\circ\text{C}$ и $(T_{dn})_8 = 78^\circ\text{C}$. Если температура $(T_{dn})_3$ ограничивает температурную область прорастания семян, то температура $(T_{dn})_8$ ограничивает область переработки самих семян. Соответственно, при реализации второго этапа температура должна быть понижена, т. е. $T_{2\text{этап}} \leq 31^\circ\text{C}$. Если ориентироваться на данные работы [26], то продолжительность второго этапа $\Delta t_{2\text{этап}}$ составит примерно двое суток.

Исследования динамики изменения температурного коэффициента (величины, которая показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C) для скорости роста зародыша, выполненные в работе [26], показали, что он имеет максимальное значение при времени инкубации порядка 4-х суток. На основании этого в табл. 3 рассчитано время прорастания гороха. В случае гороха сорта Темп [27] это время включает в себя рост содержания α -амилазы до начала потерь крахмала (первый этап, $t_{1\text{этап}} \sim 39$ ч), а также второй этап, когда образующиеся при распаде крахмала сахара транспортируются к местам потребления и используются на рост и дыхание проростков, $t_{2\text{этап}} \sim 57$ ч.

Таблица 3. Время замачивания, проращивания семян по видам и оптимальная длина ростков, пригодных к употреблению⁴

Table 3. Soaking and germination time for seeds and the optimal length of sprouts suitable for consumption⁴

Тип зерна	Время замачивания семян, ч	Длительность прорастания, сутки	Оптимальная длина ростка, см
Горох	10–12	2–4	0,5–3,0
Ячмень голозерный	7–9	1–2	0,2–1,0

В случае ячменя, у которого время прорастания составляет двое суток, данные работы [27] нуждаются в более подробном исследовании процессов, протекающих в интервале от 16 до 48 ч.

Согласно полученным данным, если использовать температурные режимы 2-х этапов прорастания (особенно $T_{1\text{этап}} = 37^\circ\text{C}$), то время прорастания гороха можно сократить за счет времени первого этапа. Но для этого необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования. В случае работы [27] следует повысить температуру проращивания до 30°C и уточнить границу перехода от первого этапа ко второму во времени в соответствии с предложенной выше методикой.

Для дальнейшего сокращения времени проращивания семян, кроме подбора температурного режима, можно использовать и другие приемы, например, обработку ферментными препаратами амилалитического и целлюлолитического (целлюлаза, ксиланаза, β -глюканаза) действия, которые позволяют сократить процесс проращивания зерна пшеницы на 2–4 ч, семян гороха в среднем на 4–5 ч в сравнении с контрольным без использования ферментов – 22 ч. При этом выход проростков увеличивается на 6% [14].

ВЫВОДЫ

На основе известных расчетных зависимостей проведена количественная оценка предельной температуры прорастания семян гороха сортов Темп, Софья, Спартак, Амиор и ячменя голозерного. В рамках двухстадийного подхода к процессу прорастания семян предложено в технологических процессах применять следующий температурный режим: на первом этапе – 37°C , на втором этапе – 30°C .

Таким образом, представленные материалы и расчетные данные подтверждают необходимость и целесообразность корректировки времени прорастания семян в соответствии с температурным режимом на разных этапах этого процесса, что позволит интенсифицировать процесс прорастания и увеличивает выход проростков при масштабировании.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Benincasa P., Falcinelli B., Lutts S., Stagnari F., Galieni A. Sprouted grains: a comprehensive review // *Nutrients*. 2019. Vol. 11, no. 2. P. 421–450. <https://doi.org/10.3390/nu11020421>.
- Вигмор Э. Проростки – пища жизни / пер. с англ. СПб.: Комплект, 1997. 206 с.
- Нилова Д. Лечебная сила живых проростков. М.: Крылов, 2010. 144 с.
- Мячикова Н.И., Сорокопудов В.Н., Биньковская О.В., Думачева Е.В. Пророщенные семена как источник пищевых и биологически активных веществ для организма человека // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. N 5. С. 103.
- Шаскольская Н.Д., Шаскольский В.В. Живое лекарство. Оригинальный метод оздоровления организма и профилактика различных заболеваний. М.: АСТ; Астрель, 2009. 158 с.
- Бережная О.В., Дубцов Г.Г., Войно Л.И. Проростки пшеницы – ингредиент для продуктов питания // *Пищевая промышленность*. 2015. N 5. С. 26–29.
- Иванова М.И., Кашлева А.И., Разин А.Ф. Проростки – функциональная органическая продукция (обзор) // *Вестник Марийского государственного университета. Серия: Сельскохозяйственные науки. Экономические науки*. 2016. Т. 2. N 3. С. 19–29.
- El-Adawy T.A., Rahma E.H., El-Bedawey A.A., El-Beltagy A.E. Nutritional potential and functional properties of germinated mung bean, pea and lentil seeds // *Plant Foods for Human Nutrition*. 2003. Vol. 58. P. 1–13. <https://doi.org/10.1023/B:QUAL.0000040339.48521.75>.
- Пашкевич А., Чайковский А. Микрозелень. Функциональный продукт XXI века // *Наука и инновации*. 2021. N 11. С. 58–63.
- Тимакова Р.Т., Макеева Т.И. Особенности технологии выращивания микрозелени пшеницы и ратисорпи пятнистой // *e-FORUM*. 2020. N 1. С. 79–89.
- Galieni A., Falcinelli B., Stagnari F., Datti A., Benincasa P. Sprouts and microgreens: trends, opportunities, and horizons for novel research //

Agronomy. 2020. Vol. 10, no. 9. P. 1424. <https://doi.org/10.3390/agronomy10091424>.

12. Орлова Ж.И. Все об овощах. М.: Агропромторг, 1986. 222 с.

13. Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. О механизме гидролиза крахмала гороха альфа-амилазой при прорастании семян и в технологических процессах // Южно-Сибирский научный вестник. 2022. N 4. С. 123–128. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.44.4.009>.

14. Урбанчик Е.Н., Сапунова Л.И., Галдова М.Н., Малашенко А.И., Тамкович И.О., Мороз И.В. [и др.]. Интенсификация процесса получения пророщенного зернового сырья с использованием ферментных препаратов комплексного действия // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия биологических наук. 2019. Т. 64. N 1. С. 82–91. <https://doi.org/10.29235/1029-8940-2019-64-1-82-91>.

15. Шаршунов В.А., Урбанчик Е.Н., Сапунова Л.И., Масальцева А.И., Галдова М.Н., Павлюк А.Н. Оптимизация режимов проращивания семян маша, нута и сои для получения высокобелковых концентратов // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия аграрных наук. 2021. Т. 59. N 4. С. 501–512. <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2021-59-4-501-512>.

16. Тарасов С.С., Веселов А.П. Влияние ультразвука на морфобиологические показатели прорастания семян гороха (*Pisum sativum* L.) // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. 2018. N 3. С. 3–11. <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2018-3-1>.

17. Švubová R., Kyzek S., Medvecká V., Slováková L., Gálová E., Zahoránová A. Novel insight at the effect of cold atmospheric pressure plasma on the activity of enzymes essential for the germination of pea (*Pisum sativum* L. cv. Prophet) seeds // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2020. Vol. 40. P. 1221–1240. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10089-9>.

18. Ribalta F.M., Pazos-Navarro M., Nelson K., Edwards K., Ross J.J., Bennett R.G., et al. Precocious floral initiation and identification of exact timing of embryo physiological maturity facilitate germination of immature seeds to truncate the lifecycle of pea // Plant Growth Regulation. 2017. Vol. 81. P. 345–353. <https://doi.org/10.1007/s10725-016-0211-x>.

19. Munawar I., Dil M., Zia-ul-Haq, Yasir J. Effect of pre-sowing magnetic field treatment to garden pea (*Pisum sativum* L.) seed on germination and seedling growth // Pakistan Journal of Botany. 2012. Vol. 44, no. 6. P. 1851–1856.

20. Кондратьев В.Д., Лоскутов С.И., Сорокумов П.Н., Костин А.А., Ситнов В.Ю., Рябухин Д.С. Определения усниновой кислоты в экстрактах ягеля (*Cladonia*

rangiferina) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ и ее влияние на прорастание семян гороха (*Pisum sativum* L.) // Все о мясе. 2020. N S5. С. 145–147. <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2020-S5-145-147>.

21. Чан М.К., Егоров М.А. Стимуляция прорастания семян гороха (*Vigna cylindrical Skeels*) с помощью индукторов биотической и абиотической природы // Естественные науки. 2010. Т. 31. N 2. С. 104–109.

22. Исaiчев В.А., Андреев Н.Н., Каспировский А.В. Влияние предпосевной обработки хелатными микроудобрениями и регуляторами роста на посевные качества семян гороха и яровой пшеницы // Нива Поволжья. 2013. Т. 26. N 1. С. 16–19.

23. Казакова А.С., Козяева С.Ю. Шкала микрофенологических фаз прорастания семян ярового ячменя // Сельскохозяйственная биология. 2009. Т. 44. N 3. С. 88–92.

24. Рогожин В.В., Рогожина Т.В. Физиолого-биохимические механизмы прорастания зерновок пшеницы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2011. Т. 82. N 8. С. 17–21.

25. Миневич И.Э., Нечипоренко А.П., Гончарова А.А., Ушаповский В.И. Исследование макронутриентов семян конопли в процессе кратковременного проращивания // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 4. С. 576–588. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-576-588>.

26. Бухаров А.Ф., Балеев Д.Н., Бухарова А.Р. Использование температурного коэффициента при изучении прорастания семян // Пермский аграрный вестник. 2016. Т. 14. N 2. С. 10–15.

27. Андреев Н.Р., Гольдштейн В.Г., Вассерман Л.А., Носовская Л.П., Адикаева Л.В. Исследование модификации крахмала при проращивании зерна гороха, нута и голозерного ячменя // Достижения науки и техники АПК. 2020. Т. 34. N 12. С. 90–94. <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2020-11215>.

28. Шаршунов В.А., Урбанчик Е.Н., Шалюта А.Е. Оптимизация режимов проращивания зерна гороха // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия аграрных наук. 2014. N 1. С. 101–106.

29. Чудинова Л.А., Суворов В.И. Влияние гипертермии на устойчивость проростков гороха к последующему засолению // Бюллетень Ботанического сада Саратовского государственного университета. 2006. N 5. С. 174–178.

30. Панкина И.А., Борисова Л.М. Исследование набухания и растворимости сухих веществ семян зернобобовых культур // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2016. Т. 28. N 2. С. 13–20. <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2016-9-2-13-20>.

REFERENCES

1. Benincasa P., Falcinelli B., Lutts S., Stagnari F., Galieni A. Sprouted grains: a comprehensive review. *Nutrients*. 2019;11(2):421–450. <https://doi.org/10.3390/nu11020421>.

2. Wigmore A. Sprouting Book. 1986. 128 p. (Russ.

ed.: Vigmor E. *Prorostki – pishcha zhizni*. Saint Petersburg: Komplekt; 1997. 206 p.).

3. Nilova D. *The healing power of living sprouts*. Moscow: Krylov; 2010. 144 p. (In Russian).

4. Myachikova N.I., Sorokopudov V.N., Binkovskaya O.V., Dumacheva E.V. Phenological rhythms of plants this. Rosaceae juss. naturally central Russian upland. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2012;(5):103. (In Russian).
5. Shaskol'skaya N.D., Shaskol'skii V.V. *Living medicine. The original method of healing the body and preventing various diseases*. Moscow: AST; Astrel'; 2009. 158 p. (In Russian).
6. Berezhnaya O.V., Dubtsov G.G., Voyno L.I. Wheat germ – an ingredient for food products. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2015;(5):26-29. (In Russian).
7. Ivanova M.I., Kashleva A.I., Razin A.F. Sprouts – functional organic products (review). *Vestnik Mariiskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Sel'skokhozyaistvennye nauki. Ekonomicheskie nauki = Vestnik of Mari State University. Chapter: Agriculture. Economics*. 2016;2(3):19-29. (In Russian).
8. El-Adawy T.A., Rahma E.H., El-Bedawey A.A., El-Beltagy A.E. Nutritional potential and functional properties of germinated mung bean, pea and lentil seeds. *Plant Foods for Human Nutrition*. 2003;58:1-13. <https://doi.org/10.1023/B:QUAL.0000040339.48521.75>.
9. Pashkevich A., Chaikovskiy A. Microgreens as a functional product of the 21st century. *Nauka i innovatsii*. 2021;(11):58-63. (In Russian).
10. Timakova R.T., Makeeva T.I. Features of the technology of cultivation of wheat micrograin and milk thistle spotted. *e-FORUM*. 2020;(1):79-89. (In Russian).
11. Galieni A., Falcinelli B., Stagnari F., Datti A., Benincasa P. Sprouts and microgreens: trends, opportunities, and horizons for novel research. *Agronomy*. 2020;10(9):1424. <https://doi.org/10.3390/agronomy10091424>.
12. Orlova Zh.I. *All about vegetables*. Moscow: Agropromtorg; 1986. 222 p. (In Russian).
13. Matveev Y.I., Averyanova E.V. On the mechanism of pea starch hydrolysis by alpha-amylase during germination and in technological processes. *Yuzhno-Sibirskii nauchnyi vestnik = South-Siberian Scientific Bulletin*. 2022;(4):123-128. (In Russian). <https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.44.4.009>.
14. Ourbantchik E.M., Sapunova L.I., Galdova M.M., Malashenko A.I., Tamkovich I.A., Maroz I.V., et al. Intensification of grain sprouting process using complex enzyme preparations. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya biologicheskikh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Biological series*. 2019;64(1):82-91. (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1029-8940-2019-64-1-82-91>.
15. Sharshunou V.A., Ourbantchik A.M., Sapunova L.I., Masaltsava A.I., Haldova M.M., Pauliuk A.N. Improving modes of germination of seeds of mung bean, chickpea and soybeans for obtaining high-protein concentrates. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya agrarnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*. 2021;59(4):501-512. (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2021-59-4-501-512>.
16. Tarasov S.S., Veselov A.P. Ultrasound effects on the morphophysiological indicators of pea seeds (*Pisum sativum* L.) germination. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Povolzhskii region. Estestvennye nauki = University Proceedings. Volga Region. Natural Sciences*. 2018;(3):3-11. (In Russian). <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2018-3-1>.
17. Švubová R., Kyzek S., Medvecká V., Slovák L., Gálová E., Zahoranová A. Novel insight at the effect of cold atmospheric pressure plasma on the activity of enzymes essential for the germination of pea (*Pisum sativum* L. cv. Prophet) seeds. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2020;40:1221-1240. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10089-9>.
18. Ribalta F.M., Pazos-Navarro M., Nelson K., Edwards K., Ross J.J., Bennett R.G., et al. Precocious floral initiation and identification of exact timing of embryo physiological maturity facilitate germination of immature seeds to truncate the lifecycle of pea. *Plant Growth Regulation*. 2017;81:345-353. <https://doi.org/10.1007/s10725-016-0211-x>.
19. Munawar I., Dil M., Zia-ul-Haq, Yasir J. Effect of pre-sowing magnetic field treatment to garden pea (*Pisum sativum* L.) seed on germination and seedling growth. *Pakistan Journal of Botany*. 2012;44(6):1851-1856.
20. Kondratyev V.D., Loskutov S.I., Sorokoumov P.N., Kostin A.A., Sitnov V.Y., Ryabukhin D.S. Optimization of determination of usnic acid in lichen extracts (*Cladonia rangiferina*) by reversed-phase HPLC and its influence on germination of pea seeds (*Pisum sativum* L.). *Vsyo o Myase*. 2020;(S5):145-147. (In Russian). <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2020-5S-145-147>.
21. Chan M.K., Egorov M.A. Stimulation of the germination of pea seeds (*Vigna cylindrical Skeels*) using inductors of biotic and abiotic nature. *Estestvennye nauki = Natural Sciences*. 2010;31(2):104-109. (In Russian).
22. Isaichev V.A., Andreev N.N., Kaspirovskii A.V. Influence of presowing treatment with chelated micro-fertilizers and growth regulators on the sowing qualities of pea and spring wheat seeds. *Niva Povolzh'ya*. 2013;26(1):16-19. (In Russian).
23. Kazakova A.S., Kozyaeva S.Yu. Scale of micro-phenological phases of germination of summer barley seeds. *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya = Agricultural Biology*. 2009;44(3):88-92. (In Russian).
24. Rogozhin V.V., Rogozhina T.V. Physiological and biochemical mechanisms of germination of wheat grains. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of Altai State Agricultural University*. 2011;82(8):17-21. (In Russian).
25. Minevich I.E., Nechiporenko A.P., Goncharova A.A., Uschapovsky V.I. Study of macronutrients in hemp seeds during short-term germination. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):576-588. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-576-588>.
26. Bukharov A.F., Baleev D.N., Bukharova A.R. Use of temperature coefficient in the study of seed germination. *Permskii agrarnyi vestnik = Perm Agrarian Journal*. 2016;14(2):10-15. (In Russian).
27. Andreev N.R., Goldshtein V.G., Wasserman L.A., Nosovskaya L.P., Adikaeva L.V. Study of starch modification during germination of pea, chickpea, and huskless barley grain. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK =*

Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex. 2020;34(12):90-94. (In Russian). <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2020-11215>.

28. Sharshunov V.A., Urbanchyk E.N., Shaluta A.E. Optimization of modes of pea germination. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya agrarnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*. 2014;(1):101-106. (In Russian).

29. Chudinova L.A., Suvorov V.I. The effect of hyperthermia on the resistance of pea seedlings to

subsequent salinity. *Byulleten' Botanicheskogo sada Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Botanic Garden of Saratov State University*. 2006;(5):174-178. (In Russian).

30. Pankina I.A., Borisov L.M. Grain legumes' swelling and solubility of their dry solids. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya "Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv" = Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and Food Production Equipment"*. 2016;28(2):13-20. (In Russian). <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2016-9-2-13-20>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеев Юрий Игнатьевич,

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эммануэля РАН,
117997, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
Российская Федерация,
yu.matveev@mail.ru

Аверьянова Елена Витальевна,

к.х.н., доцент,
Бийский технологический институт (филиал)
Алтайского государственного технического
университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. им. Героя Советского Союза
Трофимова, 27, Российская Федерация,
averianova.ev@bti.secna.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.11.2022.
Одобрена после рецензирования 27.03.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yuri I. Matveev,

Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Senior Scientist,
N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS,
4, Kosygin St., Moscow, 117997,
Russian Federation,
yu.matveev@mail.ru

Elena V. Averyanova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State
Technical University,
27, Hero of the Soviet Union Trofimov St., Biysk,
659305, Russian Federation,
averianova.ev@bti.secna.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.11.2022.
Approved after reviewing 27.03.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 542.06:633.854.78:64.066.462

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-220-227>

EDN: LDTIEC



Неорганические компоненты стеблей подсолнечника

А.В. Ковехова^{*,**✉}, О.Д. Арефьева^{*,**}, Л.А. Земнухова^{*}, Д.А. Самохина^{**}

^{*}Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

^{**}Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Российская Федерация

Аннотация. В работе представлены результаты изучения неорганических компонентов стеблей подсолнечника. Были исследованы экстракты, полученные при различных значениях pH среды, и образцы золы до и после обработки стеблей водой, кислотой и щелочью. Установлено, что природа экстрагента оказывает незначительное влияние на выход экстрактивных веществ из измельченных стеблей. По данным атомно-абсорбционного анализа, основными ионами в экстрактах, полученных в разных средах, являются ионы калия, кальция, магния и натрия. Массовая доля золы после обработки стеблей растворами при разных значениях pH изменяется от 0,5 до 5,2%. Наименьшим выходом золы характеризуется образец стеблей после экстракции кислотой. По данным энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, во всех образцах золы содержатся преимущественно соединения K, Ca, Mg и P. Также в работе были исследованы зольные компоненты сердцевин и внешней части стебля в сравнении с исходным образцом. Зольность сердцевин стебля (9,3%) выше, чем внешней оболочки (7,4%). Результаты ИК-спектроскопии показали, что характер расщепления полос в ИК-спектрах образцов золы практически не зависит от части стебля и предварительной обработки сырья при разных значениях pH. В ИК-спектрах золы стебля наблюдаются полосы поглощения, характерные для карбонатов и силикатов. По данным рентгенофазового анализа, изученные образцы золы находятся в кристаллическом состоянии.

Ключевые слова: стебли подсолнечника, стебли топинамбура, зола, экстрактивные вещества, неорганические компоненты

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 5).

Для цитирования: Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Самохина Д.А. Неорганические компоненты стеблей подсолнечника // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 220–227. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-220-227>. EDN: LDTIEC.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Inorganic compounds of sunflower stems

Anna V. Kovekhova^{*,**✉}, Olga D. Arefieva^{*,**}, Liudmila A. Zemnukhova^{*},
Daria A. Samokhina^{**}

^{*}Institute of Chemistry Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russian Federation

^{**}Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

Abstract. This paper presents the results of studying the inorganic components of sunflower stems. The test objects are the extracts obtained at different pH values of the medium and ash samples before and after treatment of stems with water, acid, and alkali. The results show that the nature of the extractant has a negligible effect on the yield of extractive substances from the crushed stems. According to atomic absorption analysis, the main ions in extracts obtained in different media are potassium, calcium, magnesium, and sodium ions. The mass fraction of ash after treatment of stems with solutions at different pH values varies from 0.5 to 5.2%. The lowest ash yield is characterized by a sample of stems after acid extraction. According to energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, all ash samples contain mainly K, Ca, Mg, and P compounds. The ash components of the core and outer part of the stem were also studied in comparison with the original sample. The ash content of the stem core (9.3%) is higher than that of the outer shell (7.4%). The IR spectroscopy shows that the nature of band splitting in the IR spectra of the ash samples practically does not depend on the stem part and the pretreatment of raw materials at different pH values. Absorption bands characteristic of carbonates and silicates are observed in the IR spectra of the stem ash. According to X-ray diffraction analysis, the studied ash samples are in a crystalline state.

Keywords: sunflower stems, Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*) stems, ash, extractive substances, inorganic components

Funding. The study was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project no. FWFN(0205)-2022-0002, topic 2, section 5).

For citation: Kovekhova A.V., Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Samokhina D.A. Inorganic compounds of sunflower stems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):220-227. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-220-227>. EDN: LDTIEC.

ВВЕДЕНИЕ

Подсолнечник относится к семейству Астровых к роду подсолнечник. Этот род включает несколько десятков видов, из которых наиболее известны два представителя культурных растений: *Helianthus annuus* L. – подсолнечник культурный (однолетний сборный вид) и *Helianthus tuberosus* – топинамбур, или земляная груша (многолетний вид). Подсолнечник – наиболее важная масличная культура из возделываемых в России. На его долю приходится до 90% вырабатываемых растительных масел. Это растение с прямостоячим, грубым, покрытым жесткими волосками стеблем высотой от 0,6 до 2,5 м и мощной стержневой корневой системой, проникающей в почву на глубину до 2–3 м. Внутри стебля находится мягкая, упругая сердцевина [1].

Основная биомасса подсолнечника после уборки остается в поле и практически не используется. После зимовки влажность стеблей уменьшается до 20–25%, такие стебли имеют низшую теплотворную способность 3270 ккал/кг и зольность 6–8% [2]. При гранулировании этой биомассы выходит продукт, сжигая который можно получать энергию, что актуально в безлесных районах. Однако использование отходов подсолнечника в качестве топлива не лишено недостатков: в процессе сжигания образуются такие химические соединения, как хлориды натрия и калия, что вызывает коррозию стальных элементов энергетического оборудования. Низкая температура плавления золы (800–900 °C) может привести к шлакованию элементов энергетического оборудования [3].

Органическая составляющая стеблей подсолнечника представлена в основном веществами углеводной природы [4, 5]. Важная составляющая подсолнечника – пектин, перспективными источниками для промышленного производства которого являются стебли и корзинки. Известно, что они отнесены к третьей группе пектиносодержащего сырья и содержат в стеблях 20,0–35,7% и корзинках до 24,0% пектиновых веществ на сухую массу [6].

Стебли подсолнечника после уборки урожая могут успешно перерабатываться для производства различных видов картонно-бумажной продукции, а также служат сырьем для получения клетчатки [7]. Кроме того, подсолнечник – хорошая силосная культура в чистом виде и в смеси с другими растениями. Для лучшей усвояемости таких кормов животными необходим более тонкий помол [8]. Была показана возможность использования стеблей как источника возобновляемых сбраживаемых сахаров с последующим получением биотоплива [9, 10], а также в качестве сырья в производстве биокомпозитов [11] и древесностружечных плит. Ацелирование стеблей значительно улучшает некоторые технические показатели этих ком-

позитов [12]. Сердцевина стебля находит применение в конструкциях солнечных испарителей благодаря своим природным свойствам [13–15].

Стебли подсолнечника являются дешевым и доступным сырьем для производства углеродных адсорбентов. Они имеют те же физико-химические свойства, что и активированный уголь, который наиболее распространен как углеродный сорбент для очистки загрязненных вод. Для увеличения пористой структуры получаемого сорбционного материала из измельченных стеблей подсолнечника удаляют компоненты, растворимые в щелочи. Обработка измельченных стеблей подсолнечника водным раствором щелочи сопровождается переходом в раствор смол, жиров, полифенольных кислот, лигногуминовых веществ, низкомолекулярного лигнина и полисахаридов [16]. Было показано, что сорбенты, полученные из стеблей подсолнечника, эффективны для очистки сточных вод от красителей (метиленового голубого, основного красного, прямого синего и конго красного) [17], ионов металлов (свинца, кадмия, хрома, меди, никеля, марганца, цинка, железа) [18–20] и полиароматических углеводородов [21].

Более подробное изучение химического состава растительного сырья способствует реализации новых способов переработки и использования отходов сельского хозяйства с получением полезных человеку продуктов. В настоящей работе был исследован состав неорганических компонентов в золе и экстрактах стеблей подсолнечника и дана сравнительная характеристика с близким родственником – топинамбуром, изученным нами ранее [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали стебли подсолнечника (СП) (*Helianthus annuus*), отобранные в Хасанском районе Приморского края. Стебли высушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали до размера частиц 1–5 мм. В работе был исследован неорганический состав экстрактов, полученных из СП при разных значениях pH, состав зольных остатков стеблей после экстракций и зола исходного образца. В качестве объекта сравнения использовали стебли другого представителя рода подсолнечник – *Helianthus tuberosus* – топинамбура (СТ), отобранные в Яковлевском районе Приморского края.

Экстракция образцов стебля при разных значениях pH. Навеску измельченных стеблей (исходного образца) подсолнечника помещали в термостойкий стакан, добавляли дистиллированную воду, раствор соляной кислоты (0,1 моль/л) или гидроксида натрия (0,1 моль/л) в соотношении Т:Ж=1:15. Гидролиз проводили при нагревании до 90 °C с контролером температуры EKT Hei-Con (Heidolph, Германия) в течение

1 ч при перемешивании. Твердый остаток отфильтровывали через фильтровальную бумагу «синяя лента», промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали.

Окислительный обжиг образцов стебля. Окислительному обжигу подвергались следующие образцы: исходный (состоит из сердцевин и внешней части), сердцевина, внешняя часть, остатки исходного стебля после водного, кислотного и щелочного гидролиз.

Окислительный обжиг проводили в течение 3 ч в муфельной печи при температуре 600 °С. Перед обжигом образцы карбонизировали в фарфоровой чашке на плите при температуре 300–400 °С.

Методы исследования образцов. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 см⁻¹ по стандартным методикам с предварительным прессованием таблеток образца с KBr.

Содержание ионов металлов в экстрактах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA-6601F (Shimadzu, Япония) в режиме пламенного атомно-абсорбционного анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили по методу Брегг-Брентано в Cu K_α-излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия). Идентификация фаз в экспериментальных рентгенограммах проведена с использованием программы EVA банка порошковых данных PDF.

Элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭД РФС) на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование экстрактивных веществ стеблей подсолнечника. Содержание растворимых веществ в стеблях подсолнечника практически не зависит от вида экстрагента и составляет 19–25% (табл. 1). Выход экстрактивных веществ из СТ в 1,6–1,8 раз выше и зависит от природы растворителя [22], что может быть связано с большим содержанием легкогидролизуемых органических веществ.

Таблица 1. Содержание растворимых веществ в стеблях подсолнечника и топинамбура после экстракции при разных значениях pH

Table 1. Content of soluble substances in sunflower and jerusalem artichoke stems after extraction at different pH values

Экстрагент	Выход экстрактивных веществ, %	Цвет фильтрата
Стебли подсолнечника		
H ₂ O	19,0	Светло-коричневый
HCl, 0,1 моль/л	24,0	Светло-желтый
NaOH, 0,1 моль/л	25,0	Темно-коричневый
Стебли топинамбура [22]		
H ₂ O	31,0	Светло-коричневый
HCl, 0,1 моль/л	42,4	Светло-желтый
NaOH, 0,1 моль/л	45,1	Темно-коричневый

Цвет фильтрата зависит от степени делигнификации СП и меняется от светло-желтого (кислотный гидролиз) до темно-коричневого (щелочной гидролиз).

В водных, кислотных и щелочных экстрактах СП было определено содержание ионов металлов (табл. 2). Наибольшее количество ионов металлов экстрагируется соляной кислотой как из СП, так и из СТ. Основными ионами, присутствующими в исследуемых экстрактах, являются ионы калия, которых в стеблях подсолнечника в ~2,5 раза больше. Следует отметить, что экстракты СТ отличаются большим количеством ионов кальция, а СП – магния.

Таблица 2. Содержание ионов металлов в экстрактах из стеблей подсолнечника и топинамбура

Table 2. Content of metal ions in extracts from sunflower and jerusalem artichoke stems

Экстрагент	Содержание ионов, мкг/л				
	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Fe ³⁺
Стебли подсолнечника					
H ₂ O	2500,0	46,9	154,0	26,6	0,24
HCl, 0,1 моль/л	2566,0	315,0	381,0	63,0	2,5
NaOH, 0,1 моль/л	2102,0	23,0	128,0	–*	0,2
Стебли топинамбура [22]					
H ₂ O	900,0	83,0	19,6	3,9	0,2
HCl, 0,1 моль/л	921,0	377,0	46,7	29,4	12,1
NaOH, 0,1 моль/л	840,0	67,3	21,0	–	0,6

Примечание. * – значение не определено из-за высокого содержания ионов натрия в экстракте, что обусловлено составом экстрагента.

Исследование зольных компонентов стеблей подсолнечника. Результаты исследования содержания зольных компонентов в разных частях СП представлены в табл. 3. Наибольшими значениями зольности характеризуются исходный образец и сердцевина стеблей подсолнечника: их зольность превышает зольность внешней части. Содержание зольных компонентов во всех частях СП выше, чем в образцах СТ [22], что связано с большим содержанием калия и магния. Зола сердцевин стеблей обоих растений окрашена в белый цвет, в отличие от золы исходных образцов и внешней части, которые окрашены в светло-серый цвет.

Таблица 3. Содержание зольных компонентов в разных частях стеблей подсолнечника и топинамбура

Table 3. Content of ash components in different parts of sunflower and jerusalem artichoke stems

Образец	Зольность, %	Цвет золы
Стебли подсолнечника		
Исходный	9,0	Серый
Сердцевина	9,3	Белый
Внешняя часть	7,4	Серый
Стебли топинамбура [22]		
Исходный	4,3	Серый
Сердцевина	7,0	Белый
Внешняя часть	3,8	Серый

Содержание зольных компонентов в стеблях подсолнечника после экстракции водой, кислотой и щелочью изменяется от 0,5 до 5,2% (табл. 4). Остаток СП после экстракции кислотой имеет наименьшую зольность, в гидролизате которого наблюдается наибольшее содержание ионов металлов.

Зольность образцов СТ, подвергавшихся водному гидролизу, примерно в 3 раза меньше, чем зольность образца СП, полученного в тех же условиях. Высокая зольность образцов после щелочной экстракции также обусловлена используемым экстрагентом.

Таблица 4. Содержание зольных компонентов в стеблях подсолнечника после экстракции при разных значениях pH

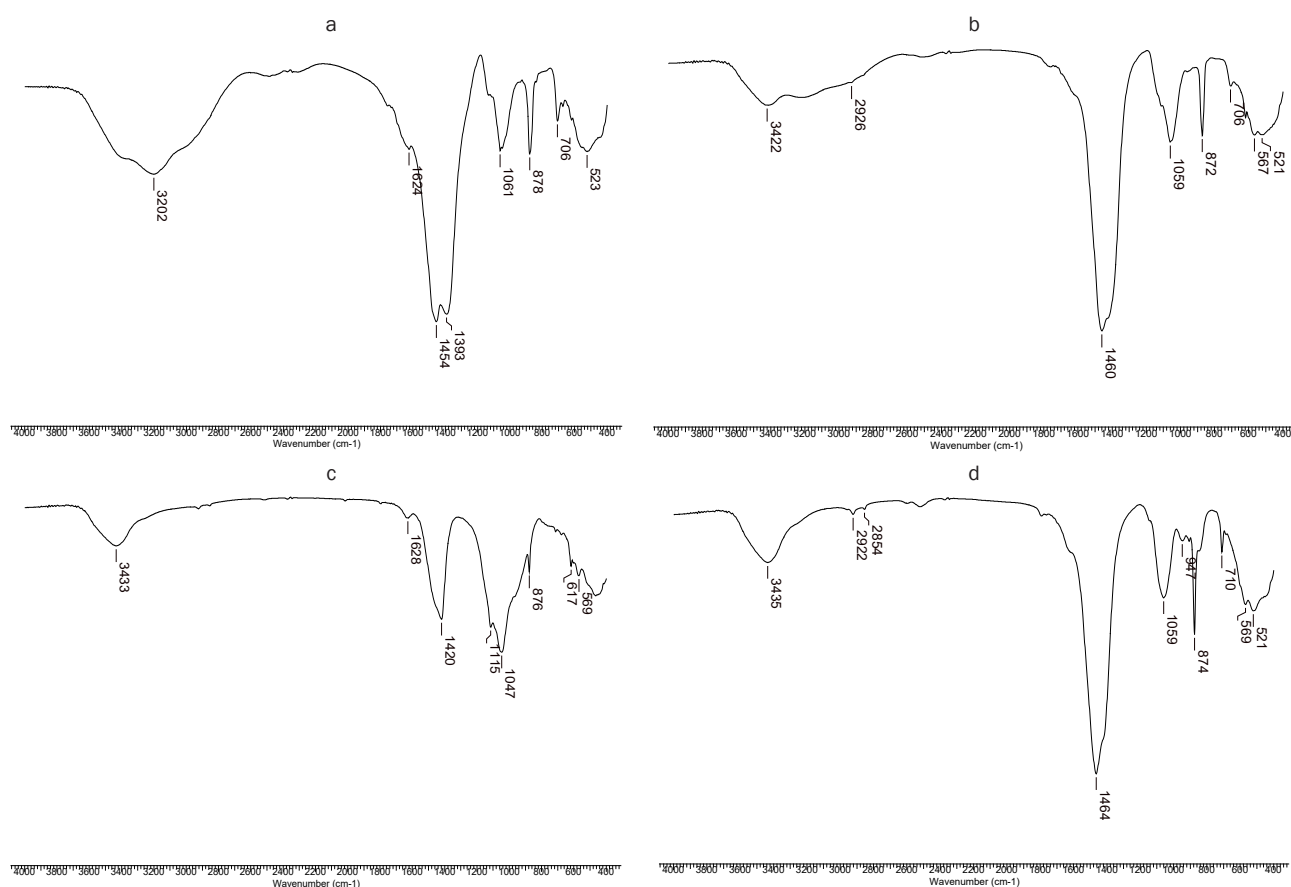
Table 4. Content of ash components in sunflower stems after extraction at different pH values

Экстрагент	Зольность, %	Цвет золы
Стебли подсолнечника		
H ₂ O	5,2	Светло-серый
HCl, 0,1 моль/л	0,5	Светло-бежевый
NaOH, 0,1 моль/л	3,1	Светло-серый
Стебли топинамбура [22]		
H ₂ O	1,8	Светло-серый
HCl, 0,1 моль/л	0,4	Светло-бежевый
NaOH, 0,1 моль/л	2,3	Светло-серый

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, основными элементами в золе являются калий, кальций, магний (табл. 5). Содержание кальция выше в сердцевине, а кремния и фосфора – во внешней части стебля. Количество калия, магния и натрия практически одинаково. Аналогичное распределение элементов наблюдается и в топинамбуре [22].

Предварительная обработка СП водой, соляной кислотой и щелочью влияет на состав золы. Содержание калия в образцах золы снижается после предварительной обработки стеблей водой, кислотой и щелочью. Концентрация кремния увеличивается после кислотного гидролиза. Элементный состав образцов золы связан с разной растворимостью соединений, входящих в ее состав, при различных значениях pH.

На рисунке представлены ИК-спектры поглощения образцов золы стеблей подсолнечника: исходного (сходен со спектрами поглощения образцов золы сердцевины и внешней части стебля), после обработки стеблей водой, кислотой и щелочью, в которых наблюдаются полосы поглощения карбонатных групп (1420–1464 и 870–878 см⁻¹). Также в ИК-спектрах образцов золы присутствует полоса поглощения связей силикатов Si–O–Me (1047–1061 см⁻¹). Полосы поглощения в области 3400 и 1628–1653 см⁻¹ отвечают валентным и деформационным колебаниям адсорбированной воды и связанных ОН-групп. В спектре



ИК-спектры образцов золы из стеблей подсолнечника: а – исходный образец; б – водный гидролиз;

с – кислотный гидролиз; d – щелочной гидролиз

FTIR spectra of sunflower stems ash: a – initial sample; b – water hydrolysis; c – acid hydrolysis;

d – alkaline hydrolysis

Таблица 5. Содержание химических элементов в золе стеблей подсолнечника

Table 5. Content of chemical elements in sunflower stems ash

Образец	Содержание, %					
	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SiO ₂
Зола стеблей (исходный)	56,3	16,2	17,3	3,6	1,8	1,9
Зола стеблей (сердцевина)	53,8	24,4	17,3	1,6	1,3	0,4
Зола стеблей (внешняя часть)	52,6	12,7	12,4	3,3	1,9	2,2
Зола стеблей после водного гидролиза	46,3	27,2	17,7	4,5	1,4	1,7
Зола стеблей после кислотного гидролиза (0,1 моль/л HCl)	17,2	35,6	8,0	9,2	2,8	18,4
Зола стеблей после щелочного гидролиза (0,1 моль/л NaOH)	15,1	26,9	21,8	5,6	23,9*	3,4

Примечание. * – высокое содержание натрия в золе обусловлено предварительной обработкой.

Таблица 6. Соединения, входящие в состав стеблей подсолнечника и топинамбура, по данным РФА

Table 6. Compounds included in sunflower and jerusalem artichoke stems according to the X-ray phase analysis data

Образец золы стеблей	Идентифицированные соединения	
	Стебли подсолнечника	Стебли топинамбура
Исходный	K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , CaMg(CO ₃) ₂ , MgO, KCl, MgCl ₂	KCl, Ca ₂ SiO ₄
Сердцевина	K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , CaMg(CO ₃) ₂ , MgO, KCl, MgCl ₂	CaCO ₃ , Ca ₂ SiO ₄ , KCl
Внешняя оболочка	K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , CaMg(CO ₃) ₂ , MgO, KCl, MgCl ₂	KCl, Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ CO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂
Водный гидролиз	K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , CaMg(CO ₃) ₂ , MgO, KCl, MgCl ₂	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂ , Ca ₂ SiO ₄ /2CaO·SiO ₂
Кислотный гидролиз	K ₂ (CO ₃), CaCO ₃ , CaSO ₄ , SiO ₂ , CaO, MgO,	CaSiO ₃ , KCl, K ₄ CaSi ₃ O ₉
Щелочной гидролиз	MgCl ₂ , MgO, CaCO ₃ , Na ₄ P ₂ O ₇	CaCO ₃ , KCl, K ₄ CaSi ₃ O ₉

образца после кислотной обработки стеблей (рисунк, с) наблюдается перегиб при 1117 см⁻¹, соответствующий асимметричным валентным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si [23].

Согласно данным РФА, все образцы золы, полученные из СП, находятся в кристаллическом состоянии, в отличие от СТ [22]. Основными соединениями, входящими в состав золы СП, являются карбонаты, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Неорганические компоненты СТ представлены также карбонатами и силикатами различного состава (табл. 6) [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован состав неорганических компонентов стеблей подсолнечника. Установлено, что природа экстрагента оказывает незначительное влияние на выход экстрактивных веществ. Содержание водо-

растворимых веществ в стеблях при различных значениях pH составляет 19–25%. Основными ионами в экстрактах, полученных из стеблей в разных средах, являются ионы калия. Наибольшее количество металлов экстрагируется соляной кислотой. Показано, что содержание минеральных веществ в сердцевине больше, чем во внешней части. Согласно данным ИК-спектроскопии и РФА, в состав золы в основном входят карбонаты.

Сравнительная характеристика состава неорганических компонентов стеблей подсолнечника и топинамбура показала, что он близок между собой и представлен соединениями калия, кальция и магния. Вместе с тем следует отметить, что соединения калия в большей степени накапливаются в стеблях подсолнечника, что позволяет использовать их в качестве калийного удобрения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев Д.С. Подсолнечник. М.: Агропромиздат, 1990. 173 с.
2. Забарный Г.Н., Ключ С.В., Довженко Д.С. Использование растительных отходов для производства энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2011. N 8. С. 100–106.
3. Зубко В.Н., Соколик С.П. Анализ технологий и технических средств для использования отходов производства подсолнечника в качестве биотоплива // Инженерия природопользования. 2017. N 1. С. 6–10.
4. Brazil O.A., Vilanova-Neta J.L., Silva N.O., Vie-

ira I.M.M., Lima Á.S., Ruzene D.S., et al. Integral use of lignocellulosic residues from different sunflower accessions: analysis of the production potential for biofuels // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 221. P. 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.274>.

5. Xu M., Qi M., Goff H.D., Cui S.W. Polysaccharides from sunflower stalk pith: chemical, structural and functional characterization // Food Hydrocolloids. 2020. Vol. 100. P. 105082. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.053>.

6. Типсина Н.Н., Комарова О.Ю., Струпан Е.А. Тех-

нологические особенности пектиносодержащего сырья // Вестник КРАСГАУ. 2008. N 1. С. 253–259.

7. Caparros S., Ariza J., Lopez F., Nacimient J.A., Garrote G., Jiménez L. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99, no. 5. P. 1368–1372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.045>.

8. Astanakov K.D., Karshiev F.U., Tursunov S.C., Gapparov S.H. The use of sunflower stalks as animal feed // *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*. 2019. Vol. 6, no. 12. P. 11992–11994.

9. Nargotra P., Sharma V., Gupta M., Kour S., Bajaj B.K. Application of ionic liquid and alkali pretreatment for enhancing saccharification of sunflower stalk biomass for potential biofuel-ethanol production // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 267. P. 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.070>.

10. Manmai N., Unpaprom Y., Ramaraj R. Bioethanol production from sunflower stalk: application of chemical and biological pretreatments by response surface methodology (RSM) // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. N 11. P. 1759–1773. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00602-7>.

11. Brouard Y., Belayachi N., Hoxha D., Ranganathan N., Méo S. Mechanical and hygrothermal behavior of clay – Sunflower (*Helianthus annuus*) and rape straw (*Brassica napus*) plaster bio-composites for building insulation // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 161. P. 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.140>.

12. Papadopoulos A.N., Kyzas G.Z., Mitropoulos A.C. Lignocellulosic composites from acetylated sunflower stalks // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9, no. 4. P. 646. <https://doi.org/10.3390/app9040646>.

13. Liu F., Xia L., Zhang L., Guo F., Zhang X., Yu Y., et al. Sunflower-stalk-based solar-driven evaporator with a confined 2D water channel and an enclosed thermal-insulating cellular structure for stable and efficient steam generation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Vol. 13, no. 46. P. 55299–55306. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20747>.

14. Su X., Hao D., Sun M., Wei T., Xu D., Ai X., et al. Nature sunflower stalk pith with zwitterionic hydrogel coating for highly efficient and sustainable solar evaporation // *Advanced Functional Materials*. 2022. Vol. 32, no. 6. P. 2108135. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108135>.

15. Khajevand M., Azizian S., Jaleh B. A bio-based 3D evaporator nanocomposite for highly efficient solar desalination // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 284. P. 120278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120278>.

16. Свергузова С.В., Локтинова Е.В. Влияние щелочной обработки на сорбционные свойства биомассы подсолнечника // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. (г. Алушта – Белгород, 01–05 июня 2020 г.). Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. С. 169–172.

17. Sun G., Xu X. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997. Vol. 36, no. 3. P. 808–812. <https://doi.org/10.1021/ie9603833>.

18. Jalali M., Aboulghazi F. Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013. Vol. 15. P. 548–555. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0096-3>.

19. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162, no. 1. P. 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.048>.

20. Feizi M., Jalali M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. Vol. 54. P. 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.027>.

21. Khosrowshahi E.M., Razmi H. Application of sunflower stalk-carbon nitride nanosheets as a green sorbent in the solid // *Journal of Separation Science*. 2018. Vol. 41, no. 9. P. 2020–2028. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701248>.

22. Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Диденко Н.А., Земнухова Л.А. Состав неорганических компонентов стеблей топинамбура // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 299–309. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-299-309>.

23. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Московского университета, 1977. 174 с.

REFERENCES

1. Vasil'ev D.S. *Sunflower*. Moscow: Agropromizdat, 1990. 173 p. (In Russian).

2. Zabarnyi G.N., Klyus S.V., Dovzhenko D.S. Utilizing plant residues for energy generation. *Alternativnaya energetika i ekologiya = International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2011;(8):100-106. (In Russian).

3. Zubko V.M., Sokolik S.P. Analysis of technologies and equipment for use of sunflower waste as biofuel. *Inzheneriya prirodopol'zovaniya = Engineering of Nature Management*. 2017;(1):6-10. (In Russian).

4. Brazil O.A., Vilanova-Neta J.L., Silva N.O., Vieira I.M.M., Lima Á.S., Ruzene D.S., et al. Integral use of lignocellulosic residues from different sunflower accessions: analysis of the production potential for biofuels. *Journal of Cleaner Production*. 2019;221:430-438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.274>.

5. Xu M., Qi M., Goff H.D., Cui S.W. Polysaccharides from sunflower stalk pith: chemical, structural and functional characterization. *Food Hydrocolloids*. 2020;100:105082. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.053>.

6. Tipsina N.N., Komarova O.Yu., Strupan E.A. Technological features of pectin-containing raw materials.

Vestnik KRASGAU = Bulletin of KSAU. 2008;(1):253-259. (In Russian).

7. Caparros S., Ariza J., Lopez F., Nacimiento J.A., Garrote G., Jiménez L. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresource Technology*. 2008;99(5):1368-1372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.045>.

8. Astanakulov K.D., Karshiev F.U., Tursunov S.C., Gapparov S.H. The use of sunflower stalks as animal feed. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*. 2019;6(12):11992-11994.

9. Nargotra P., Sharma V., Gupta M., Kour S., Bajaj B.K. Application of ionic liquid and alkali pretreatment for enhancing saccharification of sunflower stalk biomass for potential biofuel-ethanol production. *Bioresource Technology*. 2018;267:560-568. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.070>.

10. Manmai N., Unpaprom Y., Ramaraj R. Bioethanol production from sunflower stalk: application of chemical and biological pretreatments by response surface methodology (RSM). *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021;(11):1759-1773. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00602-7>.

11. Brouard Y., Belayachi N., Hoxha D., Ranganathan N., Méo S. Mechanical and hygrothermal behavior of clay – Sunflower (*Helianthus annuus*) and rape straw (*Brassica napus*) plaster bio-composites for building insulation. *Construction and Building Materials*. 2018;161:196-207. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.140>.

12. Papadopoulos A.N., Kyzas G.Z., Mitropoulos A.C. Lignocellulosic composites from acetylated sunflower stalks. *Applied Sciences*. 2019;9(4):646. <https://doi.org/10.3390/app9040646>.

13. Liu F., Xia L., Zhang L., Guo F., Zhang X., Yu Y., et al. Sunflower-stalk-based solar-driven evaporator with a confined 2D water channel and an enclosed thermal-insulating cellular structure for stable and efficient steam generation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(46):55299-55306. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20747>.

14. Su X., Hao D., Sun M., Wei T., Xu D., Ai X., et al. Nature sunflower stalk pith with zwitterionic hydrogel coating for highly efficient and sustainable solar evaporation. *Advanced Functional Materials*. 2022;32(6):2108135. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108135>.

15. Khajevand M., Azizian S., Jaleh B. A bio-based 3D evaporator nanocomposite for highly efficient solar desalination. *Separation and Purification Tech-*

nology. 2022;284:120278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120278>.

16. Sverguzova S.V., Loktinova E.V. Effect of alkaline treatment on the sorption properties of sunflower biomass. In: *Ratsional'noe ispol'zovanie prirodnnykh resursov i pererabotka tekhnogenogo syr'ya: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, khimiya i biotekhnologii: materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii = Rational use of natural resources and processing of technogenic raw materials: fundamental problems of science, materials science, chemistry and biotechnology: materials of the International Scientific and Technical Conference*. 01–05 June 2020, Alushta – Belgorod. Belgorod: Belgorodskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet im. V.G. Shukhova; 2020, p. 169-172. (In Russian).

17. Sun G., Xu X. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(3):808-812. <https://doi.org/10.1021/ie9603833>.

18. Jalali M., Aboulghazi F. Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013;15:548-555. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0096-3>.

19. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):365-372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.048>.

20. Feizi M., Jalali M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;54:125-136. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.027>.

21. Khosrowshahi E.M., Razmi H. Application of sunflower stalk-carbon nitride nanosheets as a green sorbent in the solid. *Journal of Separation Science*. 2018;41(9):2020-2028. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701248>.

22. Kovekhova A.V., Arefieva O.D., Didenko N.A., Zemnukhova L.A. Composition of inorganic components in *Helianthus tuberosus* stems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):299-309. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-299-309>.

23. Plyusnina I.I. *Infrared spectra of minerals*. Moscow: Izd-vo Moskovskogo universiteta; 1977. 174 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковехова Анна Васильевна,
к.х.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия
Владивостока, 159, Российская Федерация,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna V. Kovekhova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690922,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, Stoletiya Vladivostoka Ave., Vladivostok, 690022,
Russian Federation,

✉kovekhova.av@dvfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7179-2736>

Арефьева Ольга Дмитриевна,
д.х.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия
Владивостока, 159, Российская Федерация,
arefeva.od@dvfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8001-4370>

Земнухова Людмила Алексеевна,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
лаборатории химии редких металлов,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия
Владивостока, 159, Российская Федерация,
zemnukhova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0003-5301-9119>

Самохина Дарья Александровна,
магистрант,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
Российская Федерация,
samokhina.da@students.dvfu.ru
<https://orcid.org/0009-0005-3950-4892>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 13.12.2022.
Одобрена после рецензирования 27.01.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

✉kovekhova.av@dvfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7179-2736>

Olga D. Arefieva,
Cand. Sci. (Pedagogy), Associate Professor,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690922,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, Stoletiya Vladivostoka Ave., Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
arefeva.od@dvfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8001-4370>

Liudmila A. Zemnukhova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chief Researcher,
Laboratory of Chemistry of Rare Metals,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, Stoletiya Vladivostoka Ave., Vladivostok, 690022,
Russian Federation,
zemnukhova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0003-5301-9119>

Daria A. Samokhina,
Master Student,
Far Eastern Federal University,
10, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690922,
Russian Federation,
samokhina.da@students.dvfu.ru
<https://orcid.org/0009-0005-3950-4892>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 13.12.2022.
Approved after reviewing 27.01.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Original article

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-228-234>

EDN: KEQTJT



Changes in essential oil composition of *Thymus vulgaris* under different storage conditions and its antimicrobial activity

Le V. Trong*, Bui B. Thinh**✉

*Hong Duc University, Thanh Hoa, Vietnam

**Cracow University of Technology, Cracow, Poland

Abstract. Thyme (*Thymus vulgaris* L.) has been used for centuries in traditional medicine due to its various health benefits, and it is widely used today in aromatherapy, cosmetics, and even as a culinary herb. This study aimed to investigate how the chemical compositions and antimicrobial activity of essential oils extracted from the aerial parts of *T. vulgaris* were affected by storage at different temperatures. The essential oils were obtained by hydrodistillation of air-dried samples and analyzed using gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The study observed changes in the essential oil's composition when stored in a refrigerator (4 °C) and at room temperature (25 °C) for three months. The results revealed that the proportions of compounds with lower boiling temperatures such as β -myrcene (2.29–0.20%) and α -pinene (2.74–0.24%) along with γ -terpinene (7.84–4.81%) and *p*-cymene (10.93–5.61%) as thymol and carvacrol precursors, were significantly decreased when stored at room temperature. However, the amounts of thymol and carvacrol increased by 51.64 and 21.81%, respectively, after three months storage period, indicating a rise in the oil quality index. Storing the essential oil in a refrigerator resulted in minimal changes to the essential oil composition and maintained its primary quality. In addition, the antimicrobial activity of the essential oils was tested using the broth microdilution method and demonstrated that the essential oils from both storage methods retained their antimicrobial activity compared to freshly extracted ones. In summary, these findings are beneficial for essential oil producers and consumers in the pharmaceutical and cosmetic industries.

Keywords: *Thymus vulgaris*, essential oil, storage conditions, antimicrobial activity, thymol, carvacrol

For citation: Trong L.V., Thinh B.B. Changes in essential oil composition of *Thymus vulgaris* under different storage conditions and its antimicrobial activity. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):228-234. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-228-234>. EDN: KEQTJT.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья

УДК 547.913

Изменение состава эфирного масла *Thymus vulgaris* при различных условиях хранения и его антимикробная активность

Л.В. Чонг*, Б.Б. Тхинь**✉

*Университет Хонгдык, г. Тханьхоа, Вьетнам

**Краковский технологический университет, г. Краков, Польша

Аннотация. Благодаря своим целебным свойствам чабрец (*Thymus vulgaris* L.) веками использовался в традиционной медицине, а сегодня он широко применяется в ароматерапии, косметологии и даже в качестве кулинарной добавки. Данное исследование посвящено изучению влияния хранения при различных температурах эфирных масел, извлеченных из надземных частей *T. vulgaris*, на химический состав и антимикробную активность. Эфирные масла были получены путем гидродистилляции высушенных на воздухе образцов и проанализированы с использованием газовой хроматографии (ГХ) и газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). В исследовании наблюдались изменения в составе эфирного масла при хранении в холодильнике (4 °C) и при комнатной температуре (25 °C) в течение трех месяцев. Результаты показали, что доли соединений с более низкими температурами кипения, такие как β -мирцен (2,29–0,20%) и α -пинен (2,74–0,24%), наряду с γ -терпиненом (7,84–4,81%) и *p*-цимол (10,93–5,61%) в качестве предшественников тимола и карвакрола значительно снижались при хранении при комнатной температуре. Однако количество тимола и карвакрола увеличилось на 51,64 и 21,81% соответственно после трех месяцев хранения, что указывает на повышение индекса качества масла. Хранение эфирного масла в холодильнике привело к минимальным

© Trong L.V., Thinh B.B., 2023

изменениям состава эфирного масла и сохранению его исходного качества. Кроме того, противомикробная активность эфирных масел была проверена с использованием метода микроразведения бульона, а также было продемонстрировано, что эфирные масла обоих способов хранения сохраняли свою противомикробную активность по сравнению со свежеекстрагированными. Таким образом, полученные результаты полезны для производителей и потребителей эфирных масел в фармацевтической и косметической промышленности.

Ключевые слова: *Thymus vulgaris*, эфирное масло, условия хранения, антимикробная активность, тимол, карвакрол

Для цитирования: Чонг Л.В., Тхинь Б.Б. Изменение состава эфирного масла *Thymus vulgaris* при различных условиях хранения и его антимикробная активность // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 228–234. (In English). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-228-234>. EDN: KEQJTT.

INTRODUCTION

Essential oils are concentrated hydrophobic liquid extracts that are derived from various parts of plants, including flowers, leaves, stems, roots, and fruits [1, 2]. They are highly concentrated and possess a distinct aroma that is characteristic of the plant species from which they are derived. In recent years, scientific research has confirmed the potential therapeutic benefits of essential oils and their bioactive components. For example, many essential oils have been shown to possess antimicrobial activity against a range of pathogens [1, 3]. They have also been shown to possess antioxidant properties, which can help protect against oxidative stress and associated diseases such as cancer, cardiovascular disease, and neurodegenerative disorders [2, 4, 5]. The biological activity of essential oils is attributed to the presence of various bioactive compounds such as terpenes, phenolics, and flavonoids, which are known to have pharmacological properties [1, 2]. These compounds interact with specific receptors in the body, triggering a cascade of biochemical reactions that result in the observed biological effects [1, 2].

Thymus vulgaris L., commonly known as Thyme, is an aromatic herb belonging to the Lamiaceae family [6]. It is native to the Mediterranean region and is now widely cultivated throughout the world. *T. vulgaris* is also known for its medicinal properties and has been used for centuries to treat various ailments [7–9]. The essential oil extracted from *T. vulgaris* has been extensively studied for its antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory, and antitumor properties [9, 10]. Thymol and carvacrol are the major active components of *T. vulgaris* essential oil, responsible for its biological activities [10]. *T. vulgaris* essential oil has been reported to exhibit broad-spectrum activity against pathogenic microorganisms, making it a potential candidate for use in pharmaceutical and food industries [10].

However, the quality and efficacy of essential oils can be influenced by various factors, such as storage conditions [11–13]. Essential oils are highly volatile and can be easily degraded by heat, light, and oxygen exposure [11]. Changes in the chemical composition of essential oils can lead to alterations in their therapeutic properties, which can affect their overall efficacy. It is essential to understand how different storage conditions can affect the chemical composition and biological activities of essential oil. Therefore, the aim of the present study was to investigate the influence of

storage conditions on the chemical compositions and antimicrobial activity of *T. vulgaris* essential oils.

MATERIALS AND METHODS

Plant material and isolation procedure. The aerial parts of *Thymus vulgaris* were obtained from Da Lat, Vietnam in July 2022. The plants were air-dried for two weeks at room temperature (25 °C). After that, the essential oils were extracted from the dried samples using hydrodistillation for 4 h using a Clevenger-type apparatus, following the method suggested by the Vietnamese Pharmacopoeia [14], as previously stated [15, 16]. The distilled oils were dried using anhydrous sodium sulfate and transferred to sealed dark vials for further analysis.

Essential oils storage conditions. To study how the compositions of distilled oils were affected by various storage conditions, the oil samples were stored at different temperatures: in a refrigerator (4 °C) and at room temperature (25 °C). The analysis of all the stored oils was carried out after three months. Additionally, to accurately determine how the storage conditions affected the compositions of essential oils during the entire experiment period, the freshly extracted oil was analyzed right after extraction.

Essential oil analysis. The essential oils were examined using gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrophotometry (GC-MS), following the same methods as previously described [17, 18]. The GC analysis was performed using an Agilent Technologies 7890A GC, which was equipped with a flame ionization detector (FID) and an HP-5MS chromatographic column (i.d. 0.25 mm × 30 m, 0.25 µm film thickness). The GC-MS analysis was conducted using an Agilent GC 7890A chromatograph, with the same column used in the GC analysis, and coupled with an HP 5973 MSD mass spectrometer. The essential oil components were identified by their GC retention time in comparison to known compounds, and by comparing their mass spectra with those in the computer data bank [19] and published spectra [20]. To determine the percentage composition, peak area normalization was used without employing any correction factors.

Antimicrobial assay. To evaluate the antimicrobial activity of essential oils, five different strains of microorganisms were used: two strains of Gram-positive bacteria (*Bacillus cereus* ATCC 14579 and *Staphylococcus aureus* ATCC 25923), two strains of Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), and one strain of yeast (*Candida albicans* ATCC 10231). The

minimum inhibitory concentration (MIC) of the essential oils was determined using the broth microdilution susceptibility method, as previously described [17, 18]. The bacteria were cultured in Mueller-Hinton broth (MHB) and *C. albicans* was cultured in Sabouraud broth (SB). The essential oils were dissolved in 1% dimethylsulfoxide (DMSO) and diluted to the highest concentration. Serial doubling dilutions were made in a 96-well microtiter plate. Overnight broth cultures of each strain were prepared and the final concentration in each well was adjusted to 5×10^5 CFU/mL for bacteria and 1×10^3 CFU/mL for *C. albicans*. The bacteria and *C. albicans* were then incubated for 24 h at 37 and 30 °C, respectively. Positive controls of Streptomycin for bacteria and Nystatin for *C. albicans*, as well as a negative control of the vehicle (DMSO), were prepared

under the same experimental conditions. The MIC values were determined as the lowest concentration of the essential oil at which no visible growth of the microorganism was observed [21].

RESULTS AND DISCUSSION

Changes in the composition of essential oils. Currently, there is a lack of research on the storage of plant secondary metabolites, particularly essential oils, due to their volatile nature and susceptibility to potential alterations under various storage conditions [12]. In this study, the compositions of essential oils of *T. vulgaris* were determined at two different storage temperatures: refrigerator (4 °C) and room temperature (25 °C). In total, 27 compounds were identified, representing 99.43–99.65% of the total essential oils (Tab. 1).

Table 1. Composition of *Thymus vulgaris* essential oils stored at the refrigerator and room temperature compared with freshly extracted

Таблица 1. Состав эфирных масел *Thymus vulgaris*, хранящихся в холодильнике и при комнатной температуре, по сравнению со свежеекстрагированными маслами

Compound*	RI**	Relative peak area (%)		
		After distillation	Refrigerator	Room Temperature
α -Thujene	931	0.33	0.24	–***
α -Pinene	938	2.74	2.06	0.24
Camphene	954	0.17	0.14	–
1-Octen-3-ol	978	0.12	–	–
β -Pinene	980	0.23	0.27	0.13
β -Myrcene	991	2.29	0.94	0.20
α -Phellandrene	1005	0.67	0.95	0.10
α -Terpinene	1018	0.14	0.13	–
<i>p</i> -Cymene	1028	10.93	9.84	5.61
Limonene	1031	0.19	0.22	0.17
Eucalyptol	1036	1.17	1.14	1.19
γ -Terpinene	1062	7.84	7.69	4.81
Terpinolene	1088	0.27	0.26	0.13
Linalool	1098	4.82	4.97	6.84
Camphor	1143	0.97	1.12	1.04
Borneol	1165	0.24	0.28	0.26
α -Terpineol	1189	0.21	0.26	0.27
Thymol methyl ether	1235	1.78	1.82	1.98
Carvacrol methyl ether	1244	0.95	0.97	1.34
Geraniol	1255	0.14	0.14	0.15
Thymol	1290	45.78	47.12	51.64
Carvacrol	1298	16.05	17.24	21.81
β -Caryophyllene	1419	0.85	0.88	0.79
Germacrene D	1480	0.15	0.15	0.14
γ -Cadinene	1512	0.11	0.10	–
δ -Cadinene	1524	0.17	0.16	0.14
Caryophyllene oxide	1581	0.34	0.36	0.45
Monoterpene hydrocarbons		25.50	22.74	11.39
Oxygenated monoterpenes		72.11	75.06	86.52
Sesquiterpene hydrocarbons		1.28	1.29	1.07
Oxygenated sesquiterpenes		0.34	0.36	0.45
Others		0.12	–	–
Total identified		99.65	99.45	99.43

Note. * – elution order on HP-5MS column; ** – retention indices on HP-5MS column; *** – not identified.

Essential oils of *T. vulgaris* were characterized by a very high percentage of oxygenated monoterpenes (72.11–86.52%). The main components of the essential oils were similar across storage methods, including thymol, carvacrol, *p*-cymene, γ -terpinene, and linalool. It can be seen that the main components of essential oil samples in this study are similar to those of previous studies [22–26].

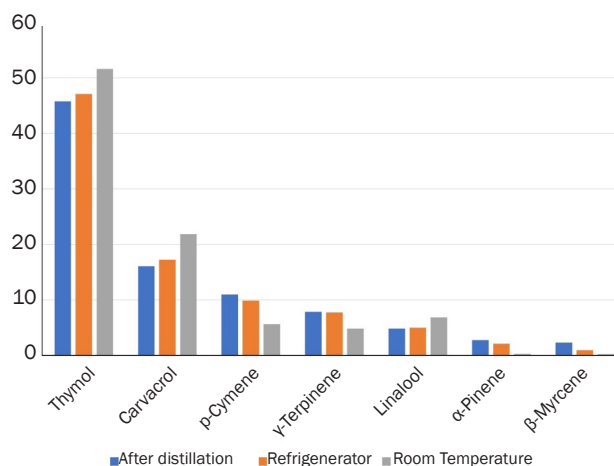
Although all essential oils extracted from *T. vulgaris* contain the same main components, a comparison indicated that the amounts of main compounds were drastically changed during storage at room temperature compared to those of corresponding conditions (Figure and Tab. 1). Our research discovered that the concentration of essential oil constituents with lower molecular weights decreased, particularly when stored at room temperature. This decrease could be attributed to various factors such as evaporation, oxidation, and other undesirable alterations that occurred during the storage period [12, 17]. Notably, after three months of storage, the levels of lower boiling compounds significantly decreased. The decrease was observed in both refrigerated and room temperature conditions, but it was more pronounced in the latter. For example, the changes in the amounts of some components are as follows: α -pinene initially accounted for 2.74% of the oil content but decreased to 2.06% when stored in the refrigerator and 0.24% when stored at room temperature. The second component which showed the same trend was β -myrcene which is a monoterpene. This component was 2.29% at the beginning of the experiment and decreased to 0.94 and 0.20% when stored at the refrigerator and room temperature, respectively. The *p*-cymene was the third component that showed a decrease after three months of storage. The quantity of this component was 10.93% at the time of oil extraction and then its amounts were 9.84 and 5.61% when stored in the refrigerator and at room temperature, respectively. Another important constituent that showed an interesting alteration trend was γ -terpinene. As can be seen in Tab. 1, after three months stored at room temperature, the quantity of γ -terpinene drastically decreased by 4.81%. The amount of this compound at the time of oil extraction was 7.84%.

The most important results of the present study were the increasing trend in the quantities of thymol and carvacrol after three months of storage, particularly at room temperature. The thymol was 45.78% at the time of oil distillation, then increased to 47.12% when stored in the refrigerator and 51.64% when stored at room temperature. Carvacrol also represented the same trend as thymol. This compound showed an increase to 17.24 and 21.81% when stored at the refrigerator and room temperature, respectively. The quantity of carvacrol was 16.05% at the time of oil extraction. The findings of this research indicated that the ratios of carvacrol and thymol, which are the primary compounds, had a different change pattern compared to their precursors (*p*-cymene and γ -terpinene) after three months of storage. At this period, the amounts of carvacrol and thymol increased in all conditions, especially at room temperature, while the quantities of their precursors declined. This contrast in the trends can be observed in Figure. To explain this problem, previous re-

search has shown that γ -terpinene can be converted into *p*-cymene through aromatization, and *p*-cymene can be transformed into carvacrol or thymol through hydroxylation, which may occur during storage [28, 29]. Despite being aromatic, thymol has been identified as a terpenoid biosynthetic product [30]. In the late 1970s, experiments were conducted in which radioactively labeled monoterpenes, including γ -terpinene and *p*-cymene, were fed to thymol [31]. Based on the results of this study, it was suggested that the biosynthesis of thymol and its chemical isomer, carvacrol, begins with γ -terpinene as the initial monoterpene substrate and proceeds via the intermediate aromatic *p*-cymene.

In addition, after storage of the essential oil, an increase in the concentration of oil components such as α -phellandrene, limonene, linalool, camphor, borneol, thymol methyl ester, β -caryophyllene, and carvacrol methyl ester was observed. This could be explained by the fact that essential oils, being stored in sealed vials, may retain some of their volatile components as well as undergo chemical reactions over time, leading to an increase in concentration. Storing the oils in a dark and cool place, such as sealed dark vials in a refrigerator, may slow down the degradation process and preserve the essential oil components for a longer period of time [13]. Further studies may be necessary to determine the exact mechanisms underlying the observed changes in essential oil composition after storage.

Antimicrobial activity of essential oils. Tab. 2 displays the minimum inhibitory concentrations (MICs) of the essential oils from *T. vulgaris*, which were evaluated using the microdilution broth susceptibility test for their antimicrobial effects against four bacterial strains and one yeast. The study's findings showed that the antimicrobial activity of essential oils from *T. vulgaris* remained similar when stored at room temperature or in the refrigerator for three months, compared to freshly extracted oils, against *B. cereus* (MIC = 25 μ g/mL), *E. coli* (MIC = 50 μ g/mL),



Changes in the main components of *Thymus vulgaris* essential oils stored at the refrigerator and room temperature compared with freshly extracted

Изменения основных компонентов эфирных масел *Thymus vulgaris* при хранении в холодильнике и при комнатной температуре по сравнению со свежеекстрагированными маслами

Table 2. Antimicrobial activity of *Thymus vulgaris* essential oils stored at the refrigerator and room temperature compared with freshly extracted

Таблица 2. Антимикробная активность эфирных масел *Thymus vulgaris*, хранящихся в холодильнике и при комнатной температуре, по сравнению со свежеекстрагированными маслами

Microorganisms	Minimum inhibitory concentration – MIC (µg/mL)		
	After distillation	Refrigerator	Room Temperature
<i>Bacillus cereus</i> ATCC 14579	25	25	25
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	50	25	50
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	50	50	50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	100	50	50
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	50	50	50

and *C. albicans* (MIC = 50 µg/mL). However, the essential oil stored in the refrigerator had greater activity against *S. aureus* with a MIC of 25 µg/mL, whereas the MIC of the freshly extracted oil and oil stored at room temperature was 50 µg/mL. Furthermore, the newly extracted essential oil showed activity against *P. aeruginosa* with a MIC of 100 µg/mL, whereas the MIC for the oil preserved in the two methods was 50 µg/mL. This difference may be due to the content and quantity of compounds present in the analyzed essential oil samples. In general, essential oils stored in the refrigerator and at room temperature have retained their antimicrobial properties compared to freshly extracted. These results are consistent with previous studies that have demonstrated the selective growth-inhibitory effects of *T. vulgaris* essential oils on various microorganisms [32–34].

Overall, the antimicrobial properties of essential oils from *T. vulgaris* are primarily linked to their composition, especially oxygenated monoterpenes that are present in large quantities. The differences in antimicrobial activity among the essential oils may be due to their major constituents, such as thymol, carvacrol, *p*-cymene, γ -terpinene, and linalool [22, 23]. However, due to the complex nature of essential oils, it is challenging to attribute their overall antimicrobial activity to one or a few components. In this study, it was discovered that Gram-positive bacteria were more susceptible to the essential oils than Gram-negative bacteria, which are frequently reported to be resistant to essential oils and

their components due to the presence of cell wall lipopolysaccharides that can act as a barrier [35–37]. To fully comprehend the relationship between chemical constituents and antimicrobial properties, additional research is necessary to accurately account for their effects.

CONCLUSIONS

The primary process involved in storing essential oils is the evaporation of compounds with lower boiling temperatures, particularly mono hydrocarbons. The results of this study suggest that storing the essential oil of *T. vulgaris* in a refrigerator for three months preserves its original quality better than storing it at room temperature. Generally, storing *T. vulgaris* essential oil at low temperatures limits the concentration of oil components from increasing or decreasing, thereby preserving the oil's primary quality with minimal changes. However, the results of this study indicate that storing the oil at room temperature not only does not harm its quality but also increases important index components such as thymol and carvacrol. Additionally, tests showed that the antimicrobial properties of the oils stored at both room temperature and in the refrigerator were not affected. These findings may be applicable to storing essential oils with similar chemical properties, and they could benefit essential oil producers and consumers in the pharmaceutical and cosmetic industries.

REFERENCES

1. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils – a review. *Food and Chemical Toxicology*. 2008;46(2):446-475. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>.
2. Adorjan B., Buchbauer G. Biological properties of essential oils: an updated review. *Flavour and Fragrance Journal*. 2010;25(6):407-426. <https://doi.org/10.1002/ffj.2024>.
3. Thinh B.B., Tan N.V., Thin D.B., Doudkin R.V. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from the leaves and stems of *Atalantia buxifolia* from Vietnam. In: *Proceeding of the 5th National Scientific Conference on Biological Research and Teaching in Vietnam*. Ho Chi Minh City; 2022, p. 8-16. <https://doi.org/10.15625/vap.2022.0002>.
4. Raut J.S., Karuppayil S.M. A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial Crops and Products*. 2014;62:250-264. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.055>.
5. Thinh B.B., Khoi N.T., Doudkin R.V., Thin D.B., Ogunwande I.A. Chemical composition of essential oil and antioxidant activity of the essential oil and methanol extracts of *Knema globularia* (Lam.) Warb. from Vietnam. *Natural Product Research*. 2023;37(10):1625-1631. <https://doi.org/10.1080/14786419.2022.2103698>.
6. Prasanth R.V., Ravi V.K., Varsha P.V., Satyam S.

Review on *Thymus vulgaris* traditional uses and pharmacological properties. *Medicinal & Aromatic Plants*. 2014;3(4):1000167. <http://dx.doi.org/10.4172/2167-0412.1000164>.

7. Kuete V. *Thymus vulgaris*. In: *Medicinal spices and vegetables from Africa*. Academic Press; 2017, p. 599-609. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809286-6.00028-5>.

8. Hosseinzadeh S., Jafarikukhdan A., Hosseini A., Armand R. The application of medicinal plants in traditional and modern medicine: a review of *Thymus vulgaris*. *International Journal of Clinical Medicine*. 2015;6(9):635-642. <https://doi.org/10.4236/ijcm.2015.69084>.

9. Patil S.M., Ramu R., Shirahatti P.S., Shivamallu C., Amachawadi R.G. A systematic review on ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacological aspects of *Thymus vulgaris* Linn. *Heliyon*. 2021;7(5):e07054. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07054>.

10. Hossain M.A., Alrashdi Y.B.A., Al Touby S. A review on essential oil analyses and biological activities of the traditionally used medicinal plant *Thymus vulgaris* L. *International Journal of Secondary Metabolite*. 2022;9(1):103-111. <https://doi.org/10.21448/ijsm.1029080>.

11. Mohtashami S., Rowshan V., Tabrizi L., Babalar M., Ghani A. Summer savory (*Satureja hortensis* L.) essential oil constituent oscillation at different storage conditions. *Industrial Crops and Products*. 2018;111:226-231. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.055>.

12. Rowshan V., Bahmanzadegan A., Saharkhiz M.J. Influence of storage conditions on the essential oil composition of *Thymus daenensis* Celak. *Industrial Crops and Products*. 2013;49:97-101. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.029>.

13. Najafian S. Storage conditions affect the essential oil composition of cultivated Balm Mint Herb (*Lamiaceae*) in Iran. *Industrial Crops and Products*. 2014;52:575-581. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.015>.

14. *Vietnamese Pharmacopoeia*. Hanoi: Medical Publishing House, 2009.

15. Thinh B.B., Thanh V.Q., Hanh D.H., Thin D.B., Doudkin R.V. Chemical composition and antioxidant activity of essential oil from fruit of *Schisandra perulata*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2022;58(4):763-765. <https://doi.org/10.1007/s10600-022-03789-5>.

16. Chac L.D., Thinh B.B., Doudkin R.V., Minh Hong N.T., Chinh H.V. Chemical composition and antifungal activity of essential oil from the roots of *Tinomisium petiolare*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2022;58(4):760-762. <https://doi.org/10.1007/s10600-022-03788-6>.

17. Thinh B.B., Hanh D.H., Hung N., Thin D.B. Comparison of yield, chemical composition and antimicrobial activity of *Distichochlamys citrea* rhizome essential oils obtained by different extraction methods. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2022;77(5):300-305. <https://doi.org/10.3103/S0027131422050108>.

18. Thinh B.B., Thanh V.Q., Thin D.B., Ogunwande I.A. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils obtained from the leaves and stems of *Schisandra perulata* Gagnep. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2022;25(4):773-782. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2022.2124885>.

19. *NIST Chemistry Webbook*. National Institute of Science and Technology, 2018. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.

20. Adams R.P. *Identification of essential oil components by gas chromatography-mass spectrometry*. Carol Stream (IL): Allured Publishing Corporation, 2007.

21. Thin D.B., Thinh B.B., Hanh D.H. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from leaves and rhizomes of *Curcuma zedoaria* obtained via supercritical fluid extraction. *Nexo Revista Científica*. 2022;35(4):1091-1098. <https://doi.org/10.5377/nexo.v35i04.15553>.

22. Borugă O., Jianu C., Mișcă C., Goleț I., Gruia A.T., Horhat F.G. *Thymus vulgaris* essential oil: chemical composition and antimicrobial activity. *Journal of Medicine and Life*. 2014;7(3):56-60.

23. Galovičová L., Borotová P., Valková V., Vukovic N.L., Vukic M., Štefániková J., et al. *Thymus vulgaris* essential oil and its biological activity. *Plants*. 2021;10(9):1959. <https://doi.org/10.3390/plants10091959>.

24. Rota M.C., Herrera A., Martínez R.M., Sotomayor J.A., Jordán M.J. Antimicrobial activity and chemical composition of *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* and *Thymus hyemalis* essential oils. *Food Control*. 2008;19(7):681-687. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.07.007>.

25. Pirbalouti A.G., Hashemi M., Ghahfarokhi F.T. Essential oil and chemical compositions of wild and cultivated *Thymus daenensis* Celak and *Thymus vulgaris* L. *Industrial Crops and Products*. 2013;48:43-48. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.004>.

26. Moazeni M., Davari A., Shabanzadeh S., Akhtari J., Saeedi M., Mortyeza-Semnani K., et al. *In vitro* antifungal activity of *Thymus vulgaris* essential oil nanoemulsion. *Journal of Herbal Medicine*. 2021;28:100452. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2021.100452>.

27. Mehdizadeh L., Ghasemi Pirbalouti A., Moghadam M. Storage stability of essential oil of cumin (*Cuminum cyminum* L.) as a function of temperature. *International Journal of Food Properties*. 2017;20(2):1742-1750. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1354018>.

28. Asikainen M., Jauhiainen O., Aaltonen O., Harlin A. Continuous catalyst-free aromatization of γ-terpinene using air as an oxidant. *Green Chemistry*. 2013;15(11):3230-3235. <https://doi.org/10.1039/C3GC41224E>.

29. Nhu-Trang T.T., Casabianca H., Grenier-Loustalot M.F. Deuterium/hydrogen ratio analysis of thymol, carvacrol, γ-terpinene and p-cymene in thyme, savory and oregano essential oils by gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2006;1132(1-2):219-227. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.088>.

30. Naghdi Badi H.A., Abdollahi M., Mehrafarin A., Ghorbanpour M., Tolyat S.M., Qaderi A., et al. An overview on two valuable natural and bioactive compounds, thymol and carvacrol, in medicinal plants. *Journal of Medicinal Plants*. 2017;16(63):1-32.

31. Poulou A.J., Croteau R. Biosynthesis of aromatic monoterpenes: conversion of γ-terpinene to p-cymene and thymol in *Thymus vulgaris* L. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1978;187(2):307-314. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(78\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(78)90039-5).

32. Aldosary S.K., El-Rahman S.N.A., Al-Jameel S.S., Alromihi N.M. Antioxidant and antimicrobial activities of *Thymus vulgaris* essential oil contained and synthesis thymus (*Vulgaris*) silver nanoparticles. *Brazilian Journal of Biology*. 2023;83:e244675. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.244675>.

33. Abdelhamed F.M., Abdeltawab N.F., Rakaiby M.T., Shamma R.N., Moneib N.A. Antibacterial and anti-inflammatory activities of *Thymus vulgaris* essential oil nanoemulsion on acne vulgaris. *Microorganisms*. 2022;10(9):1874. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10091874>.

34. Nezhadali A., Nabavi M., Rajabian M., Akbarpour M., Pourali P., Amini F. Chemical variation of leaf essential oil at different stages of plant growth and in vitro antibacterial activity of *Thymus vulgaris* Lamiaceae, from Iran. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2014;3(2):87-92. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2014.05.001>.

org/10.1016/j.bjbas.2014.05.001.

35. Thinh B.B., Chac L.D., Hanh D.H., Korneeva A.A., Hung N., Igoli J.O. Effect of extraction method on yield, chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from the fruits of *Amomum villosum* var. *xanthioides*. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2022;25(1):28-37. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2022.2049893>.

36. Thin D.B., Thanh V.Q., Thinh B.B. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils extracted from *Amomum muricarpum* Elmer from North Vietnam. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(4):523-530. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-523-530>.

37. Lüderitz O., Freudenberg M.A., Galanos C., Lehmann V., Rietschel E.T., Shaw D.H. Lipopolysaccharides of gram-negative bacteria. *Current Topics in Membranes and Transport*. 1982;17:79-151. [https://doi.org/10.1016/S0070-2161\(08\)60309-3](https://doi.org/10.1016/S0070-2161(08)60309-3).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Le V. Trong,
Dr. Sci. (Biology),
Hong Duc University,
565, Quang Trung St., 40130, Thanh Hoa,
Vietnam,
<https://orcid.org/0000-0002-9900-4954>

Bui B. Thinh,
Researcher,
Krakow University of Technology,
24, Warszawska St., 31-155, Krakow,
Poland,
✉ buibaothinh9595@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3826-1199>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 11.04.2023.

Approved after reviewing 10.05.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ле Ван Чонг,
д.б.н.,
Университет Хонгдык,
40130, г. Тханьхоа, ул. Куанг Чунг, 565,
Вьетнам,
<https://orcid.org/0000-0002-9900-4954>

Буй Бао Тхинь,
научный сотрудник,
Краковский технологический университет,
31-155, г. Краков, ул. Варшавская, 24,
Польша,
✉ buibaothinh9595@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3826-1199>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 11.04.2023.

Одобрена после рецензирования 10.05.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

Научная статья

УДК 663.32:634.11

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-235-244>

EDN: IKXAWX



Особенности биохимического состава сидров из различного сырья

А.А. Ширшова✉, Н.М. Агеева, О.Н. Шелудько, А.А. Храпов, Е.В. Ульяновская,
Е.А. Чернуцкая

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», г. Краснодар, Российская Федерация

Аннотация. Среди площадей насаждений плодовых культур преобладающее положение занимает яблоня. Плоды яблони являются основным сырьем для производства сидра. В отраслях сидра и плодовой алкогольной продукции, несмотря на то, что большая часть регионов России богата сырьем для производства высококачественной продукции, существует ряд проблем, мешающих интенсивному развитию. В результате на внутреннем рынке все еще присутствует продукция низкого качества и фальсифицированная продукция. Целью работы стало изучение органолептических показателей и показателей биохимического состава (летучих компонентов, катионов металлов, фенолкарбоновых кислот и органических кислот) сброженного яблочного диффузионного сока и сидров, приготовленных из свежего яблочного сусла и восстановленного яблочного сока. Биохимический состав и органолептические показатели определяли общепринятыми методами: органические кислоты – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, фенолкарбоновые кислоты – методом капиллярного электрофореза, летучие компоненты – методом газовой хроматографии. Концентрации большинства исследованных показателей и органолептическая оценка были выше у сидров из свежего сусла. Однако в сброженном диффузионном соке значения концентраций хлорогеновой (9,5 г/дм³), оротовой (1,9 г/дм³) и галловой (4,7 мг/дм³) кислот, а также фурфурола (11,84 мг/дм³) превосходили аналогичные показатели в остальных исследуемых образцах. В связи с этим необходимо рассмотреть возможность вторичного использования яблочной выжимки, например, в технологии фруктовых (плодовых) спиртов. Вовлечение такого сырья в переработку позволит рационально использовать вторичные сырьевые ресурсы.

Ключевые слова: сидры, яблоки, сок яблочный восстановленный, диффузионный сок, биохимические показатели

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/100.

Для цитирования: Ширшова А.А., Агеева Н.М., Шелудько О.Н., Храпов А.А., Ульяновская Е.В., Чернуцкая Е.А. Особенности биохимического состава сидров из различного сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 235–244. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-235-244>. EDN: IKXAWX.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Biochemical composition of ciders from various raw materials

Anastasia A. Shirshova✉, Natalia M. Ageyeva, Olga N. Sheludko,
Anton A. Khrapov, Elena V. Ulyanovskaya, Evgenia A. Chernutskaya

Federal State Scientific Budget Institution «North-Caucasian Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, Wine-making», Krasnodar, Russian Federation

Abstract. Apple tree is the most common among other fruit crops. Apple fruit is the primary raw material used in cider making. Although the majority of Russian regions are rich in raw materials for the production of high-quality cider, the development of this industry is hampered by a number of issues. As a result, the domestic market sometimes offers low-quality and adulterated products. In this work, we study the organoleptic and biochemical indicators (volatile components, metal cations, phenolcarboxylic acids and organic acids) of fermented diffused apple juice and ciders prepared from both freshly squeezed and reconstituted apple juice. The biochemical composition and organoleptic characteristics of samples were determined by conventional methods, such as high-performance liquid chromatography (organic acids), capillary electrophoresis (phenolcarboxylic acids) and gas chromatography (volatile components). The concentrations of most of the studied parameters and organoleptic indicators were

© Ширшова А.А., Агеева Н.М., Шелудько О.Н., Храпов А.А., Ульяновская Е.В., Чернуцкая Е.А., 2023

higher in ciders from fresh apple juice. However, in the fermented diffused juice, the concentrations of chlorogenic (9.5 g/dm^3), orotic (1.9 g/dm^3) and gallic (4.7 mg/dm^3) acids, as well as furfural (11.84 mg/dm^3), exceeded those in other studied samples. Future research should investigate the possibility of secondary use of apple pomace, e.g., for the production of fruit spirits. Involvement of such raw materials ensures the rational use of secondary raw materials.

Keywords: ciders, apple, reconstituted apple juice, diffusion juice, biochemical indicators

Funding. The research is carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project no. MFI-20.1/100.

For citation: Shirshova A.A., Ageyeva N.M., Sheludko O.N., Khrapov A.A., Ulyanovskaya E.V., Chernutskaya E.A. Biochemical composition of ciders from various raw materials. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):235-244. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-235-244>. EDN: IKXAWX.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы у производителей алкогольной продукции в связи с нехваткой сырья (винограда) для производства вин вырос спрос на плодое сырье [1]. Ввиду того, что среди площадей насаждений плодовых культур преобладающее положение занимает яблоня, она является основным сырьем не только для производства сидра, но и плодовой алкогольной продукции [2].

Согласно требованиям российского законодательства, в качестве основного сырья для производства сидров и плодовой алкогольной продукции разрешается использовать как свежее сусло, так и восстановленный сок. По данным Центра отраслевой экспертизы, количество производителей, использующих для приготовления сидров свежие плоды яблони, с каждым годом увеличивается.

В производстве плодовой алкогольной продукции (фруктовых вин) наблюдается обратная тенденция: недобросовестные производители прибегают не только к использованию восстановленных, но и диффузионных соков, получаемых путем извлечения питьевой водой экстрактивных веществ из выжимки (вторичного продукта переработки плодов и ягод), в качестве основного сырья.

В последние несколько лет вопросу фальсификации винодельческой продукции (где основным сырьем является свежий виноград) уделено достаточно много внимания: проводятся исследования по установлению критериев и обоснованию методологических подходов, разрабатываются методики для оценки подлинности виноматериалов, вин, крепленых вин, игристых вин, а также виноградо-содержащих напитков, коньячных дистиллятов и коньяков [3–5]. Однако в отраслях сидра и плодовой алкогольной продукции, несмотря на то, что большая часть регионов России богата сырьем для производства высококачественных напитков, существует ряд проблем, мешающих интенсивному развитию данной отрасли [6], в результате чего на рынке все чаще появляется плодовая алкогольная продукция низкого качества, в том числе фальсифицированная.

В связи с этим необходимо уделить должное внимание вопросам изучения дополнительных биохимических показателей с установлением их числовых диапазонов, которые позволили бы судить об использовании в технологии сидров и плодовой алкогольной продукции восстановленного или диффузионного сока.

Цель работы – изучить органолептические и биохимические показатели сброженного яблочного диффузионного сока и сравнить их значения с показателями сидров, приготовленных из свежего яблочного сусла и восстановленного яблочного сока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы сброженный диффузионный сок, 2 сидра из восстановленного сока и 16 сортовых сидров из свежего яблочного сока прямого отжима (сусла). Сброженный диффузионный сок готовили в лабораторных условиях следующим образом: яблочную выжимку смешивали с питьевой водой в соотношении 1:1, затем вносили сахар белый с расчетом получения «продукта – фальсификата» с объемом долей этилового спирта $5,0 \pm 0,5\%$. Сидры из восстановленного сока были приобретены в розничной торговой сети г. Краснодара. Сидры сортовые готовили из сока плодов яблони (яблок) помологических сортов отечественной и зарубежной селекции, произрастающих на территории исследовательско-селекционной коллекции генетических ресурсов садовых культур, расположенной в АО ОПХ «Центральное», г. Краснодар (Ренет Платона, Багрянец Кубани, Прикубанское, Персиковое, Орфей, Марго, Союз, Юнона, Имрус, Лигол, Вирджиния, Интерпрайс, Либерти, Флорина и др.). Плоды яблони измельчали, отжимали сусло от мезги при помощи лабораторного пресса. Процесс брожения проводили при температуре $17 \pm 1^\circ\text{C}$ расой дрожжей *Fruit* (под *Saccharomyces cerevisiae*, «Ербсле Гайзенхайм», Германия). Осветление сидра осуществляли посредством его отстаивания с последующим отделением осадка и дальнейшей фильтрацией через фильтр-картон.

Исследования проводили в Центре коллективного пользования технологическим оборудованием Северо-Кавказского федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия (СКФНЦ-СВВ). В опытных образцах сидров определяли физико-химические показатели, которые соответствовали требованиям ГОСТ 31820-2015 «Сидры. Общие технические условия». Объемная доля этилового спирта в образцах составляла $5,0 \pm 0,5\%$. Органолептические показатели опытных образцов оценивала дегустационная комиссия НЦ «Виноделие» по 100-балльной шкале. Массовую концентрацию органических кислот определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1220 Infinity II LC (Agilent Technologies, Германия) по

ГОСТ 33410-2015; аскорбиновой и фенолкарбоновых кислот – методом высокоэффективного капиллярного электрофореза по СТО 00668034-040-2013; катионов щелочных и щелочноземельных металлов – по методике выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза (свидетельство об аттестации № 61-10 от 01.01.2010 г.) («Капель 105М», Россия), качественный и количественный состав легколетучих веществ – методом газовой хроматографии («Кристалл 5000», Россия) по СТО 00668034-103-2018. Методики разработаны в НЦ «Виноделие» и Центре коллективного пользования технологическим оборудованием СКФНЦСВВ. Для количественных расчетов содержания компонентов в пробе применяли метод абсолютной калибровки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сидры, приготовленные путем брожения свежего сусла, по органолептическим показателям значительно превосходили остальные исследуемые образцы. Они характеризовались ярким, сложным ароматом с различными оттенками и гармоничным, полным вкусом (табл. 1). Их органолептическая оценка составила 79–83 балла. Сидры из восстановленного сока уступали сидрам из свежего сусла по показателям «аромат» и «вкус» (75 баллов). Данные результаты можно объяснить тем, что восстановленный сок гото-

вят разбавлением концентрированного сока водой, который, в свою очередь, получают путем удаления части воды из сока прямого отжима. Во время процесса концентрирования происходит коагуляция белков, гидролиз сложных органических соединений, а также реакции меланоидинообразования, карамелизации и ряд других, в результате которых изменяются основные показатели и свойства свежего сока, а также теряются ароматические вещества [7].

Сброженный диффузионный сок был желтого цвета, имел простой аромат с тонами зеленого яблока, во вкусе значительно уступал другим исследуемым образцам. Его органолептическая оценка составила 72 балла.

Так как аромат является одним из важнейших показателей для оценки качества яблок, соков и сидров [8], большой интерес представляет исследование легколетучих веществ (ароматобразующих компонентов) сидров, формирующихся преимущественно в процессе спиртового брожения. Источником ароматических альдегидов в напитках брожения являются соответствующие высшие спирты. Их общее количество в сидрах варьировало в широком диапазоне (166,84–459,55 мг/дм³) (табл. 2). Стоит отметить, что в сброженном диффузионном соке концентрация фурфурола превышала данный показатель в сидре из свежего сусла почти в 2 раза, а в сидре из восстановленного сока – почти в 4 раза. Вероятно, это связано с тем, что фурфурол образуется в результа-

Таблица 1. Результаты органолептического анализа сидров и сброженного диффузионного сока

Table 1. Organoleptic analysis of ciders and fermented diffusion juice

Наименование образца	Органолептические характеристики	Средний балл
Сидр «Вирджиния»*	Цвет желтый. Аромат яркий, плодовой, экзотических фруктов с оттенками свежего яблока, груши, полевых цветов, сухофруктов, киви и манго. Вкус сложный, полный с пикантной горчинкой.	83
Сидр «Марго»*	Цвет желто-коричневый. Аромат чистый, яблочный с оттенками цветов плодовых деревьев и сена. Вкус полный, округлый, гармоничный.	82
Сидр «Прикубанское»*	Цвет желто-коричневый. Аромат чистый, сложный с тонами яблочного пюре, изюма, цветочными оттенками и нотами акации. Вкус полный, округлый, свежий.	81
Сидр «Орфей»*	Цвет лимонный. Аромат плодовой, развитый с цветочными, сухофруктовыми и сливовыми оттенками. Вкус чистый с умеренной кислотностью и горчинкой.	81
Сидр «Имрус»*	Цвет соломенный с зеленоватым оттенком. Аромат элегантный, цветочно-медовый с растительными оттенками. Вкус легкий, чистый.	80
Сидр «Союз»*	Цвет светло-янтарный, опалесцирующий. Аромат яркий, фруктово-цветочный с оттенками персика и облепихи. Вкус чистый с умеренной кислотностью и горчинкой.	79
Сидр «Мистер лис» (из восстановленного сока)	Цвет золотистый. Аромат плодовой с яблочными оттенками, легкими карамельными оттенками. Вкус свежий с тонами брожения.	75
Сидр «Strongbow» (из восстановленного сока)	Цвет соломенный с зеленоватым оттенком. Аромат плодовой с легкими оттенками груши. Вкус чистый с тонами брожения.	75
Сброженный диффузионный сок	Цвет желтый. Аромат чистый, зеленого яблока с выраженными тонами брожения. Вкус простой, водянистый.	72

Примечание. * – сортовой сидр, изготовленный на 100% из яблок одного помологического сорта.

те гидролиза полисахаридов и пектиновых веществ в кислой среде, находящихся в большей степени в кожуре и мезге плодов яблони, из которых и был приготовлен диффузионный сок. При производстве концентрированных соков применяется термическое воздействие, при котором происходит повышенное образование фурфурола из пентоз.

Известно, что представитель кетонов ацетоин и производные ацетона могут привносить в напитки неприятные и посторонние тона [9]. В исследуемых образцах ацетоин обнаружен в незначительных концентрациях, в основном в сидрах из восстановленного сока (см. табл. 2).

Сложные эфиры вносят значительный вклад в ароматический профиль напитков. Эти ароматические компоненты образуются в процессе брожения сусла и при автолизе дрожжей [10]. Во всех опытных образцах сидров был обнаружен этилацетат, который считается наиболее важным эфиром, обуславливающим фруктовые оттенки (яблоко, айва, персик, сухофрукты и т.п.) в аромате и вкусе сидра [11]. Его концентрация преобладала среди других эфиров (см. табл. 2). В сидрах из свежего яблочного сусла выявлена наибольшая концентрация этилацетата, варьировавшая в широком диапазоне в зависимости от помологического сорта яблони, из плодов которой они были

Таблица 2. Результаты исследования летучих веществ сидров и сброженного диффузионного сока

Table 2. Volatile substances of siders and fermented diffusion juice

Наименование компонента	Массовая концентрация ароматических компонентов, мг/дм ³		
	Сидры из свежего сусла	Сидры из восстановленного сока	Сброженный диффузионный сок
Альдегиды			
ацетальдегид	11,03–57,37	16,49–32,83	19,81
фурфурол	0,73–7,68	2,64–4,20	11,84
2,3-бутиленгликоль р	105,74–275,68	150,12–194,74	167,20
2,3-бутиленгликоль м	49,34–118,82	64,43–99,02	76,129
Итого	166,84–459,55	203,68–331,79	274,98
Кетоны			
ацетоин	менее 0,50*–6,02	3,74–11,20	менее 0,50*
Сложные эфиры			
метилацетат	менее 0,50*–13,25	5,45–10,21	менее 0,50*
этилацетат	12,08–56,41	9,30–19,28	7,53
этилкапроат	0,30–3,36	2,33–7,65	3,87
этиллактат	0,47–19,44	4,49–4,83	3,89
этилкапринат	1,40–8,71	1,72–1,74	5,77
Итого	23,91–73,43	23,29–43,71	21,06
Спирты			
метанол	1,79–98,62	14,60–36,22	16,05
Высшие спирты			
2-пропанол	0,50–1,25	0,24	менее 0,50*
1-пропанол	8,43–33,90	10,90–16,44	13,18
изобутанол	18,10–37,37	6,87–29,46	19,45
1-бутанол	менее 0,5*–50,90	2,01–6,49	5,74
изоамиловый	131,19–229,12	32,79–158,31	93,18
1-гексанол	0,31–6,06	1,17–4,06	2,67
Итого	158,53–285,50	56,88–208,86	134,22
Летучие кислоты			
уксусная	86,30–242,80	129,66–153,07	92,71
пропионовая	менее 0,50*–11,01	менее 0,50*–1,50	менее 0,50*
изомасляная	0,53–3,19	1,63–5,17	2,55
масляная	менее 0,50*–16,36	2,85	менее 0,50*
изовалериановая	менее 0,50*–28,53	4,83–4,95	менее 0,50*
Итого	86,83–243,62	138,97–165,92	95,26
1,2-пропиленгликоль	2,60–43,86	22,98–26,31	17,34
фенилэтанол	7,03–48,71	27,24–27,49	21,66

Примечание. * – нижняя граница диапазона определения.

приготовлены. В сброженном диффузионном соке определена наименьшая суммарная концентрация сложных эфиров (см. табл. 2).

В большинстве проанализированных сидров высших спиртов было идентифицировано больше, чем сложных эфиров. Это, вероятно, связано с тем, что основное количество высших спиртов образуется во время брожения из аминокислот в результате метаболизма дрожжей, как и ароматические альдегиды [10]. Считается, что высшие спирты положительно влияют на органолептические характеристики яблочного сидра [12]. В исследуемых образцах были идентифицированы 1-пропанол, 2-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамиловый, 1-гексанол, которые приносят в сидры тона зеленого яблока и легкие травянистые оттенки [13, 14].

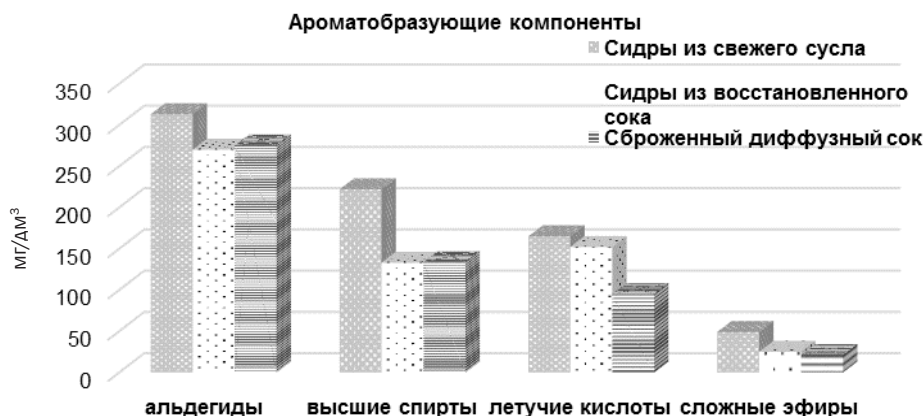
В результате изучения легколетучих компонентов установлено, что основными химическими группами из данных соединений в сидрах были ароматические альдегиды (в среднем 46,9% от общего состава легколетучих веществ), высшие спирты (26,0%), летучие кислоты (22,0%) и сложные эфиры (4,9%) (рисунок). Концентрации летучих компонентов в изученных сидрах и в сброженном диффузионном соке различались в зависимости от сырья, которое было использовано для их приготовления (свежее сусло, восстановленный сок, диффузионный сок). Наибольшие концентрации легколетучих веществ были определены в сидрах из свежего сусла по всем исследуемым группам ароматических компонентов. Стоит отметить, что результаты исследования легколетучих веществ коррелируют с результатами органолептического анализа.

Концентрации ароматических компонентов сортов сидров из свежего сусла варьировали в широких диапазонах, что обусловлено сортовыми особенностями яблок, из которых они были изготовлены.

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, относящиеся к макроэлементам, являются важными компонентами химического состава яблок и сидров [15], т.к. принимают участие в окислительно-восстановительных биохимических процессах, а также в различных химических реакциях. Так, избыток калия и кальция может привести к образованию кристаллических помутнений [16], а в некоторых случаях минеральный состав плодов яблони может облегчить идентификацию продуктов переработки и подтвердить их натуральность [17, 18].

В исследуемых образцах сидров была определена массовая концентрация калия, натрия, магния, кальция, а также иона аммония, по концентрации которого можно судить о доле свободных аминокислот (табл. 3).

В результате изучения щелочных и щелочноземельных катионов металлов установлено, что в сброженном диффузионном соке значение показателя калия было на 71% ниже среднего значения данного показателя в сидрах из свежего сусла, но на 39% больше, чем в сидре из сока восстановленного, что может быть связано с выпадением солей калия в осадок во время процессов, происходящих при концентрировании сока. Известно, что максимальная концентрация калия сосредоточена в кожуре яблок, этим объясняется его значительное содержание в сброженном диффузионном соке [19]. Значимое



Ароматобразующие компоненты (средние значения) сидров и диффузионного сока

Aroma-forming components (average values) of ciders and fermented diffusion juice

Таблица 3. Результаты исследования щелочных и щелочноземельных катионов металлов в сидрах и сброженном диффузионном соке

Table 3. Alkaline and alkaline earth metal cations in ciders and fermented diffusion juice

Наименование образца	Аммоний, мг/дм³	Массовая концентрация катионов металлов, мг/дм³			
		калий	натрий	магний	кальций
Сидры из свежего сусла	менее 1,0*–43	699–2150	7,1–43,4	12,8–43,1	4,54–43,90
Сидры из восстановленного сока	менее 1,0*–4,8	181–320	15,8–38,0	9,06–32,90	23,7–80,5
Сброженный диффузионный сок	1,0±0,2	411±41	11,6±1,30	17,4±1,9	22,4±2,2

Примечание. * – нижняя граница диапазона определения.

содержание кальция в сидре из восстановленного сока, вероятно, связано с его разбавлением водой. Концентрации натрия и магния в опытных образцах различались незначительно.

Фенольные вещества являются важными компонентами химического состава яблок, предназначенных для производства сидра, оказывающих большое влияние на органолептические характеристики, а именно цвет, полноту, танинность и коллоидную стабильность готового напитка. Кроме того, некоторые фенольные соединения являются предшественниками ароматических компонентов сидра [20]. В исследуемых образцах определяли массовые концентрации фенолкарбоновых (хлорогеновую, никотиновую, оротовую, кофейную и галловую) и аскорбиновой кислот (табл. 4).

В сброженном диффузионном соке концентрация аскорбиновой кислоты была наименьшей, т.к. выжимка является вторичным продуктом переработки яблок, а значительная часть этого витамина перешла в свежее сусло, оставшаяся часть разрушилась при окислительно-восстановительных процессах во время брожения. Аналогичные данные получены при исследовании сидров из восстановленного сока. Интересно отметить, что в сброженном диффузионном соке концентрации хлорогеновой (9,5 мг/дм³) и галловой (1,9 мг/дм³) кислот преобладали над соответствующими показателями сидров из свежего сусла и восстановленного сока. Также отмечена массовая концентрация оротовой кислоты (4,7 мг/дм³). Полученные данные можно объяснить тем, что во время технологического процесса приготовления сидров из свежего сусла происходит неполное извлечение экстрактивных веществ из кожицы плодов яблони, т.е. яблочная выжимка содержит биологически активные вещества,

которые не полностью извлекаются из кожицы плода яблони при производстве сидра. Поэтому для рационального использования вторичных сырьевых ресурсов представляет интерес рассмотреть возможность вторичного использования яблочной выжимки, например, при производстве фруктовых (плодовых) спиртов для крепких напитков [21], получаемых путем дистилляции сброженных диффузионных соков.

Органические кислоты, содержащиеся в сидрах, имеют различное происхождение: некоторые (яблочная, лимонная) переходят из мякоти плода яблони в сусло, другие образуются в процессе брожения и выдержки [22, 23]. Янтарная, уксусная, молочная кислоты являются продуктами цикла трикарбоновых кислот (Кребса), синтез которых в основном происходит при спиртовом брожении [24, 25]. В исследуемых образцах был изучен состав органических кислот (табл. 5).

В сброженном диффузионном соке концентрация молочной кислоты была выше, чем яблочной, это подтверждает то, что кроме спиртового брожения в данном образце прошла яблочно-молочная ферментация. Янтарной кислоты в сброженном диффузионном соке не идентифицировано. Возможно, это связано с тем, что она образуется из лимонной кислоты, которая не была, в свою очередь, обнаружена в выжимке, а ее незначительное присутствие в сброженном диффузионном соке говорит о том, что она образовалась в процессе брожения. По концентрации лимонной кислоты в образцах сидров из восстановленного сока можно судить об использовании производителями лимонной кислоты для корректировки органолептического показателя «вкус». В сидрах из свежего сусла основной органической кислотой была яблочная, также обнаружены в меньших концентрациях янтарная, лимонная, уксусная и молочная кислоты.

Таблица 4. Массовая концентрация аскорбиновой кислоты и фенолкарбоновых кислот в сидрах и сброженном диффузионном соке

Table 4. Mass concentration of ascorbic acid and phenolic carboxylic acids in ciders and fermented diffusion juice

Наименование образца	Аскорбиновая кислота, мг/дм ³	Фенолкарбоновые кислоты, мг/дм ³				
		хлорогеновая	никотиновая	оротовая	кофейная	галловая
Сидры из свежего сусла	7,1–48,0	1,1–8,2	менее 1,0*–4,1	менее 1,0*–8,1	менее 1,0*–5,0	менее 1,0*–1,6
Сидры из восстановленного сока	3,8–4,3	5,1–5,3	менее 1,0*–2,8	1,2–1,8	менее 1,0*–1,1	менее 1,0*–1,2
Сброженный диффузионный сок	2,3±0,5	9,5±2,3	менее 1,0*	4,7±1,1	1,7±0,4	1,9±0,5

Примечание. * – нижняя граница диапазона определения.

Таблица 5. Органические кислоты в сидрах и сброженном диффузионном соке

Table 5. Organic acids in ciders and fermented diffusion juice

Наименование образца	Массовая концентрация органических кислот, г/дм ³			
	яблочная	янтарная	лимонная	молочная
Сидры из свежего сусла	3,12–7,09	0,26–0,86	0,02–1,66	0,06–0,31
Сидры из восстановленного сока	1,17–1,73	0,19–0,36	2,69–4,53	0,08–0,19
Сброженный диффузионный сок	0,78±0,10	менее 0,05*	0,19±0,06	1,95±0,27

Примечание. * – нижняя граница диапазона определения.

ВЫВОДЫ

Основными химическими группами ароматизирующих компонентов исследуемых сидров были ароматические альдегиды (в среднем 46,9% от общего состава летучих веществ), высшие спирты (26,0%), летучие кислоты (22,0%) и сложные эфиры (4,9%). Концентрации всех групп ароматического комплекса были ниже в сброженном диффузионном соке, за исключением фурфурола, образовавшегося из полисахаридов и пектиновых веществ яблочной выжимки (кожицы и мезги). Концентрации щелочных и щелочноземельных катионов металлов, органических кислот, аскорбиновой кислоты и фенолкарбоновых кислот в сброженном диффузионном соке и сидрах из восстановленного сока были значительно ниже, чем в сидрах из свежего сусла. Полученные результаты

исследования биохимического состава сидров коррелируют с органолептическими показателями. У сидров из свежего сусла аромат был ярким, сложным, развитым, а вкус более сбалансированным, гармоничным, полным с «живой» кислотностью. Однако сброженный диффузионный сок имел преобладающие концентрации хлорогеновой, галловой и оротовой кислот из-за неполного их извлечения из кожицы и мезги яблок. В связи с этим необходимо рассмотреть возможность вторичного использования яблочной выжимки, например, в технологии фруктовых (плодовых) спиртов для крепких алкогольных напитков, получаемых перегонкой сброженной плодовой мезги и (или) сброженных плодовых выжимок. Вовлечение вторичного сырья в переработку позволит рационально использовать вторичные сырьевые ресурсы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Onofri L. A note on the economics of fruit wines: state of the arts and research gaps // *Horticulturae*. 2022. Vol. 8, no. 2. P. 163. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8020163>.
2. Calugar P.C., Coldea T.E., Salantă Pop C.R., Pasqualone A., Burja-Udrea C., Zhao H., et al. An overview of the factors influencing apple cider sensory and microbial quality from raw materials to emerging processing technologies // *Processes*. 2021. Vol. 9, no. 3. P. 502. <https://doi.org/10.3390/pr9030502>.
3. Basalekou M., Kyraleou M., Kallithraka S. Authentication of wine and other alcohol-based beverages – future global scenario. In: *Future foods. Global trends, opportunities, and sustainability challenges*. Academic Press, 2022. Vol. 38. P. 669–695. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91001-9.00028-1>.
4. Ranaweera K.R., Gonzaga L.S., Capone D.L., Bastian S.E.P., Jeffery D.W. Authenticity and traceability in the wine industry: from analytical chemistry to consumer perceptions. In: *Comprehensive foodomics*. Elsevier, 2021. P. 452–480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22876-X>.
5. Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Свиридов Д.А., Харламова Л.Н., Шилкин А.А. Способы выявления фальсификата винных напитков // *Актуальные вопросы индустрии напитков*. 2019. N 3. С. 169–173. <https://doi.org/10.21323/978-5-6043128-4-1-2019-3-169-173>.
6. Sandhu D., Morya S. A review on the comparative study of nutraceutically activated fruits and herbs based wines // *Applied and Natural Science Foundation*. 2022. Vol. 14, no. 2. <https://doi.org/10.31018/jans.v14i2.3429>.
7. Wang H., Zhang Y., Ren S., Pei J., Li Z. Athermal concentration of apple juice by forward osmosis: process performance and membrane fouling propensity // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. Vol. 177. P. 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.023>.
8. Medina S., Perestrelo R., Pereira R., Câmara J.S. Evaluation of volatilomic fingerprint from apple fruits to ciders: a useful tool to find putative biomarkers for each apple variety // *Foods*. 2020. Vol. 9, no. 12. P. 1830. <https://doi.org/10.3390/foods9121830>.
9. Magalhães F., Krogerus K., Vidgren V., Sandell M., Gibson B. Improved cider fermentation performance and quality with newly generated *Saccharomyces cerevisiae* × *Saccharomyces eubayanus* hybrids // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2017. Vol. 44, no. 8. P. 1203–1213. <https://doi.org/10.1007/s10295-017-1947-7>.
10. Lachenmeier D.W., Haupt S., Schulz K. Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2008. Vol. 50, no. 3. P. 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2007.12.008>.
11. Antón M.J., Valles B.S., Hevia A.G., Lobo A.P. Aromatic profile of ciders by chemical quantitative, gas chromatography-olfactometry, and sensory analysis // *Journal of Food Science*. 2013. Vol. 79, no. 1. P. S92–S99. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12323>.
12. Rosend J., Kuldjārva R., Rosenvald S., Paalme T. The effects of apple variety, ripening stage, and yeast strain on the volatile composition of apple cider // *Heliyon*. 2019. Vol. 5, no. 6. P. 01953. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01953>.
13. Guichard H., Poupard P., Legoahec L., Millet M., Bauduin R., Michel J., et al. *Brettanomyces anomalus*, a double drawback for cider aroma // *LWT*. 2019. Vol. 102. P. 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.12.033>.
14. Sousa A., Vareda J., Pereira R., Silva C., Câmara J.S., Perestrelo R. Geographical differentiation of apple ciders based on volatile fingerprint // *Food Research International*. 2020. Vol. 137. P. 109550. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109550>.
15. Vidot K., Rivard C., Vooren G.V., Sire R., Lahaie M. Metallic ions distribution in texture and phenolic content contrasted cider apples // *Postharvest Biology and Technology*. 2020. Vol. 160. P. 111046. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.111046>.
16. Гниломедова Н.В., Червяк С.Н., Весютова А.В. Физические способы стабилизации вин против кристаллических помутнений // *Магарац. Виноградарство и виноделие*. 2020. Т. 22. N 3. С. 277–282. <https://doi.org/10.35547/IM.2020.22.3.018>.
17. Kosseva M.R., Joshi V.K., Panesar P.S. *Science and technology of fruit wine production*. Academic Press, 2017. 727 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13641-0>.
18. Squadrone S., Brizio P., Stella C., Mantia M., Pedrivera S., Giordanengo G., et al. Distribution and bioaccu-

mulation of trace elements and lanthanides in apples from Northwestern Italy // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2020. Vol. 62. P. 126646. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126646>.

19. Ширшова А.А., Агеева Н.М., Прах А.В., Шелудько О.Н. Влияние сорта яблок на концентрацию аминокислот в свежих и сброженных яблочных соках и концентрацию ароматобразующих компонентов сидров // *Плодоводство и виноградарство Юга России*. 2020. N 66. С. 369–381. <http://doi.org/10.30679/2219-5335-2020-6-66-369-381>.

20. Bortolini D.G., Benvenuti L., Demiate I.M., Nogueira A., Alberti A., Zielinski A.A.F. A new approach to the use of apple pomace in cider making for the recovery of phenolic compounds // *LWT*. 2020. Vol. 126. P. 109316. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109316>.

21. Шелудько О.Н., Ширшова А.А., Прах А.В., Редька В.М., Бахметов Р.Н. Влияние технологии производства спиртов на органолептические показатели напитков из виноградного сырья // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2022. N 5.

C. 24–27. <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2022.5.5>.

22. Zhang Z., Lan Q., Yu Y., Zhou J., Lu H. Comparative metabolome and transcriptome analyses of the properties of *Kluyveromyces marxianus* and *Saccharomyces* yeasts in apple cider fermentation // *Food Chemistry: Molecular Sciences*. 2022. Vol. 4. P. 100095. <https://doi.org/10.1016/j.fochms.2022.100095>.

23. Moreno J., Peinado R. *Enological chemistry*. Academic Press, 2012. 429 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-69661-9>.

24. Robles A., Fabjanowicz M., Chmiel T., Płotka-Wasyłka J. Determination and identification of organic acids in wine samples. Problems and challenges // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 120. P. 115630. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115630>.

25. Han Y., Du J. A comparative study of the effect of bacteria and yeasts communities on inoculated and spontaneously fermented apple cider // *Food Microbiology*. 2023. Vol. 111. P. 104195. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2022.104195>.

REFERENCES

1. Onofri L. A note on the economics of fruit wines: state of the arts and research gaps. *Horticulturae*. 2022;8(2):163. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8020163>.

2. Calugar P.C., Coldea T.E., Salantă Pop C.R., Pasqualone A., Burja-Udrea C., Zhao H., et al. An overview of the factors influencing apple cider sensory and microbial quality from raw materials to emerging processing technologies. *Processes*. 2021;9(3):502. <https://doi.org/10.3390/pr9030502>.

3. Basalekou M., Kyraleou M., Kallithraka S. Authentication of wine and other alcohol-based beverages – future global scenario. In: *Future foods. Global trends, opportunities, and sustainability challenges*. Academic Press; 2022, vol. 38, p. 669-695. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91001-9.00028-1>.

4. Ranaweera K.R., Gonzaga L.S., Capone D.L., Bastian S.E.P., Jeffery D.W. Authenticity and traceability in the wine industry: from analytical chemistry to consumer perceptions. In: *Comprehensive foodomics*. Elsevier; 2021, p. 452-480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22876-X>.

5. Panasyuk A.L., Kuzmina E.I., Sviridov D.A., Kharlamova L.N., Shilkin A.A. Identifying methods of wine drinks counterfeit. *Aktual'nye voprosy industrii napitkov*. 2019;(3):169-173. (In Russian). <https://doi.org/10.21323/978-5-6043128-4-1-2019-3-169-173>.

6. Sandhu D., Morya S. A review on the comparative study of nutraceutically activated fruits and herbs based wines. *Applied and Natural Science Foundation*. 2022;14(2). <https://doi.org/10.31018/jans.v14i2.3429>.

7. Wang H., Zhang Y., Ren S., Pei J., Li Z. Athermal concentration of apple juice by forward osmosis: process performance and membrane fouling propensity. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;177:569-577. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.023>.

8. Medina S., Perestrelo R., Pereira R., Câmara J.S. Evaluation of volatilomic fingerprint from apple fruits to ciders: a useful tool to find putative biomarkers for each apple variety. *Foods*. 2020;9(12):1830. <https://doi.org/10.3390/foods9121830>.

9. Magalhães F., Krogerus K., Vidgren V., Sandell M., Gibson B. Improved cider fermentation performance and quality with newly generated *Saccharomyces cerevisiae* × *Saccharomyces eubayanus* hybrids. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2017;44(8):1203-1213. <https://doi.org/10.1007/s10295-017-1947-7>.

10. Lachenmeier D.W., Haupt S., Schulz K. Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2008;50(3):313-321. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2007.12.008>.

11. Antón M.J., Valles B.S., Hevia A.G., Lobo A.P. Aromatic profile of ciders by chemical quantitative, gas chromatography-olfactometry, and sensory analysis. *Journal of Food Science*. 2013;79(1):S92-S99. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12323>.

12. Rosend J., Kuldjārva R., Rosenvald S., Paalme T. The effects of apple variety, ripening stage, and yeast strain on the volatile composition of apple cider. *Heliyon*. 2019;5(6):01953. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01953>.

13. Guichard H., Poupard P., Legoahec L., Millet M., Bauduin R., Michel J., et al. *Brettanomyces anomalus*, a double drawback for cider aroma. *LWT*. 2019;102:214-222. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.12.033>.

14. Sousa A., Vareda J., Pereira R., Silva C., Câmara J.S., Perestrelo R. Geographical differentiation of apple ciders based on volatile fingerprint. *Food Research International*. 2020;137:109550. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109550>.

15. Vidot K., Rivard C., Vooren G.V., Sire R., Lahaie M. Metallic ions distribution in texture and phenolic content contrasted cider apples. *Postharvest Biology and Technology*. 2020;160:111046. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.111046>.

16. Gnilomedova N.V., Cherviakov S.N., Vesytova A.V. Physical methods for wine stabilization against crystalline haze. *Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie = Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2020;22(3):277-282. (In

Russian). <https://doi.org/10.35547/IM.2020.22.3.018>.

17. Kosseva M.R., Joshi V.K., Panesar P.S. *Science and technology of fruit wine production*. Academic Press; 2017. 727 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13641-0>.

18. Squadrone S., Brizio P., Stella C., Mantia M., Ped-
eriva S., Giordanengo G., et al. Distribution and bioaccu-
mulation of trace elements and lanthanides in apples
from Northwestern Italy. *Journal of Trace Elements in
Medicine and Biology*. 2020;62:126646. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126646>.

19. Shirshova A.A., Ageyeva N.M., Prakh A.V.,
Shelud'ko O.N. Influence of apple variety the con-
centration of amino acids in fresh and fermented ap-
ple juices and the concentration of aromatic forming
components of ciders. *Plodovodstvo i vinogradarstvo
Yuga Rossii = Fruit growing and viticulture of South
Russia*. 2020;(66):369-381. (In Russian). <http://doi.org/10.30679/2219-5335-2020-6-66-369-381>.

20. Bortolini D.G., Benvenuti L., Demiate I.M.,
Nogueira A., Alberti A., Zielinski A.A.F. A new approach to
the use of apple pomace in cider making for the recov-
ery of phenolic compounds. *LWT*. 2020;126:109316.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109316>.

21. Sheludko O.N., Shirshova A.A., Prakh A.V., Red-
ka V.M., Bakhmetov R.N. Influence of alcohol produc-

tion technology on the organoleptic characteristics of
beverages from grape raw materials. *Izvestiya vysshikh
uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya = Iz-
vestiya Vuzov. Food Technology*. 2022;(5):24-27. (In Rus-
sian). <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2022.5.5>.

22. Zhang Z., Lan Q., Yu Y., Zhou J., Lu H. Compar-
ative metabolome and transcriptome analyses of the
properties of *Kluyveromyces marxianus* and *Saccharo-
myces* yeasts in apple cider fermentation. *Food Chem-
istry: Molecular Sciences*. 2022;4:100095. <https://doi.org/10.1016/j.fochms.2022.100095>.

23. Moreno J., Peinado R. *Enological chemistry*. Ac-
ademic Press; 2012. 429 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-69661-9>.

24. Robles A., Fabjanowicz M., Chmiel T., Plot-
ka-Wasyłka J. Determination and identification of or-
ganic acids in wine samples. Problems and challenges.
TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019;120:115630.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115630>.

25. Han Y., Du J. A comparative study of the effect
of bacteria and yeasts communities on inoculated and
spontaneously fermented apple cider. *Food Microbi-
ology*. 2023;111:104195. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2022.104195>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ширшова Анастасия Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник
НЦ «Виноделие»,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
anastasiya_1987@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1428-5935>

Наталья Михайловна Агеева,
д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник НЦ «Виноделие»,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
ageyeva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9165-6763>

Шелудько Ольга Николаевна,
д.т.н., к.х.н., доцент,
заведующая НЦ «Виноделие»,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
scheludcko.olga@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1325-9762>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anastasia A. Shirshova,
Cand. Sci. (Engineering),
Senior Researcher,
Scientific Center "Wine-making",
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
anastasiya_1987@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1428-5935>

Natalia M. Ageyeva,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Chief Researcher,
Scientific Center "Wine-making",
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
ageyeva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9165-6763>

Olga N. Sheludko,
Dr. Sci. (Engineering), Cand. Sci. (Chemistry),
Associate Professor,
Head of Scientific Center "Wine-making",
Federal State Scientific Budget Institution
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
scheludcko.olga@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1325-9762>

Храпов Антон Александрович,
младший научный сотрудник
селекционно-биотехнологической лаборатории,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
hrapov-anton@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6436-1970>

Ульяновская Елена Владимировна,
д.с.-х.н., заведующая лабораторией сортоизучения
и селекции садовых культур,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
ulyanovskaya_e@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3987-7363>

Чернуцкая Евгения Анатольевна,
аспирант, младший научный сотрудник лаборатории
сортоизучения и селекции садовых культур,
Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства, виноградарства,
виноделия»,
350072, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39,
Российская Федерация,
ev.belenko95@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5140-9891>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 21.02.2023.
Одобрена после рецензирования 27.04.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Anton A. Khrapov,
Junior Researcher,
Selection and Biotechnological Laboratory,
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
hrapov-anton@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6436-1970>

Elena V. Ulyanovskaya,
Dr. Sci. (Agriculture),
Head of Laboratory of Variety Study and Breeding
of Garden Crops,
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
ulyanovskaya_e@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3987-7363>

Evgenia A. Chernutskaya,
Junior Researcher,
Laboratory of Variety Study and Breeding
of Garden Crops,
North-Caucasian Federal Scientific Center
of Horticulture, Viticulture, Wine-making,
39, 40-letiya Pobedy St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
ev.belenko95@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5140-9891>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 21.02.2023.
Approved after reviewing 27.04.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 579.66

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-245-254>

EDN: HUHAE



Исследование характеристик роста штаммов-продуцентов молочной кислоты с использованием глюкозного сиропа в качестве источника углерода

А.А. Суханова, Н.Л. Ертилецкая✉, А.Н. Бояндин, С.Н. Сырцов, А.А. Середа, Ю.А. Прокопчук, В.В. Бротт

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
г. Красноярск, Российская Федерация

Аннотация. В работе исследованы характеристики роста и продуктивности штаммов-продуцентов молочной кислоты *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (ВКПМ В-2368), *Lactobacillus acidophilus* 5 Дс (ВКПМ В-2846) и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (ВКМ В-1662) на стандартной среде MRS с использованием глюкозного сиропа в качестве углеродного субстрата. По результатам периодического культивирования выбранных штаммов в ферментерах объемом 5 л в течение 72 ч было установлено, что продуктивность снижается в ряду *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 > *Lactobacillus acidophilus* 5 Дс > *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*. Максимальную продуктивность по молочной кислоте 1,94 г/(л×ч) показал *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 с соответствующей степенью конверсии глюкозы 87%. После культивирования отмечено незначительное снижение содержания азота, калия и натрия в культуральной жидкости исследуемых штаммов-продуцентов. Содержание остальных макроэлементов (фосфора, кальция, серы, магния, бария и железа) для всех штаммов повысилось пропорционально добавлению глюкозного сиропа в ходе культивирования, что непосредственно связано с их значительным содержанием в его составе. Штаммы *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 и *Lactobacillus acidophilus* 5 Дс продуцировали рацемическую (DL)-молочную кислоту, в то время как штамм *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* продуцировал молочную кислоту с содержанием L-изомера 73%. Использование глюкозного сиропа в биотехнологических процессах может способствовать внедрению безотходного производства на соответствующих предприятиях.

Ключевые слова: молочнокислые бактерии, периодическое глубинное культивирование, молочная кислота, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactococcus lactis*

Финансирование. Проект «Исследование механизмов биodeградации образцов изделий на основе полилактида для прогнозирования скорости биodeструкции упаковочных изделий и тары в различных климатических условиях», № 2022110309011 поддержан Красноярским краевым фондом науки.

Для цитирования: Суханова А.А., Ертилецкая Н.Л., Бояндин А.Н., Сырцов С.Н., Середа А.А., Прокопчук Ю.А., Бротт В.В. Исследование характеристик роста штаммов-продуцентов молочной кислоты с использованием глюкозного сиропа в качестве источника углерода // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 245–254. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-245-254>. EDN: HUHAE.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Growth characteristics of lactic acid-producing strains using glucose syrup as a carbon source

Anna A. Sukhanova, Natalya L. Ertiletskaya✉, Anatoly N. Boyandin,
Sergey N. Syrtsov, Anna A. Sereda, Yulia A. Prokopchuk, Valeria V. Brott

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russian Federation

Abstract. This work investigates the growth and productivity characteristics of such lactic-acid producing strains, as *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (VKPM B-2368), *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds (VKPM B-2846) and *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (VKM B-1662) on standard MRS medium using glucose syrup as a carbon substrate. According to the results of batch cultivation of the selected strains in 5L fermenters for 72 h, the productivity was established to decrease in the *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 > *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds > *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* series. *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 showed the maximum lactic-acid productivity of 1.94 g/(l×h) with a glucose conversion degree of 87%. After cultivation, a

© Суханова А.А., Ертилецкая Н.Л., Бояндин А.Н., Сырцов С.Н., Середа А.А., Прокопчук Ю.А., Бротт В.В., 2023

slight decrease in the content of nitrogen, potassium and sodium in the culture liquid of the studied strains was observed. In all strains, the content of other macronutrients (phosphorus, calcium, sulphur, magnesium, barium and iron) increased in proportion to the addition of glucose syrup during cultivation, which is directly related to their significant content in its composition. The *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 and *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds strains produced racemic (DL) lactic acid, whereas *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* produced lactic acid with a 73% L-isomer content. The use of glucose syrup in biotechnological processes can contribute to the implementation of waste-free production in the respective enterprises.

Keywords: Lactic acid bacteria, batch submerged cultivation, lactic acid, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactococcus lactis*

Funding. Project «Research of biodegradation mechanisms of polylactide samples for prediction of biodegradation rate of packaging materials in various climates», № 2022110309011 was supported by Krasnoyarsk Regional Fund of Science.

For citation: Sukhanova A.A., Ertiletskaya N.L., Boyandin A.N., Syrtsov S.N., Sereda A.A., Prokopchuk Yu.A., Brott V.V. Growth characteristics of lactic acid-producing strains using glucose syrup as a carbon source. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):245-254. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-245-254>. EDN: HUHAE.

ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота) (МК) является важным сырьем пищевой (до 85%) и непищевой (до 15%) промышленности. В промышленных масштабах МК можно синтезировать двумя способами: химическим путем и микробной ферментацией. Второй способ наиболее предпочтителен и реализуем на производстве.

Среди продуцентов молочной кислоты выделяют бактериальные (в основном молочнокислые бактерии (МКБ) родов *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Enterococcus* и др.) и грибные штаммы (*Rhizopus*), некоторые виды дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*). Бактериальные продуценты молочной кислоты, или МКБ, отличаются тем, что имеют относительно короткую по сравнению с грибами лаг-фазу, благодаря чему продукция молочной кислоты начинается менее чем через 12 ч культивирования, а также имеют высокие показатели конверсии и меньшее время ферментации. Однако стоит учитывать необходимость строгого поддержания асептики при культивировании МКБ, т.к. бактериальные культуры чувствительны к контаминации. Анализ литературных данных показал, что из бактериальных продуцентов молочной кислоты выделяют такие виды, как *Lactobacillus acidophilus*, *L. casei*, *L. delbrueckii*, *L. paracasei*, *L. rhamnosus*, а также *Lactococcus lactis* [1–3]. Производство молочной кислоты *Lactobacillus* основано на сбраживании ценных сахаросодержащих субстратов, что значительно отражается на себестоимости конечного продукта [4]. Среди субстратов выделяют глюкозу, сахарозу, лактозу, мальтозу, ксилозу, арабинозу, мелассу и различные гидролизаты [5–7]. Известно, что *L. paracasei* могут расти на питательных средах MRS, содержащих глюкозу, сахарозу и мелассу. Штамм *Lactobacillus casei* C-1 (B-5726) способен ферментировать лактозу, содержащуюся в молочной сыворотке [8]. Гетероферментные культуры *Lactobacillus plantarum* 1058 и *L. bulgaricus* 1332 способны использовать в качестве источников углерода простые сахара. Однако выход МК на среде с глюкозой в 1,4–2,3 раза больше, чем на средах с сахарозой, лактозой, мальтозой, ксилозой и арабинозой [9]. В случае использования комплексных субстратов (ги-

дролитов, патоки, сиропов) выходы МК составляют от 30 до 50 г/л по разным источникам [6, 10]. Помимо редуцирующих веществ, в составе таких субстратов необходимо учитывать наличие примесей в виде макро- и микроэлементов, что также может повлиять на процесс ферментации и дальнейшую очистку молочной кислоты.

Кроме источника углерода, немаловажными факторами являются источники азота, pH, температура и способ культивирования, которые могут влиять на количество культуры и ее продуктивность. Среди азотсодержащих органических веществ выделяют растительные, животные, дрожжевые гидролизаты и экстракты – необходимые компоненты комплексных питательных сред для культивирования МКБ. *Lactobacillus* весьма требовательны к составу среды, наличию аминокислот, витаминов и других факторов роста, ограниченное количество которых способно снижать исходную активность бактерий.

Ввиду широкого круга сфер использования МК, особое значение имеет ее энантиомерная чистота и понимание соотношения L- и D-изомеров, что в дальнейшем определяет ее применение. В пищевой промышленности применение рацематов нежелательно из-за плохой усвояемости D-молочной кислоты организмом, а в полимерной промышленности использование рацемата затрудняет получение кристаллического полилактида [11, 12]. Соотношение изомеров в МК напрямую зависит от штамма-продуцента и обусловлено его ферментативной системой [13].

Целью данного исследования было сравнение продуктивности штаммов-продуцентов молочной кислоты *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (ВКПМ В-2368), *Lactobacillus acidophilus* 5 Дс (ВКПМ В-2846) и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (ВКМ В-1662) при периодическом глубинном культивировании с использованием глюкозного сиропа в качестве углеродного субстрата. Данный субстрат перспективен, т.к. является продуктом гидролиза растительного крахмалосодержащего сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования проанализированы 3 штамма-продуцента молочной кислоты: *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*

19-11 (ВКПМ В-2368) (далее – *L. delbrueckii*), *Lactobacillus acidophilus* 5 Дс (ВКПМ В-2846) (далее – *L. acidophilus*) и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (ВКМ В-1662) (далее – *L. lactis*). Штаммы *L. delbrueckii* и *L. acidophilus* 5 Дс приобретены во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов. Штамм *L. lactis* был предоставлен коллегами из Университета ИТМО. Для культивирования бактерий использовали стандартную питательную среду MRS [14] следующего состава: дрожжевой экстракт – 4 г/л, мясной экстракт/пептон – 10 г/л, гидролизат казеина – 10 г/л, цитрат аммония (двузамещенный) – 2 г/л, ацетат натрия – 5 г/л, K_2HPO_4 – 2 г/л, $MgSO_4 \times 7 H_2O$ – 0,20 г/л, $MnSO_4 \times 4 H_2O$ – 0,05 г/л, углеводы – 20 г/л. Готовую среду стерилизовали в паровом стерилизаторе ВК-75 (АО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов», Россия) при 0,5 атм 30 мин.

В качестве источника углеводов использовали глюкозный сироп (ГС), получаемый из крахмала АО «Аминосиб» (г. Ишим, Тюменская область, Россия). Входной контроль сырья включал определение декстрозного эквивалента ГС по методике, описанной в ГОСТ Р 50549-93¹, и исследование элементного состава ГС с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) согласно ЕРА. По данным производителя, ГС содержал сухого вещества от 30–32%, декстрозный эквивалент 95%, глюкозу 95%, высшие сахара макс. 5%.

Инокулят для каждого продуцента получали в асептических условиях из 3-х пробирок с рабочей культурой, выращенной на полужидкой среде MRS, и предварительно культивировали в колбах с 500 мл жидкой стерильной питательной среды MRS на шейкере-инкубаторе ES-20 (Biosan, Латвия) в течение 12 ч. Полученный инокулят с концентрацией клеток порядка 10^7 КОЕ/л асептически переносили в ферментер объемом 5 л Sartorius Biostat Aplus (Biostat, Германия) с 2,8 л стерильной жидкой среды MRS. Концентрацию клеток определяли путем прямого подсчета клеток в камере Горяева 0,1 мл инокулята с последующими расчетами. Культивирование проводили в течение 72 ч при температуре 40 (для *L. delbrueckii* и *L. acidophilus*) или 32 °С (для *L. lactis*) и оборотах мешалки 150 об/мин. pH поддерживали на уровне 4,0–6,5 путем добавления карбоната кальция в качестве нейтрализующего агента в количестве 4% на этапе приготовления питательной среды для ферментера, а также добавлением его в процессе культивирования по мере необходимости. Для поддержания оптимальной концентрации глюкозы 20 г/л при ее снижении периодически добавляли ГС. Далее сразу после загрузки инокулята в ферментер и в дальнейшем через каждые 4 ч асептически проводили отбор проб культуральной жидкости для определения оптической плотности, концентрации клеток (через каждые 12 ч), концентрации глюкозы и молочной кислоты. По окончании культивирования определяли элементный состав культуральной жид-

кости, а также использовали ее для определения стереоизомера молочной кислоты.

Изменение биомассы клеток в процессе развития культуры регистрировали оптическими показателями культуры. 1 мл культуральной жидкости разводили 5 мл дистиллированной воды и перемешивали. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре при длине волны 440 нм против воды, определяя абсолютное значение по калибровочному графику². Концентрацию глюкозы в культуральной жидкости устанавливали фотометрическим методом с использованием готового набора «Глюкоза ФКД» (ООО «Фармацевтика и клиническая диагностика», Россия) согласно инструкции. Концентрацию молочной кислоты определяли фотометрическим методом по методике, описанной Борщевской и др. [15]. Для калибровки использовали водные растворы молочной кислоты с известной концентрацией. Концентрацию биомассы определяли весовым методом, высушивая отмытые клетки навески при температуре 105 °С до постоянной массы.

Сравнительные показатели роста штаммов-продуцентов молочной кислоты определяли по следующим формулам:

1) продуктивность культуры за промежуток времени dt (в г/(л×ч):

$$Y_p = dP/dt, \quad (1)$$

где dP – концентрация молочной кислоты (г/л) в момент времени t (в г/(л×ч);

2) скорость потребления субстрата культурой в данный момент:

$$Y_s = dS/dt, \quad (2)$$

где dS – количество потребленной глюкозы в пересчете на объем культуральной среды (в г/л) в момент времени t ;

3) степень конверсии субстрата (в %):

$$C_s = \Delta S / \Delta P \times 100\%, \quad (3)$$

где ΔS и ΔP – потребление субстрата и продуктивность за все время культивирования соответственно.

Содержание микро- и макроэлементов в исходной питательной среде и конечных культуральных жидкостях определяли так же, как и для ГС. Для анализа пробы разводили в 100 раз и подкисляли соляной кислотой (ООО «Сигма Тэк», Россия) в соотношении 1:100. Калибровка прибора выполнена с использованием многоэлементных стандартов Merck (Германия) и Fluka (Швейцария), одноэлементных стандартов фосфора (CGP10) и магния (CGMG10) Inorganic ventures (США), а также CaO и Na_2SO_4 (ос.ч.). В качестве внутреннего стандарта использовали скандий (5 мг/л) (Fluka, Швейцария).

Соотношение L- и D-изомеров молочной кислоты в конечной культуральной жидкости определяли по

¹ ГОСТ Р 50549-93. Продукты гидролиза крахмала. Определение восстанавливающей способности и эквивалента глюкозы. Метод постоянного титра Лейна и Эйнона. М.: Госстандарт России, 1993. 11 с.

² Волова Т.Г., Шишакская Е.И., Сински Э.Дж. Современные аппаратура и методы исследования биологических систем. Большой практикум: учеб. пособие. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013.

модифицированной методике, описанной в [16], после дериватизации α -ментолом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам культивирования 3-х штаммов-продуцентов молочной кислоты на ГС в ферментере объемом 5 л установлены различия в потреблении субстрата и продуктивности МКБ (табл. 1). Определенный декстрозный эквивалент использованного ГС составил 98,4%, что несколько превысило паспортные данные, также отмечено повышенное по сравнению с другими элементами содержание (от 0,5 до 2,5%) таких микроэлементов, как сера, натрий, фосфор, кальций, калий и магний (данные не приведены).

Исследования основных характеристик роста в лаг-фазе при культивировании штаммов-продуцентов показали, что у МКБ *L. lactis* она практически отсутствует по сравнению с *L. delbrueckii* и *L. acidophilus*. Стоит отметить, что при одинаковой скорости потребления субстрата в данной фазе продуктивность *L. delbrueckii* и *L. acidophilus* различалась в 3,4 раза, что, скорее всего, связано со способностью *L. delbrueckii* быстрее адаптироваться к условиям культивирования.

При сравнении штаммов-продуцентов в экспоненциальной фазе отмечено, что для *L. delbrueckii* она составляет 12 ч и менее длительна, чем для других продуцентов. Максимальная скорость потребления субстрата зарегистрирована для *L. acidophilus* (5,77 г/(л×ч)), тогда как у *L. delbrueckii* и *L. lactis* аналогичный показатель составил 3,53 и 2,31 г/(л×ч) соответственно. По продукции МК *L. acidophilus* и *L. delbrueckii* были сопоставимы (5,80 г/(л×ч)) и в 4 раза превышали данный показатель у *L. lactis*.

Длительность стационарной фазы *L. lactis* составила 52 ч, *L. delbrueckii* и *L. acidophilus* – 48 и 40 ч соответственно. Скорость потребления субстрата в данной фазе значительно снизилась, так же как и продуктивность МК, которая составила 1,07; 0,75 и 0,49 г/л соответственно для *L. lactis*, *L. delbrueckii* и *L. acidophilus*.

По окончании культивирования общее потребление глюкозы за 72 ч для *L. acidophilus* составило 189,9 г/л, для *L. delbrueckii* – 151,7 г/л, для *L. lactis* – 64,7 г/л. Степень конверсии для данных продуцентов находилась в пределах от 67 до 87%. Несмотря на выход МК 51,6 г/л для *L. lactis*, что в 2,4 раза меньше других продуцентов, его степень конверсии была выше, чем у *L. acidophilus*. Данный показатель может оказать определенное влияние при масштабировании процессов культивирования. Среди исследованных продуцентов максимальной производительностью обладает *L. delbrueckii* с выходом МК до 132 г/л.

При сравнении полученных данных с опубликованными исследованиями обнаружены различия в показателях. В работе Бочковой и др. [17] при молочнокислом брожении *L. delbrueckii* ВКПМ В-8744 на среде с концентрацией сахара 120–130 г/л общая продуктивность процесса составила 2,92–2,96 г/(л×ч), выход молочной кислоты на стадии брожения – 94–95%, коэффициент биоконверсии сахара – 0,96. Это в 1,5 раза выше, чем показатели *Lactobacillus delbrueckii* на ГС. Однако в работе Шавыркиной и др. (2021) при культивировании *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 21В на нативном ферментативном водном гидролизате технической целлюлозы плодовых оболочек овса выход молочной кислоты составил 76,7%, что более чем на 10% меньше, чем при культивировании *L. delbrueckii* на глюкозном сиропе [18].

Полученные показатели роста *L. acidophilus* на ГС были несколько выше, чем в исследовании Шиповской и др. [2] при культивировании *L. acidophilus* на молочной сыворотке. Зарегистрированная скорость образования и выхода целевого продукта составили 0,78 г/(л×ч) и 79,96% соответственно.

По данным исследования Илушки и соавторов [3], при сравнении штаммов МКБ *L. lactis* CH5, *Lactobacillus helveticus* В-4040 и *L. delbrueckii* А 20 на стандартной MRS с глюкозой наиболее перспективным продуцентом МК стал штамм *L. lactis* CH5, про-

Таблица 1. Сравнительные показатели роста штаммов-продуцентов молочной кислоты

Table 1. Comparative growth rates of lactic acid-producing strains

Наименование показателя	Штаммы-продуценты		
	<i>L. delbrueckii</i>	<i>L. acidophilus</i>	<i>L. lactis</i>
Продолжительность лаг-фазы, ч	12	12	4
Скорость потребления субстрата в лаг-фазе, г/(л×ч)	0,34	0,35	–
Продуктивность в лаг-фазе, г/(л×ч)	1,31	0,38	–
Продолжительность экспоненциальной фазы, ч	12	20	20
Скорость потребления субстрата в экспоненциальной фазе, г/(л×ч)	3,53	5,77	2,31
Продуктивность в экспоненциальной фазе, г/(л×ч)	5,77	5,80	1,45
Продолжительность стационарной фазы, ч	48	40	52
Скорость потребления субстрата в стационарной фазе, г/(л×ч)	2,39	1,98	0,39
Продуктивность в стационарной фазе, г/(л×ч)	1,07	0,75	0,49
Потребление глюкозы, г/л	151,7	189,9	64,7
Концентрация биомассы, г/л	3,62	2,0	0,95
Выход молочной кислоты, г/л	132,0	127,3	51,6
Продуктивность, г/(л×ч)	1,94	1,87	0,76
Степень конверсии, %	87,0	67,0	79,7

дуктивность которого оказалась в 2 раза выше, чем у использованных в работе лактобацилл, – до 90 г/л, при этом количество потребляемой глюкозы составило 115 г/л, что в принципе коррелирует с приведенными в данной статье показателями.

Для понимания влияния макро- и микроэлементов, содержащихся в среде и в ГС, используемом для подпитки, на рост МКБ были проанализированы образцы культуральной жидкости до и после культивирования (табл. 2).

По данным табл. 2, после 72 ч культивирования отмечено незначительное снижение содержания азота, калия и натрия в культуральной жидкости исследуемых штаммов-продуцентов. Содержание остальных макроэлементов (фосфора, кальция, серы, магния, бария и железа) для всех штаммов повысилось пропорционально добавлению ГС в ходе культивирования, что непосредственно связано с их значительным содержанием в составе ГС.

Увеличение кальция было обусловлено включением его значительного содержания в состав ГС и непосредственным внесением карбоната кальция во время культивирования для нейтрализации pH. Данные табл. 2 коррелируют с данными, представленными в табл. 1. Известно, что одна молекула Ca^{2+} с молекулярной массой 40 г/л используется на нейтрализацию 2-х молекул МК ($\text{CH}_3\text{-CHON-COO}$)₂ с молекулярной массой 178 г/л. На примере *L. delbrueckii* количество кальция в культуральной жидкости по окончании ферментации составило порядка 20 г/л, тогда как МК должно быть не менее 89 г/л.

Результаты хроматографического анализа ментоловых эфиров молочной кислоты, содержащейся в культуральной жидкости исследованных штаммов, показаны на рисунке. Установлено, что *L. delbrueckii* производит рацемат молочной кислоты, доля L-изомера в котором варьировалась в пределах 44,92–48,75%. *L. acidophilus* также продуцирует рацемат молочной

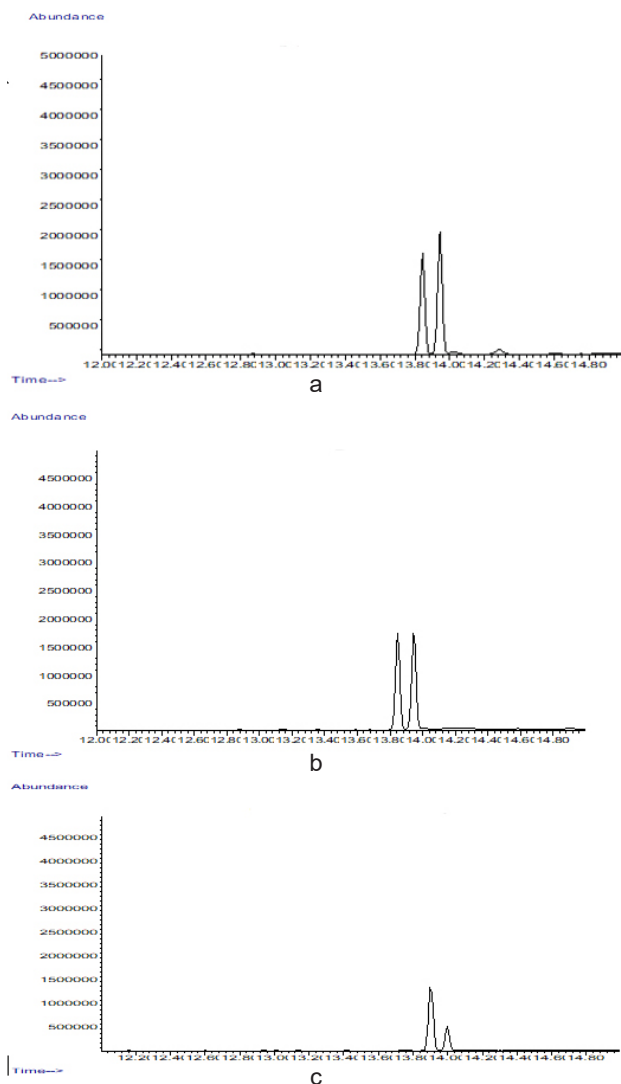
Таблица 2. Изменение элементного состава культуральной жидкости после 72 ч ферментации 3-х штаммов молочнокислых бактерий на среде MRS

Table 2. Changes in the elemental composition of the culture liquid after 72 h of fermentation of 3 strains of lactic acid bacteria on MRS medium

Элемент	Содержание в исходной среде, мг/л	Содержание в культуральной жидкости после 72 ч культивирования, мг/л		
		<i>L. delbrueckii</i>	<i>L. acidophilus</i>	<i>L. lactis</i>
Азот общий	3495	2675	2550	2580
Натрий	1276,6	1223,1	1233,2	1235,2
Калий	1019,1	922,7	886,6	846,1
Фосфор	345,8	369,1	351,8	324,7
Кальций	200,2	19422,3	16362	8428,4
Сера	118,4	192,7	176,5	178,3
Магний	29,7	153,9	49,8	71,1
Марганец	12,6	17,4	12,6	12,7
Железо	3,9	9,8	3,9	1,2
Цинк	0,68	1,16	1,4	2,83
Бор	0,4	0,17	0,33	0,28
Алюминий	0,4	7,1	0,83	0,57
Индий	0,37	0,55	0,06	0
Мышьяк	0,22	0,45	0,34	0,06
Стронций	0,19	8,55	5,65	5,44
Титан	0,18	0,21	0,59	0
Селен	0,14	0,1	0,04	0
Медь	0,049	0	0,13	0,071
Никель	0,043	0	0	0
Барий	0,031	0,535	0,1	0,162
Кобальт	0,029	0,02	0,04	0,01
Хром	0,023	0,09	0,05	0,01
Ванадий	0,02	0	0,04	0,03
Свинец	0,01	0,09	0,02	0
Висмут	0,01	0	0	0,04
Литий	0,01	0,06	0,04	0,03
Галлий	0,002	0,01	0,03	0,01
Сурьма	0,002	0,061	0,08	0

кислоты с содержанием L-молочной кислоты в пределах 49,35–52,11%. В отличие от них *L. lactis* показал количественное преобладание доли L-молочной кислоты с примесью D-изомера 27%.

Из литературных источников известно, что L-изомер способны продуцировать МКБ родов *Streptococcus*,



Результаты хроматографического анализа ментильных эфиров молочной кислоты, содержащихся в конечной культуральной жидкости *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (a), *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds (b) и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (c)

Results of the chromatographic analysis of menthyl lactates contained in the final culture liquid of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (a), *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds (b) and *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (c)

Pediococcus, *Lactococcus* и *Lactobacillus*. D-изомер могут продуцировать только отдельные штаммы рода *Lactobacillus* [19], смесь 2-х стереоизомеров обычно продуцируется гомоферментативными бактериями. Среди кокковых форм рода *Lactococcus* молочную кислоту в D-конфигурации продуцируют виды *Streptococcus cremoris*, *S. lactis*, *Lactobacillus bulgaricus*, *L. lactis*, виды рода *Pediococcus* образуют МК в DL-конфигурации. Применение реконструктивных технологий позволяет получить виды бактерий, продуцирующие отдельные изомеры L- и D-молочной кислоты. У некоторых микроорганизмов, таких как *Corynebacterium glutamicum*, *Escherichia coli* и дрожжей *Schizosaccharomyces pombe*, отсутствует активность пируватформатлиазы и лактатдегидрогеназы (ЛДГ), и эти гены могут быть вставлены через генные источники L-/D-LDH из молочнокислых бактерий, крупного рогатого скота и грибов для экспрессии гена D(-)-LDH из молочнокислых бактерий с получением энантимерных изомеров в минимальной среде с оптической чистотой >99,9% [20]. Стоит отметить, что существует необходимость понимания количественного соотношения L- и D-изомеров МК, т.к. включения D-изомеров до 15% могут приводить к получению биоразлагаемых полимеров с полукристаллической структурой, а не рацемата [21].

По результатам данной работы установлено, что штаммы *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 и *L. acidophilus* 5 Ds обладают высокими показателями продуктивности по МК, однако продуцируют ее рацематы, что ограничивает сферы их использования в промышленности. Для получения биоразрушаемого полимера полилактида из исследуемых продуцентов наиболее предпочтителен *Lactococcus lactis*, т.к. он производит смесь молочной кислоты с более высоким содержанием L-изомера, в связи с его более высокой стереочистотой, что является важным показателем при производстве кристаллического полилактида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам периодического глубинного культивирования штаммов МКБ *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11 (ВКПМ В-2368), *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds (ВКПМ В-2846) и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* (ВКМ В-1662) наиболее продуктивным из выбранных оказался штамм *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* 19-11, который позволяет получать до 1,94 г/(л×ч) молочной кислоты с конечным ее выходом 132,0 г/л за 72 ч культивирования. *Lactobacillus acidophilus* 5 Ds и *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* продемонстрировали продуктивность 1,87 и 0,76 г/(л×ч) соответственно. Все исследованные штаммы продуцировали рацематы молочной кислоты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Solval K.M., Chouljenko A., Chotiko A., Sathivel S. Growth kinetics and lactic acid production of *Lactobacillus plantarum* NRRL B-4496, *L. acidophilus* NRRL B-4495, and *L. reuteri* B-14171 in media containing egg white hydrolysates // LWT. 2019. Vol. 105. P. 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.058>.
2. Shipovskaya E.A., Eveleva V.V., Cherpalova T.M.

Biosynthetic activity study of *Lactobacillus acidophilus* lactic acid bacteria in the lactose fermentation of whey // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 4. С. 635–642. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-635-642>.

3. Илушка И.В., Доценко С.П. Влияние основных факторов процесса культивирования на кислото-

образующую способность продуцента молочной кислоты *Lactococcus lactis* CH5 // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2012. N 82. С. 48–57.

4. Самуйленко А.Я., Гринь С.А., Еремец В.И., Шинкарев С.М., Неминущая Л.А., Скотникова Т.А. [и др.]. Тенденции развития производства молочной кислоты // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. N 1. С. 162–166.

5. Шинкарев С.М., Самуйленко А.Я., Неминущая Л.А., Скотникова Т.А., Павленко И.В., Рубцова Г.Н. [и др.]. Совершенствование микробиологического синтеза молочной кислоты // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. N 18. С. 165–170.

6. Евелева В.В., Коршунова Н.А., Баракова Н.В. Перспективные сырьевые источники для производства молочной кислоты // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке: IX Международная научно-техническая конференция (г. Санкт-Петербург, 13–15 ноября 2019 г.). СПб.: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2019. Т. 2. С. 74–78.

7. Wang J., Wang Q., Xu Z., Zhang W., Xiang, J. Effect of fermentation conditions on L-lactic acid production from soybean straw hydrolysate // Journal of Microbiology and Biotechnology. 2015. Vol. 25, no. 1. P. 26–32. <https://doi.org/10.4014/jmb.1405.05025>.

8. Бондарева О.В., Толкачева А.А., Некрасова Н.А., Шуваева Г.П., Черенков Д.А., Корнеева О.С. Подбор оптимальных условий биосинтеза молочной кислоты // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. Т. 84. N 1. С. 112–117. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-1-112-117>.

9. Саламатзаде А.А., Ганбаров Х.Г., Кафшдарджалал А.М. Влияние условий культивирования на продуцирование молочной кислоты у бактерий рода *Lactobacillus* // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2011. N 2. С. 73–77.

10. Мингазова Л.А., Канарский А.В., Крякунова Е.В., Канарская З.А. Синтез молочной кислоты грибом *Rhizopus oryzae* F-1030 на питательных средах из сульфитных щелоков // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2020. N 2. С. 146–158. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2020-2-146-158>.

11. Kawai Y., Saito T., Konno T., Itoh T. Compositional characteristics of lactic acids produced by *Lactobacil-*

lus acidophilus group lactic acid bacteria // Animal Science and Technology. 1996. Vol. 67, no. 7. P. 621–629.

12. Shibata K., Flores D.M., Kobayashi G., Sonomoto K. Direct L-lactic acid fermentation with sago starch by a novel amylolytic lactic acid bacterium, *Enterococcus faecium* // Enzyme and Microbial Technology. 2007. Vol. 41, no. 1-2. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.12.020>.

13. Колеснов А.Ю., Володина Е.М., Альперович Е.Д. Ферментативный анализ изомеров молочной кислоты в молочных продуктах и сырье // Пищевая промышленность. 1997. N 3.

14. De Man J.C., Rogosa M., Sharpe M.E. A medium for the cultivation of lactobacilli // Journal of Applied Bacteriology. 1960. Vol. 23, no. 1. P. 130–135. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1960.tb00188.x>.

15. Борщевская Л.Н., Гордеева Т.Л., Калинина А.Н., Синецкий С.П. Спектрофотометрическое определение молочной кислоты // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. N 8. С. 787–790. <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>.

16. Ding X., Lin Sh., Weng H., Liang J. Separation and determination of the enantiomers of lactic acid and 2-hydroxyglutaric acid by chiral derivatization combined with gas chromatography and mass spectrometry // Journal of Separation Science. 2018. Vol. 41, no. 12. P. 2576–2584. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701555>.

17. Бочкова А.П., Евелева В.В. Технология молочной кислоты с использованием селекционированного штамма молочнокислых бактерий *Lactobacillus delbrueckii* ВКПМ в-8744 // Успехи современного естествознания. 2005. N 9. С. 68–68.

18. Шавыркина Н.А., Скиба Е.А. Получение молочной кислоты из шелухи овса // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 1. С. 99–106. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-99-106>.

19. Carr F.J., Chill D., Maida N. The lactic acid bacteria: a literature survey // Critical Reviews in Microbiology. 2002. Vol. 28, no. 4. P. 281–370. <https://doi.org/10.1080/1040-840291046759>.

20. Abedi E., Hashemi S.M.B. Lactic acid production-producing microorganisms and substrates sources-state of art // Heliyon. 2020. Vol. 6, no. 10. P. e04974. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04974>.

21. Annunziata M., Natri L., Cecoro G., Guida L. The use of Poly-D, L-lactic acid (PDLLA) devices for bone augmentation techniques: a systematic review // Molecules. 2017. Vol. 22, no. 12. P. 2214. <https://doi.org/10.3390/molecules22122214>.

REFERENCES

1. Solval K.M., Chouljenko A., Chotiko A., Sathivel S. Growth kinetics and lactic acid production of *Lactobacillus plantarum* NRRL B-4496, *L. acidophilus* NRRL B-4495, and *L. reuteri* B-14171 in media containing egg white hydrolysates. LWT. 2019;105:393–399. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.058>.

2. Shipovskaya E.A., Eveleva V.V., Cherpalova T.M. Biosynthetic activity study of *Lactobacillus acidophilus* lactic acid bacteria in the lactose fermentation of whey. Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry

and Biotechnology. 2019;9(4):635–642. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-635-642>.

3. Ilushka I.V., Dotsenko S.P. The influence of glucose and yeast autolysate concentration and the method of cultivation on productivity of lactic acid producer *Lactococcus lactis* CH5. Politematicheskii setevoi elektronnyi nauchnyi zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University. 2012;(82):48–57. (In Russian).

4. Samuilenko A.Ya., Grin' S.A., Eremets V.I.,

Shinkarev S.M., Neminushchaya L.A., Skotnikova T.A., et al. Lactic acid production development trends. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2017;20(1):162-166. (In Russian).

5. Shinkarev S.M., Samuilenko A.Ya., Neminushchaya L.A., Skotnikova T.A., Pavlenko I.V., Rubtsova G.N., et al. Improving the microbiological synthesis of lactic acid. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2017;20(18):165-170. (In Russian).

6. Eveleva V.V., Korshunova N.A., Barakova N.V. Promising raw materials for the production of lactic acid. In: *Nizkotemperaturnye i pishchevye tekhnologii v XXI veke: IX Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya = Low temperature and food technologies in the 21st century: IX International Scientific and Technical Conference*. 13-15 November 2019, Saint Petersburg. Saint Petersburg; 2019, vol. 2, p. 74-78. (In Russian).

7. Wang J., Wang Q., Xu Z., Zhang W., Xiang, J. Effect of fermentation conditions on L-lactic acid production from soybean straw hydrolysate. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2015;25(1):26-32. <https://doi.org/10.4014/jmb.1405.05025>.

8. Bondareva O.V., Tolkacheva A.A., Nekrasova N.A., Shuvaeva G.P., Cherenkov D.A., Korneeva O.S. Selection of optimal conditions for the lactic acid biosynthesis. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2022;84(1):112-117. (In Russian). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-1-112-117>.

9. Salamatzadekh A.A., Ganbarov Kh.G., Kafshardzhalal A.M. Influence of culture conditions on the production of lactic acid in bacteria of the genus *Lactobacillus*. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki = Bulletin of the MSRU. Series: Natural Sciences*. 2011;(2):73-77. (In Russian).

10. Mingazova L.A., Kanarsky A.V., Kryakunova E.V., Kanarskaya Z.A. Lactic acid synthesis by fungus *Rhizopus oryzae* F-1030 on growth media based on sulphite liquors. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal = Bulletin of Higher Educational Institutions. Russian Forestry Journal*. 2020;(2):146-158. (In Russian). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2020-2-146-158>.

11. Kawai Y., Saito T., Konno T., Itoh T. Compositional characteristics of lactic acids produced by *Lactobacillus acidophilus* group lactic acid bacteria. *Animal Science and Technology*. 1996;67(7):621-629.

12. Shibata K., Flores D.M., Kobayashi G., Sonomoto K. Direct L-lactic acid fermentation with sago starch by a novel amylolytic lactic acid bacterium, *Enterococcus faecium*. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;41(1-2):149-155. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.12.020>.

13. Kolesnov A.Yu., Volodina E.M., Al'perovich E.D. Enzymatic analysis of lactic acid isomers in dairy products and raw materials. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 1997;(3). (In Russian).

14. De Man J.C., Rogosa M., Sharpe M.E. A medium for the cultivation of lactobacilli. *Journal of Applied Bacteriology*. 1960;23(1):130-135. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1960.tb00188.x>.

15. Borshchevskaya L.N., Gordeeva T.L., Kalinina A.N., Sineokii S.P. Spectrophotometric determination of lactic acid. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*. 2016;71(8):787-790. (In Russian). <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>.

16. Ding X., Lin Sh., Weng H., Liang J. Separation and determination of the enantiomers of lactic acid and 2-hydroxyglutaric acid by chiral derivatization combined with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2018;41(12):2576-2584. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701555>.

17. Bochkova A.P., Eveleva V.V. Lactic acid technology using a selected strain of lactic acid bacteria *Lactobacillus delbrueckii* VKPM v-8744. *Uspekhi sovremenno estestvoznaniya*. 2005;(9):68-68. (In Russian).

18. Shavyrkina N.A., Skiba E.A. Obtaining lactic acid from oat husks. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(1):99-106. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-99-106>.

19. Carr F.J., Chill D., Maida N. The lactic acid bacteria: a literature survey. *Critical Reviews in Microbiology*. 2002;28(4):281-370. <https://doi.org/10.1080/1040-840291046759>.

20. Abedi E., Hashemi S.M.B. Lactic acid production-producing microorganisms and substrates source-state of art. *Heliyon*. 2020;6(10):e04974. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04974>.

21. Annunziata M., Nastro L., Cecoro G., Guida L. The use of Poly-D, L-lactic acid (PDLLA) devices for bone augmentation techniques: a systematic review. *Molecules*. 2017;22(12):2214. <https://doi.org/10.3390/molecules22122214>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Суханова Анна Алексеевна,
к.б.н., старший научный сотрудник,
начальник ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
shumilova.ann@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna A. Sukhanova,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Head of DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
shumilova.ann@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>

Ертилецкая Наталья Леонидовна,
младший научный сотрудник ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
✉natalya.ertiletskaya@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Бояндин Анатолий Николаевич,
к.б.н., старший научный сотрудник
ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
boyandin@biopolymer.pro
<https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Сырцов Сергей Николаевич,
научный сотрудник ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
kaideil@list.ru
<https://orcid.org/0009-0001-6308-0031>

Середа Анна Алексеевна,
лаборант-исследователь ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
nensi.sereda@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0007-1891-4846>

Прокопчук Юлия Александровна,
лаборант-исследователь ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
batori_bloody@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4653-0319>

Бротт Валерия Викторовна,
лаборант-исследователь ОБПМ РЦ «КАС»,
Сибирский государственный университет науки
и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, г. Красноярск, пр-т им. газеты
Красноярский рабочий, 31,
Российская Федерация,
valerie_brt@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-5819-119X>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Natalya L. Ertiletskaya,
Junior Researcher,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
✉natalya.ertiletskaya@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Anatoly N. Boyandin,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
boyandin@biopolymer.pro
<https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Sergey N. Syrtsov,
Researcher,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
kaideil@list.ru
<https://orcid.org/0009-0001-6308-0031>

Anna A. Sereda,
Lab-assistant,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
nensi.sereda@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0007-1891-4846>

Yulia A. Prokopchuk,
Lab-assistant,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
batori_bloody@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4653-0319>

Valeria V. Brott,
Lab-assistant,
DBPM RC "SAS",
Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology,
31, Gazeta Krasnoyarski Rabochii Ave.,
Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation,
valerie_brt@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-5819-119X>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 05.04.2023.

Одобрена после рецензирования 26.04.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 05.04.2023.

Approved after reviewing 26.04.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 577.1:635

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-255-262>

EDN: FPSKAN



Биохимический состав плодов яблонь районированных сортов, произрастающих в разных агроценозах

Н.Л. Наумова*✉, А.А. Лукин*, Т.Н. Слепнёва**, Е.А. Велисевич*

*Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Российская Федерация

**Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр УрО РАН – структурное подразделение «Свердловская селекционная станция садоводства», г. Екатеринбург, Российская Федерация

Аннотация. Исследование вариабельности химического состава плодов под воздействием внешних факторов важно как с точки зрения процессов адаптации плодовых растений, так и в практических целях. Целью исследований явился сравнительный анализ биохимического состава яблок районированных сортов (Экранное осеннего срока созревания, Благая весть и Краса Свердловска зимних сроков созревания), произрастающих в разных агроценозах: в селекционной станции садоводства (с традиционной экстенсивной агротехникой возделывания) и в условиях крестьянско-фермерского хозяйства (с интенсивной агротехникой возделывания). Определено, что наименьшей вариабельностью для всех сортов яблок характеризовались такие показатели, как содержание нерастворимых пищевых веществ (1,4...1,6 г/100 г), для зимних плодов дополнительно количество флавоноидов (0,4%) и титруемая кислотность (1,5...1,7%), что позволяет считать их видоспецифичными. Уровни полифенолов и антиоксидантную активность зимних яблок можно рассматривать как сортоспецифичные свойства для плодов Благая весть (0,52...0,53 ммоль/л эквивалента галловой кислоты; 71,2...75,9%) и Краса Свердловска (0,65 ммоль/л эквивалента галловой кислоты; 89,7...90,1%) соответственно. Наибольшую зависимость от условий выращивания, т.е. особенностей агроценозов, проявили такие характеристики плодов, как содержание органических кислот, витамина С, сухих веществ, сахаров и минеральных элементов во всех сортах яблок, а в зимних сортах дополнительно сахарокислотный индекс. Яблоки осеннего срока созревания по биохимическому составу оказались более пластичными в ответ на изменение внешних факторов окружающей среды.

Ключевые слова: яблоки, биохимический состав, сорт, агроценоз

Для цитирования: Наумова Н.Л., Лукин А.А., Слепнёва Т.Н., Велисевич Е.А. Биохимический состав плодов яблонь районированных сортов, произрастающих в разных агроценозах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 255–262. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-255-262>. EDN: FPSKAN.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Biochemical composition of zoned apple varieties growing in different agroecosystems

Natal'ya L. Naumova*✉, Alexander A. Lukin*, Tat'yana N. Slepneva**, Evgenii A. Velisevich*

*South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russian Federation

**Ural Federal Agrarian Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – a structural unit of the Sverdlovsk Horticulture Selection Station, Yekaterinburg, Russian Federation

Abstract. The study of variability in the chemical composition of fruits under the influence of external factors is important both in terms of adaptation processes of fruit plants and for practical purposes. In this research, we aimed to carry out a comparative analysis of the biochemical composition of apples of such zoned varieties, as Ekranoe (autumn ripening), Blagaya Vest' and Krasa Sverdlovsk (winter ripening). The trees were growing in different agroecosystems: in a horticultural research station (conventional extensive cultivation) and in a farm (intensive cultivation). For all the studied apple varieties, the content of insoluble nutrients (1.4–1.6 g/100 g), as well as the level of flavonoids (0.4%) and titratable acidity (1.5–1.7%) for winter fruits, were characterized by the lowest variability among other indicators. These indicators, therefore, can be considered species-specific. The level of polyphenols and antioxidant activity of winter apples can be considered variety-specific indicators for Blagaya Vest' (0.52–0.53 mmol/l gallic acid equivalent; 71.2–75.9%) and Krasa Sverdlovsk (0.65 mmol/l gallic acid equivalent; 89.7–90.1%), respectively. In all apple varieties, the contents of organic acids, vitamin C, dry matter, sugars and

© Наумова Н.Л., Лукин А.А., Слепнёва Т.Н., Велисевич Е.А., 2023

mineral elements showed the greatest dependence on growing conditions. In winter varieties, this list also included the sugar/acid ratio. In terms of biochemical composition, autumn-ripening apples proved to be more responsive to changes in external environmental factors.

Keywords: apples, biochemical composition, variety, agroecocenosis

For citation: Naumova N.L., Lukin A.A., Slepneva T.N., Velisevich E.A. Biochemical composition of zoned apple varieties growing in different agroecoceneses. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):255-262. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-255-262>. EDN: FPSKAN.

ВВЕДЕНИЕ

В структуре плодородческой отрасли России яблоня – одна из самых распространенных плодовых культур. На долю плодов яблони от мирового производства всех фруктов приходится около 10,0%. Народнохозяйственное значение яблони заключается в высокой пищевой ценности плодов, т.к. они являются источником минеральных и органических веществ. Разнообразие сортов и огромный потенциал позволяют возделывать яблоню в различных климатических зонах [1]. Биохимический состав яблок обусловлен спецификой сорта, генотипическими особенностями, агроклиматическими условиями произрастания и уровнем агротехники. Значительный удельный вес при выборе сорта приходится на его экологическую устойчивость, продуктивность и качество плодов [2]. Кроме того, особое внимание стоит уделить и технологическим параметрам: размещению насаждений с учетом микроклимата, микрорельефа, экспозиции и крутизны склонов; уровню залегания грунтовых вод, плодородию почвы; качеству посадочного материала и его фитосанитарному состоянию; экологической устойчивости подвоев; современным конструкциям насаждений и др. [3–6].

Появление многочисленных сортов порождает необходимость подбора лучших из них применительно к внешним условиям конкретных территорий, а также формата хозяйствования и природопользования [7]. В районах с суровыми климатическими условиями Урала селекционерами достигнуты большие результаты по селекции яблони [6, 7], но совершенствование сортамента адаптивными сортами нового поколения, пригодными для интенсивных технологий возделывания с конкурентоспособными плодами на рынке, по-прежнему является актуальным [8].

Исследование вариативности химического состава плодов под воздействием внешних факторов значимо как с точки зрения процессов адаптации плодовых растений, так и в практических целях. Знание особенностей этого процесса важно и для увязки направленности селекционной работы с природными особенностями местности, местными подвоями, и для разработки способов активного регулирования химического состава плодов с целью дальнейшего успешного хранения и переработки [9–12].

Цель работы – провести сравнительный анализ биохимического состава яблок районированных сортов, произрастающих в разных агроценозах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований послужили плоды яблонь свердловской селекции сортов Экранное (осеннего срока созревания), Благая весть и Краса

Свердловска (зимних сроков созревания) урожая 2022 г., произрастающих в 2-х разных агроценозах: в условиях Свердловской селекционной станции садоводства – структурного подразделения Уральского федерального аграрного научно-исследовательского центра УрО РАН и в условиях ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А. (бренд «Григорьевские сады»). Климат в зоне проведения исследований континентальный.

Особенности агроценоза Свердловской селекционной станции садоводства следующие: расположение на юго-западном склоне Уктусских гор в природной зоне смешанных лесов в черте Чкаловского района г. Екатеринбурга Свердловской области (широта 56.769015, долгота 60.669223); почва дерново-подзолистая (pH 5,71–5,97); возраст плодовых культур – более 10 лет; подвой у исследуемых сортов яблонь семенной – Ранетка Пурпуровая; агротехника возделывания традиционная, экстенсивная, без орошения и удобрений.

Особенности агроценоза ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А. следующие: расположение в северной лесостепи Челябинской области в окрестностях д. Григорьевка Каслинского района (широта 56.158036, долгота 60.907736); почва дерновая (pH 6,17–7,42); возраст плодовых культур – 5–6 лет; подвой у исследуемых сортов яблонь вегетативно размножаемый клоновый 54-118; агротехника возделывания – по интенсивным технологиям (капельный полив и фертигация).

В свежих яблоках определяли общее содержание сухих веществ и влаги по ГОСТ 33977-2016, сахаров – по М 04-69-2011, органических кислот – по М 04-47-2012, нерастворимых пищевых волокон – по ГОСТ Р 54014-2010, флавоноидов – по Р 4.1.1672-2003, минеральных веществ – по МУК 4.1.1482-03 и МУК 4.1.1483-03, титруемую кислотность – по ГОСТ ISO 750-2013. В яблочных экстрактах определяли количество полифенолов по работе [13], витамина С – по исследованию [14], антиоксидантную активность (АОА) – по работе [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокое содержание сухих веществ (17,0–19,5%) было установлено у плодов яблонь, выращенных в условиях ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А., на фоне величины (11,8–15,0%) показателя идентичных сортов яблок Свердловской селекционной станции садоводства (табл. 1). Эта же тенденция была зафиксирована в общем содержании сахаров, что согласуется с общеизвестными данными о положительной корреляции ($r = 0,73$) между уровнем растворимых сухих веществ и суммой накопленных сахаров в плодах [16]. Оптимальным количеством сахаров в яблоках считают уровень 11–12% [17]. В этой связи продукция ИП

ГК(Ф)Х Филипповой А.А. с содержанием последних в диапазоне 13,7–17,4% выглядит более привлекательной. При детальном изучении фракционного состава сахаров определено, что во всех образцах яблок лидирующие позиции в количественном отношении занимает фруктоза (56–81%), затем следуют глюкоза (12–24%) и/или сахароза (до 32%) в зависимости от сорта и места произрастания культуры. Сахароза в яблоках сортов Экранное и Благая весть Свердловской селекционной станции садоводства не обнаружена. Как известно, содержание сахаров в плодах яблони зависит от погодных условий, уровня агротехники, положения яблока в кроне дерева, сроков созревания и т.д. [7, 11].

Основной кислотой плодов яблони является яблочная, она образуется из гексоз в процессе ды-

хания растительной клетки. Концентрация яблочной кислоты в яблоках зависит как от генетических особенностей сорта [18], агротехнических условий выращивания [19], так и от наличия высокомолекулярных сахаров – крахмала, клетчатки, при трансформации и распаде которых могут образовываться промежуточные продукты, необходимые для синтеза яблочной кислоты [20]. Определено существенное превосходство количества яблочной кислоты над уровнями янтарной (от 6 до 28 раз) и молочной (до 64 раз) кислот во всех пробах яблок. Молочная кислота не была обнаружена в яблоках сорта Благая весть Свердловской селекционной станции садоводства. Относительно высокое содержание анализируемых органических кислот в сравнительном аспекте было выявлено в плодовой продукции из г. Екатеринбурга.

Таблица 1. Биохимические показатели плодов яблони

Table 1. Biochemical parameters of apple fruits

Показатели	Результаты исследований яблок сорта					
	Экранное		Благая весть		Краса Свердловска	
	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.
Влага, %	86,0±1,5	80,5±1,6	88,2±2,3	82,6±1,8	85,0±1,7	83,0±1,9
Сухие вещества, %	14,0±0,5	19,5±0,4	11,8±0,3	17,4±0,3	15,0±0,4	17,0±0,2
Сахара, %, в т.ч.						
сахароза	– *	1,6±0,1	–	4,4±0,2	2,4±0,2	1,7±0,3
глюкоза	2,9±0,1	3,6±0,2	1,8±0,1	1,6±0,2	1,7±0,1	3,4±0,2
фруктоза	9,1±0,4	12,2±0,7	7,6±0,2	7,7±0,3	8,7±0,3	9,5±0,5
Органические кислоты, мг/кг, в т.ч.						
яблочная	7337,1±85,4	6529,3±77,2	24806,2±151,3	8297,0±88,2	29703,1±138,2	9025,1±101,4
янтарная	893,2±6,9	309,0±2,1	3145,3±27,8	1392,3±11,4	1527,2±19,6	326,0±2,7
молочная	871,4±6,2	327,1±2,8	–	279,0±4,8	463,2±5,7	988,7±7,3
Титруемая кислотность, %	1,0±0,1	1,4±0,1	1,7±0,1	1,5±0,1	1,7±0,1	1,7±0,1
Сахарокислотный индекс, о.е.	12,0±0,3	12,4±0,4	5,5±0,2	9,1±0,2	7,5±0,2	8,6±0,3
Нерастворимые пищевые волокна, г/100 г	1,6±0,1	1,5±0,1	1,6±0,1	1,4±0,1	1,5±0,1	1,6±0,1
Флавоноиды (в пересчете на рутин), %	0,05±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01
Полифенолы, ммоль/л экв. галловой кислоты	0,61±0,02	0,43±0,01	0,52±0,02	0,53±0,02	0,65±0,02	0,65±0,03
Витамин С, мг/100 г	9,8±0,3	4,4±0,1	11,0±0,5	4,8±0,1	21,1±0,9	16,5±0,6
Антиоксидантная активность, %	88,4±2,9	70,9±2,1	75,9±2,7	71,2±3,1	90,1±3,1	89,7±3,6

Примечание. * – не обнаружено.

Содержание аскорбиновой кислоты (витамина С) в плодах яблони является нестабильным и варьируется в зависимости от степени зрелости плодов, продолжительности хранения, температурного и водного режимов созревания и др. [22]. Определено, что плоды, полученные в условиях Свердловской селекционной станции садоводства, также отличались ее повышенным содержанием: яблоки сортов Экранное и Благая весть – в 2,2–2,3 раза, Краса Свердловска – на 27,9%.

Очень высокое значение титруемых кислот (более 1,0%) было характерно для всех сортов яблок без видимой привязки к месту произрастания. При этом их минимальный показатель был свойственен плодам осеннего срока созревания Свердловской селекционной станции садоводства. По мнению ряда исследователей, гармоничный вкус имеют, как правило, плоды с сахарокислотным индексом 15–25, в связи с чем для яблок из Свердловской селекционной станции садоводства изначально предопределены более кислые ноты во вкусе, не считая плодов сорта Экранное.

Величины нерастворимых пищевых волокон не имели резких колебаний в исследуемых сортах яблок, вариабельность показателя составила 1,4...1,6 г/100 г.

Доказано, что уровень фенольных веществ в яблоках, в том числе флавоноидов, в большей степени зависит от климатической зоны произрастания, типа почвы, количества солнечных дней, объема выпавших осадков и т.д., но из всех факторов самым значимым является сорт яблок [21]. Полученные результаты испытаний лишь подтвердили высказанное мнение. Внутрисортной разрозненности величин данных показателей не наблюдалось, за исключением яблок сорта Экранное (в плодах Свердловской селекционной станции садоводства количество полифенольных соединений было на 41,9% выше).

АОА плодов яблони связывают не только с содержанием полифенолов, но и аскорбиновой кислоты и Р-активных веществ [23], а также с количествами глутатиона (около 20%) и салициантов [22]. С другой стороны, в яблоках содержатся такие антиоксидантные соединения, как катехин, эпикатехин, процианидин, хлорогеновая, кумаровая и галловая кислоты [24]. Причем различия в составе антиоксидантов являются не только видоспецифичными, но и сортоспецифичными [25]. Поэтому определенный интерес представляло изучение антиоксидантных свойств испытываемых сортов яблок. Определено, что яблоки зимних

Таблица 2. Минеральный состав плодов яблони

Table 2. Mineral composition of apple fruits

Элементы	Результаты исследований яблок сорта					
	Экранное		Благая весть		Краса Свердловска	
	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.	Свердловская селекционная станция садоводства	ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.
Al	0,46±0,03	1,36±0,07	0,75±0,10	0,34±0,01	0,36±0,02	1,26±0,05
B	0,66±0,04	1,26±0,05	0,80±0,04	1,14±0,03	1,28±0,02	1,32±0,04
Ba	– *	0,121±0,010	0,140±0,020	0,045±0,001	0,150±0,020	0,070±0,002
Ca	36,5±0,7	55,1±1,6	91,1±2,4	80,0±1,9	126,4±6,2	58,3±1,7
Co	0,011±0,001	–	–	–	–	0,018±0,001
Cr	0,013±0,001	0,020±0,001	–	–	0,021±0,001	0,024±0,001
Cu	0,15±0,04	0,21±0,02	0,18±0,03	0,13±0,01	0,14±0,01	0,29±0,01
Fe	0,62±0,02	1,25±0,05	1,42±0,07	0,52±0,01	0,93±0,04	2,75±0,09
K	726,3±11,0	1250,3±23,0	1259,2±28,8	1367,1±21,2	1215,1±14,5	1498,0±24,5
Mg	5,4±0,2	14,6±0,4	16,0±0,5	6,8±0,2	18,5±0,4	29,4±0,3
Mn	0,056±0,002	0,221±0,012	0,160±0,010	0,182±0,010	0,130±0,010	0,331±0,010
Na	–	1,96±0,08	–	–	–	1,13±0,06
Ni	0,027±0,001	0,037±0,003	–	–	0,025±0,002	–
P	78,5±2,2	124,1±2,5	162,2±5,3	103,1±1,5	127,1±2,8	146,0±2,6
Pb	0,048±0,003	0,103±0,005	0,050±0,002	0,036±0,001	0,030±0,002	0,047±0,001
Si	2,22±0,03	2,19±0,06	2,28±0,03	1,24±0,05	1,62±0,02	2,98±0,08
Sr	0,031±0,001	0,077±0,003	0,130±0,010	0,028±0,001	0,110±0,010	0,066±0,002
Ti	–	–	–	–	–	0,15±0,01
Zn	0,22±0,02	0,34±0,02	0,26±0,02	0,49±0,01	0,27±0,02	0,52±0,02

Примечание. *– не обнаружено.

сроков созревания имеют наименьшую вариабельность показателя внутри сорта: Краса Свердловска (89,7...90,1%), Благая весть (71,2...75,9%), независимо от места произрастания, что не было характерным для осенних плодов. Так, у яблок Свердловской селекционной станции садоводства АОО была на 19,8% выше величины плодов производства ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А.

Безусловно, рентабельность садоводства зависит от применения рациональной системы удобрений, в том числе минеральных, с учетом биологических особенностей плодовых культур, возраста сада, фазы развития растений, почвенных и погодных условий. Использование удобрений важно для повышения урожайности плодовых культур [26]. Кроме того, элементный состав почвы агроценоза зависит от химического состава почвообразующей породы и влияния почвообразовательного процесса на перераспределение элементов по профилю почвы, которое может изменяться при систематическом внесении минеральных и органических удобрений и в результате длительной эксплуатации почвы в сельскохозяйственных целях [22]. Исходя из вышесказанного, минеральный состав плодов яблони зависит как от состава применяемых минеральных удобрений, так и от геохимических особенностей почвы. Установлено (табл. 2), что яблоки сортов Экранное и Краса Свердловска производства ИП ГК(Ф)Х Филипповой А.А. и плоды сорта Благая весть Свердловской селекционной станции садоводства имели относительно высокое содержание большинства минеральных компонентов по сравнению с сортами-аналогами, что делает их более конкурентоспособными с позиций современной нутрициологии. Так, яблоки сорта Экранное выгодно отличались по уровням 15 (78,9%) элементов: Al (в 3 раза), Cu, Ca и Cr (в 1,4–1,5 раза), V и Fe (в 1,9–2 раза), K (в 1,7 раза), Mg (в 2,7 раза),

Mn (в 4 раза), Ni (на 27%), P (в 1,6 раза), Sr (в 2,5 раза), Zn (на 54,5%), а также Ba и Na. Плоды сорта Краса Свердловска имели превосходство по содержанию 12 (63,1%) элементов: Fe и Al (в 3–3,5 раза), Cu и Mn (в 2,1–2,5 раза), K (на 23,3%), Mg (в 1,6 раза), P (на 15%), Si и Zn (в 1,8–1,9 раза), а также Na, Co и Ti. Яблоки сорта Благая весть лидировали по количеству 9 (47,4%) макро- и микроэлементов: Al и Mg (в 2,2–2,4 раза), Ba (в 3,1 раза), Ca (на 13,8%), Cu (на 38,5%), Fe (в 2,7 раза), P и Si (в 1,6–1,8 раза), Sr (в 4,6 раза). Содержание Pb во всех сортах яблок не превысило регламентированной нормы ТР ТС 021/2022 (не более 0,4 мг/кг).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наименьшей вариабельностью для всех сортов яблок характеризовались такие показатели, как содержание нерастворимых пищевых веществ (1,4...1,6 г/100 г), для зимних плодов дополнительно количество флавоноидов (0,4%) и титруемая кислотность (1,5...1,7%), что позволяет считать их видоспецифичными. Уровни полифенолов и антиоксидантную активность зимних яблок можно рассматривать как сортоспецифичные свойства для плодов Благая весть (0,52...0,53 ммоль/л экв. галловой кислоты; 71,2...75,9%) и Краса Свердловска (0,65 ммоль/л экв. галловой кислоты; 89,7...90,1%) соответственно.

Наибольшую зависимость от условий выращивания, т.е. особенностей агроценозов, проявили такие характеристики, как содержание органических кислот, витамина С, сухих веществ, сахаров и минеральных элементов во всех сортах яблок, а в зимних плодах дополнительно сахарокислотный индекс.

Яблоки осеннего срока созревания сорта Экранное по биохимическому составу оказались более пластичными в ответ на изменение внешних факторов окружающей среды.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дулов М.И. Биохимический состав и производство яблок в странах мира // Наукосфера. 2022. N 2-1. С. 90–96.
2. Григорьева Л.В., Ершова О.А. Комплексная оценка привойно-подвойных комбинаций яблони и эффективность их возделывания в садах интенсивного типа // Достижения науки и техники АПК. 2016. Т. 30. N 5. С. 53–57.
3. Кузин А.И., Трунов Ю.В. Распределение доступного фосфора в корнеобитаемом слое почвы под влиянием капельного орошения и фертигации в интенсивном яблоневом саду // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2015. N 34. С. 72–85.
4. Трунов Ю.В., Соловьев А.В., Медеяева А.Ю., Куличихин И.В., Макова Н.Е. Методика вегетационных (микрополевых) опытов с многолетними садовыми культурами // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2019. N 4. С. 9–12.
5. Трунов Ю.В., Соловьев А.В., Папихин Р.В., Дубровский М.А., Шамшин И.Н. Перспективные клоновые подвои яблони для интенсивных садов // Садоводство и виноградарство. 2020. N 2. С. 34–40. <https://doi.org/10.31676/0235-2591-2020-2-34-40>.
6. Савельева Н.Н. Биологические и генетические особенности яблони и селекция иммунных к парше и колонновидных сортов: монография. Мичуринск: ФГБНУ «ВНИИС им. И.В. Мичурина», 2016. 280 с.
7. Загиров Н.Г. Изучение биологических особенностей роста и развития интродуцированных зимних сортов для пополнения генофонда яблони // Субтропическое и декоративное садоводство. 2021. N 76. С. 25–33. <https://doi.org/10.31360/2225-3068-2021-76-25-33>.
8. Макаренко С.А. Приоритетные направления селекции яблони для районов с суровыми климатическими условиями // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2019. N 8. С. 28–35.
9. Чурикова Н.А., Папихин Р.В., Тарова З.Н., Скороходова Л.В., Честных Д.Ю. Влияние подвоя на морфометрические показатели привойного компонента в питомнике // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2014. N 5. С. 14–19.
10. Чурикова Н.А., Тарова З.Н. Диагностика содержания антоцианов в коре однолетних побегов новых перспективных кленовых подвоев яблони селекции Мичуринского агроуниверситета // Селекция и сорто-разведение садовых культур. 2019. Т. 6. N 2. С. 99–102.

11. Тарова З.Н., Бобрович А.В., Борисова О.А. Биохимические показатели плодов яблони в условиях промышленного сада ООО «Сады Старой Руссы» // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2022. N 1. С. 98–103. <https://doi.org/10.24412/2311-6447-2022-1-98-103>.
12. Причко Т.Г., Чалая Л.Д., Смелик Т.А. Технические и биохимические показатели плодов перспективных сортов яблони, выращенных в условиях Юга России // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2015. N 35. С. 109–122.
13. Cicco N., Lanorte M.T., Paraggio M., Viggiano M., Lattanzio V. A reproducible, rapid and inexpensive Folin-Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts // Microchemical Journal. 2009. Vol. 91, no. 1. P. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.011>.
14. Pancham Y.P., Girish B., Sanjay S.S. UV-Spectrophotometric method for quantification of ascorbic acid in bulk powder // Pharma Innovation. 2020. Vol. 9, no. 5. P. 5–8.
15. Öztürk H., Kolak U., Meric C. Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *Jurinea consanguinea* DC // Records of Natural Products. 2011. Vol. 5, no. 1. P. 43–51.
16. Арифова З.И., Халилов Э.С., Смыков А.В., Усков М.К., Челебиев Э.Ф. Сравнительная оценка химического состава плодов малины и яблони в условиях Крыма // Современное садоводство. 2022. N 2. С. 11–21. https://doi.org/10.52415/23126701_2022_0202.
17. Седов Е.Н., Макаркина М.А., Левгерова Н.С. Биохимическая и технологическая характеристика плодов генофонда яблони: монография. Орел: Всероссийский научно-исследовательский институт селекции плодовых культур, 2007. 312 с.
18. Alberti A., Ferreira Zielinski A.A., Couto M., Judacewski P., Mafra L.I., Nogueira A. Distribution of phenolic compounds and antioxidant capacity in apples tissues during ripening // Journal of Food Science and Technology. 2017. Vol. 54, no. 6. P. 1511–1518. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2582-z>.
19. Jianping W., Yuxiang Z., Yahong Y., Lu D., Tianli Yu. Characteristic fruit wine production via reciprocal selection of juice and non-*Saccharomyces* species // Food Microbiology. 2019. Vol. 79. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2018.11.008>.
20. Alberti A., Santos T., Zielinski A., dos Santos C.M.E., Braga C.M., Demiate I.M., et al. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties // Food Science and Technology-LEB. 2016. Vol. 65. P. 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.045>.
21. Макаренко С.А. Сравнительная оценка биохимии плодов яблони алтайских сортов как источника питательных и биологически активных веществ // Химия растительного сырья. 2021. N 3. С. 245–252. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021039177>.
22. Макарова Н.В., Валиулина Д.Ф., Азаров О.И., Кузнецов А.А. Сравнительные исследования содержания фенольных соединений, флавоноидов и антиоксидантной активности яблок разных сортов // Химия растительного сырья. 2018. N 2. С. 115–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018022205>.
23. Савич В.И., Васенев И.И., Сорокин А.Е., Дмитриевская И.И., Рашкович В.Н. Кинетика изменения свойств почв, процессов и режимов, протекающих в почвах: монография. М.: Плодородие, 2021. 218 с.
24. Patocka J., Bhardwaj K., Klimova B., Nepovimova E., Wu Q., Landi M., et al. *Malus domestica*: a review on nutritional features, chemical composition, traditional and medicinal value // Plants. 2020. Vol. 9, no. 11. P. 1408. <https://doi.org/10.3390/plants9111408>.
25. Чупахина Н.Ю., Тынутаре Т., Моор У. Сравнение методов анализа суммарной антиоксидантной активности // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2012. N 1. С. 69–74.
26. Асаева Т.Д., Ваниев А.Г., Осикина Р.В., Сокаев К.Е. Влияние минерального и органического питания на урожай яблони в лесостепной зоне РСО-Алания // Известия Горского государственного аграрного университета. 2022. Т. 59-1. С. 7–11. https://doi.org/10.54258/20701047_2022_59_1_7.

REFERENCES

1. Dulov M.I. Biochemical composition and production of apples in the countries of the world. *Naukosfera*. 2022;(2-1):90-96. (In Russian).
2. Grigoryeva L.V., Ershova O.A. Integrated assessment of scion-stock combinations of apple tree and their cultivation efficiency in orchards of an intensive type. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex*. 2016;30(5):53-57. (In Russian).
3. Kuzin A.I., Trunov Yu.V. Distribution of available phosphorus in the soil root zone under the influence of drip irrigation and fertigation in the intensive apple orchard. *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii = Fruit Growing and Viticulture of South Russia*. 2015;(34):72-85. (In Russian).
4. Trunov Yu.V., Solov'ev A.V., Medelyaeva A.Yu., Kulichikhin I.V., Makova N.E. Methodology of vegetation (microfield) experiments with perennial horticultural crops. *Vestnik Michurinskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* = Bulletin of Michurinsk State Agrarian University. 2019;(4):9-12. (In Russian).
5. Trunov Yu.V., Soloviev A.V., Papikhin R.V., Dubrovsky M.L., Shamshin I.N. Perspective apple clonal rootstocks for intensive orchards. *Sadovodstvo i vinogradarstvo = Horticulture and Viticulture*. 2020;(2):34-40. (In Russian). <https://doi.org/10.31676/0235-2591-2020-2-34-40>.
6. Savel'eva N.N. *Biological and genetic features of the apple tree and selection of scab-immune and columnar varieties: monograph*. Michurinsk: FGBNU "VNIIS im. I.V. Michurina"; 2016. 280 p. (In Russian).
7. Zagirov N.G. Studying biological features of growth and development of the introduced winter apple cultivars in order to replenish apple gene pool. *Subtropicheskoe i dekorativnoe sadovodstvo = Subtropical and Ornamental Horticulture*. 2021;(76):25-33. (In Russian). <https://doi.org/10.31360/2225-3068-2021-76-25-33>.
8. Makarenko S.A. The priority apple breeding directions for the areas with severe climatic conditions.

Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = *Bulletin of Altai State Agricultural University*. 2019;(8):28-35. (In Russian).

9. Churikova N.L., Papihin R.V., Tarova Z.N., Skorodova L.V., Chestnykh D.Yu. The influence of rootstocks on morphometric parameters of scion component at the nursery. *Vestnik Michurinskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* = *Bulletin of Michurinsk State Agrarian University*. 2014;(5):14-19. (In Russian).

10. Churikova N.L., Tarova Z.N. Diagnostics of the content of anthocyanins in the bark of annual shoots of new promising apple clonal rootstocks bred by Michurinsk agrarian university. *Selektsiya i sortorazvedenie sadovykh kul'tur* = *Breeding and Variety Cultivation of Fruit and Berry Crops*. 2019;6(2):99-102. (In Russian).

11. Tarova Z.N., Bobrovich L.V., Borisova O.A. Biochemical parameters of apple fruits in the conditions of the industrial garden of LLC «Gardens of Staraya Russa». *Tekhnologii pishchevoi i pererabatyvayushchei promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya* = *Technologies of the Food and Processing Industry of the Agro-Industrial Complex – Healthy Food Products*. 2022;(1):98-103. (In Russian). <https://doi.org/10.24412/2311-6447-2022-1-98-103>.

12. Prichko T.G., Chalaya L.D., Smelik T.L. Technical and biochemical traits of apple fruits of promising varieties grown under the conditions of Southern Russia. *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii* = *Fruit Growing and Viticulture of South Russia*. 2015;(35):109-122. (In Russian).

13. Cicco N., Lanorte M.T., Paraggio M., Viggiano M., Lattanzio V. A reproducible, rapid and inexpensive Folin-Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts. *Microchemical Journal*. 2009;91(1):107-110. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.011>.

14. Pancham Y.P., Girish B., Sanjay S.S. UV-Spectrophotometric method for quantification of ascorbic acid in bulk powder. *Pharma Innovation*. 2020;9(5):5-8.

15. Öztürk H., Kolak U., Meric C. Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *Jurinea consanguinea* DC. *Records of Natural Products*. 2011;5(1):43-51.

16. Arifova Z.I., Khalilov E.S., Smykov A.V., Uskov M.K., Chelebiev E.F. Comparative assessment of the chemical composition of raspberries and apples in the Crimea. *Sovremennoe sadovodstvo* = *Contemporary Horticulture*. 2022;(2):11-21. (In Russian). https://doi.org/10.52415/23126701_2022_0202.

17. Sedov E.N., Makarkina M.A., Levgerova N.S. *Biochemical and technological fruit description of apple gene pool: monograph*. Orel: Vserossiiskii nauch-

no-issledovatel'skii institut selektsii plodovykh kul'tur; 2007. 312 p. (In Russian).

18. Alberti A., Ferreira Zielinski A.A., Couto M., Judacewski P., Mafra L.I., Nogueira A. Distribution of phenolic compounds and antioxidant capacity in apple tissues during ripening. *Journal of Food Science and Technology*. 2017;54(6):1511-1518. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2582-z>.

19. Jianping W., Yuxiang Z., Yahong Y., Lu D., Tianli Yu. Characteristic fruit wine production via reciprocal selection of juice and non-*Saccharomyces* species. *Food Microbiology*. 2019;79:66-74. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2018.11.008>.

20. Alberti A., Santos T., Zielinski A., dos Santos C.M.E., Braga C.M., Demiate I.M., et al. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties. *Food Science and Technology-LEB*. 2016;65:436-443. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.045>.

21. Makarenko S.A. Comparative assessment of the biochemistry of apple fruits of Altai varieties as a source of nutritious and biologically active substances. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2021;(3):245-252. (In Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021039177>.

22. Makarova N.V., Valiulina D.F., Azarov O.I., Kuznetsov A.A. Comparative studies of the content of phenolic compounds, flavonoids and antioxidant activity of apples of different varieties. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2018;(2):115-122. (In Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018022205>.

23. Savich V.I., Vasenev I.I., Sorokin A.E., Dmitrevskaya I.I., Rashkovich V.N. *Kinetics of changes in soil properties, processes and regimes occurring in soils: monograph*. Moscow: Plodorodie; 2021. 218 p. (In Russian).

24. Patocka J., Bhardwaj K., Klimova B., Nepovimova E., Wu Q., Landi M., et al. *Malus domestica*: a review on nutritional features, chemical composition, traditional and medicinal value. *Plants*. 2020;9(11):1408. <https://doi.org/10.3390/plants9111408>.

25. Chupakhina N.Yu., Tönutare T., Moor U. Comparison of the methods of total antioxidant activity analysis. *Vestnik Baltiiskogo federal'nogo universiteta im. I. Kanta* = *IKBFU's Vestnik*. 2012;(1):69-74. (In Russian).

26. Asaeva T.D., Vaniev A.G., Osikina R.V., Sokolov K.E. The influence of mineral and organic nutrition on the apple harvest in the forest-steppe zone of RNO-Alania. *Izvestiya Gorskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* = *Proceedings of Gorsky State Agrarian University*. 2022;59:1-7-11. (In Russian). https://doi.org/10.54258/20701047_2022_59_1_7.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Наумова Наталья Леонидовна,
д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник,
Южно-Уральский государственный университет
(НИУ),
454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76,
Российская Федерация,
✉n.naumova@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0586-6359>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natal'ya L. Naumova,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Leading Researcher,
South Ural State University (NRU),
76, Lenin Ave., Chelyabinsk, 454080,
Russian Federation,
✉n.naumova@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0586-6359>

Лукин Александр Анатольевич,
к.т.н., доцент,
Южно-Уральский государственный университет
(НИУ),
454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76,
Российская Федерация,
lukin3415@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4753-3210>

Слепнёва Татьяна Николаевна,
руководитель структурного подразделения,
Уральский федеральный аграрный
научно-исследовательский центр УрО РАН –
структурное подразделение «Свердловская
селекционная станция садоводства»,
620076, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, 147,
Российская Федерация,
tatyana_slepneva@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0065-9644>

Велисевич Евгений Александрович,
аспирант,
Южно-Уральский государственный университет
(НИУ),
454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76,
Российская Федерация,
boode0114@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9371-4517>

Alexander A. Lukin,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
South Ural State University (NRU),
76, Lenin Ave., Chelyabinsk, 454080,
Russian Federation,
lukin3415@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4753-3210>

Tat'yana N. Slepneva,
Head of Structural Unit,
Ural Federal Agrarian Research Center
of the Ural Branch of the Russian Academy
of Sciences – a Structural Unit of the Sverdlovsk
Horticulture Selection Station,
147, Shcherbakov St., Yekaterinburg, 620076,
Russian Federation,
tatyana_slepneva@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0065-9644>

Evgenii A. Velisevich,
Postgraduate Student,
South Ural State University (NRU),
76, Lenin Ave., Chelyabinsk, 454080,
Russian Federation,
boode0114@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9371-4517>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 23.03.2023.
Одобрена после рецензирования 15.05.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 23.03.2023.
Approved after reviewing 15.05.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 631.86+631.811.6

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-263-271>

EDN: DWIUEU



Биосинтез наночастиц металлов и их апробация на семенах льна-долгунца

Н.А. Любимова✉, Г.Ю. Рабинович

ФИЦ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева», г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования биопрепарата, основой для которого послужил микробный биопрепарат ЖФБ (жидкофазное биосредство), в который были добавлены наночастицы меди или железа, синтезированные методом зеленого синтеза. Полученные наночастицы были исследованы методом ИК-спектроскопии диффузного отражения и вводились в ЖФБ на этапе его созревания в объемном соотношении ЖФБ:раствор частиц 50:1. В результате получено два новых биопрепарата ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu. Все биопрепараты, а также наночастицы железа (Fe НЧ) и меди (Cu НЧ) были протестированы в лабораторном эксперименте на семенах льна сорта Тверской. Наночастицы железа или меди в составе биопрепаратов положительно повлияли на всхожесть семян. В варианте ЖФБ-Fe всхожесть семян составила 86–91%, что на 3–12% больше по сравнению с контролем. В случае использования ЖФБ-Cu всхожесть семян варьировалась от 86 до 93%, что на 3–11% больше по сравнению с контролем. Однако максимальная средняя длина одного проростка в этих вариантах составила 14,5–14,8 см. Тогда как на среднюю длину одного проростка существенно повлиял полив семян раствором, содержащим только наночастицы железа, т.к. в данном варианте было отмечено максимальное значение данного параметра (16,1±1,2 см). Полученные результаты показали, что данное исследование весьма перспективно, но требует дополнительных экспериментов по варьированию концентрации наночастиц в биопрепарате ЖФБ.

Ключевые слова: наночастицы железа, наночастицы меди, биопрепарат ЖФБ, всхожесть семян, лен-долгунец, биометрические параметры

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-76-00016.

Для цитирования: Любимова Н.А., Рабинович Г.Ю. Биосинтез наночастиц металлов и их апробация на семенах льна-долгунца // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 263–271. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-263-271>. EDN: DWIUEU.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Biosynthesis of metal nanoparticles and their testing on flax seeds

Nadezhda A. Lyubimova✉, Galina Yu. Rabinovich

FRC V.V. Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, Russian Federation

Abstract. This work sets out to investigate a green-synthesized biopreparation produced by introducing iron or copper nanoparticles into a microbial liquid-phase biological product (LBP). The obtained nanoparticles were analyzed by diffuse reflectance IR spectroscopy and introduced into the LPB at the stage of its ripening in the LPB:particle solution volume ratio of 50:1. As a result, two new biopreparations – LPB-Fe and LPB-Cu – were obtained. All LPB samples, as well as iron and copper nanoparticles, underwent laboratory testing on flax seeds of Tverskaya variety. Iron or copper nanoparticles in the composition of biological preparations were found to affect positively the process of seed germination. In the LPB-Fe variant, seed germination ranged between 86–91%, which exceeded that in the control by 3–12%. In the LPB-Cu variant, seed germination ranged between 86–93%, which exceeded that in the control by 3–11%. However, in the latter variant, the maximum average length per seedling was 14.5–14.8 cm. The average length per seedling was significantly affected by watering the seeds with a solution containing only iron nanoparticles, with the maximum value of this parameter reaching 16.1±1.2 cm. According to the results obtained, this research direction has good prospects and requires additional experiments by varying the nanoparticle concentration in LBPs.

Keywords: iron nanoparticles, copper nanoparticles, biopreparation LPB, seed germination, long-stalked flax, biometric parameters

© Любимова Н.А., Рабинович Г.Ю., 2023

Funding. The work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (project no. 22-76-00016).

For citation: Lyubimova N.A., Rabinovich G.Yu. Biosynthesis of metal nanoparticles and their testing on flax seeds. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):263-271. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-263-271>. EDN: DWIUEU.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы железа и меди, а также их оксидов широко используются в различных сферах человеческой жизни: в медицине – для адресной доставки лекарственных препаратов и в качестве антимикробных средств, в различных отраслях промышленности – от текстильной до тонкого органического синтеза, в сфере защиты окружающей среды. Особенно интересно применение наночастиц железа и меди в сельском хозяйстве, где они могут служить стимуляторами роста растений, удобрениями, антимикробными веществами, а также индикаторами различных патогенов и пестицидов [1–4]. Медь играет очень важную роль в росте и развитии растений, т.к. участвует в синтезе лигнина – одного из компонентов растительных клеточных стенок, а также в углеводном и липидном обмене. Железо же входит в состав молекул порфирина, цитохрома, белка гемма и Fe-S, а также участвует в биосинтезе хлорофилла в качестве катализатора. Кроме того, оба этих металла участвуют в процессе дыхания растений [5–7].

Ввиду вышесказанного интересно рассмотреть, как наночастицы железа, меди и наночастицы их оксидов влияют на рост и урожайность сельскохозяйственных культур, а также на качество полученных продуктов. Нгуен Д.В. и соавторы [8] показали, что наночастицы CuO положительно повлияли на рост растений как в нормальных условиях, так и при засухе, сохраняя водный баланс листьев, а также содержание в них хлорофилла и каротиноидов [8]. Некорневая обработка растений томата различными концентрациями наночастиц меди (50, 125, 250 и 500 мг/л) позволила получить плоды с повышенной твердостью по сравнению с контролем, что поможет продлить их сроки хранения. Кроме того, применение наночастиц меди способствовало большему накоплению биологически активных соединений, а также витамина С и ликопина в плодах томата [9]. В работе [10] было исследовано влияние различных концентраций наночастиц меди (20, 40 и 60 ppm) на длину корней и побегов кукурузы (*Zeamays L.*). Так, максимальная средняя длина корня и побега была получена при концентрации наночастиц 20 ppm и составила $7,3 \pm 0,2$ и $2,17 \pm 0,15$ см соответственно, что оказалось больше значений контроля на 5 и 2 см. Однако дальнейшее увеличение концентрации наночастиц до 60 ppm привело к снижению роста как корня, так и побега до значений, практически равных контролю ($2,9 \pm 0,2$ и $0,073 \pm 0,06$ см), что связано с токсичным для растений действием повышенного содержания наночастиц меди [10]. Добавление раствора наночастиц концентрацией 20 ppm в почву также положительно повлияло на высоту растений голубиногороха (*Cajanus cajan L.*). Через 4 недели исследования высота побега в экспериментальном варианте составила 25 см, тогда как в контрольном – 20 см. Кроме того, при введении в почву наночастиц меди концентрацией 20 ppm авторы отмечали

увеличение свежей и сухой биомассы на 34 и 82% соответственно по сравнению с контролем [11].

Шейхбаглу Р. и соавторы [12] обнаружили, что внекорневое опрыскивание растений сои наночастицами оксида железа концентрацией 0,75 г/л привело к увеличению содержания белка, липидов, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, а также повлияло на антиоксидантную активность соевого масла из-за увеличения содержания хлорофилла в семенах сои, что благоприятно сказалось на пищевых и промышленных качествах семян [12]. Наночастицы железа также положительно влияют на биометрические параметры растений. Например, после обработки наночастицами концентрацией 500 мг железа на 1 кг почвы биомасса растений резуховидки Таля (*Arabidopsis thaliana*) увеличилась на 38% за счет усиления фотосинтеза, в результате чего в растениях повысилось накопление глюкозы, сахарозы и крахмала [13]. Применение наночастиц оксида железа в дозе 10 мг/кг почвы при размножении растений шелковицы (*Morus alba L.*) также положительно сказалось на их морфологических признаках. Например, количество листьев увеличилось на 52% по сравнению с контролем (дистиллированная вода), а биомасса побегов и корней – на 37 и 90% соответственно, при этом длина корня стала больше на 34%. Кроме того, по сравнению с контрольным вариантом в растениях увеличилось содержание хлорофилла и сахаров на 42 и 15% соответственно [14]. Руи М. и соавторы [15] в своей работе показали, что наночастицы Fe_2O_3 могут стать хорошей заменой традиционным железосодержащим удобрениям при выращивании арахиса (*Arachis hypogaea*), т.к. при их добавлении в почву в дозе от 2 до 1000 мг/кг почвы увеличивается биомасса, содержание хлорофилла и общее содержание железа в растениях по сравнению с контролем [15]. Таким образом, использование наночастиц железа и меди, а также их оксидов является весьма перспективным направлением в растениеводстве.

Еще одно перспективное направление, которое может стать альтернативой традиционным удобрениям, – это создание различных микробных препаратов, ассортимент которых ежегодно становится все шире [16]. В 1 мл или 1 г микробного препарата содержится до 5 млрд клеток симбиотических, ассоциативных и ризосферных микроорганизмов, которые конкурируют с аборигенной микрофлорой почвы, способствуя обогащению почвы доступными соединениями фосфора и азота [16]. Биопрепараты способны увеличивать длину и массу побегов и корней растений, а также положительно влиять на почвенные и растительные биохимические процессы, что способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур [17]. Однако эффективность таких препаратов может значительно снизиться при массовом заражении растений вредителями или болезнями, а также при изменении температурно-го режима и влажности. Следовательно, разработка

сложных биопрепаратов для растениеводства, содержащих в себе несколько действующих компонентов, усиливающих и дополняющих друг друга, является весьма актуальной задачей.

Исходя из всего вышеизложенного, в данной работе был соединен микробный биопрепарат ЖФБ, полученный в процессе ферментации смеси низинного торфа и навоза крупного рогатого скота с последующей экстракцией солевым раствором [18], с наночастицами железа или меди, полученными методом зеленого синтеза с использованием экстракта зеленого чая.

Цель данного исследования – получение биопрепаратов с наночастицами меди или железа и их апробация на семенах льна-долгунца сорта Тверской.

Ожидается, что введение наночастиц в данный биопрепарат на стадии его созревания усилит результативность действующей микрофлоры и будет способствовать увеличению исследуемых параметров. Кроме того, ранее было показано, что сочетание ЖФБ и наночастиц магния или оксида магния, синтезированных указанным выше методом, положительно сказалось на средней длине проростков льна-долгунца [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение экстракта и биосинтез наночастиц железа и меди. Синтез наночастиц железа и меди осуществляли с использованием экстракта коммерчески доступного зеленого чая торговой марки «Принцесса Ява. Традиционный» (ООО «НЭП», Россия), который содержит большое количество полифенолов, способных восстанавливать ионы металлов [20]. Для получения экстракта измельченные до тонкодисперсного порошка листья чая смешали с дистиллированной водой (5 г листьев на 100 мл воды) и нагрели на водяной бане при температуре 80 °C в течение 20 мин. После охлаждения экстракт отделили от листьев через бумажный фильтр с помощью воронки Бюхнера.

Для получения наночастиц железа 0,1 М раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ смешали с экстрактом в объемном соотношении 1:1 и оставили на 24 ч при температуре 55 °C.

Синтез наночастиц меди был выполнен аналогичным способом. В качестве прекурсора использовали раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,1 моль/л, который смешали с экстрактом зеленого чая в объемном соотношении 1:1.

Исследование полученных наночастиц методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Предварительно экстракт зеленого чая, а также растворы, содержащие наночастицы железа или меди, были высушены при температуре 105 °C в течение 6 ч для получения порошка. Порошок помещался в стальную кювету приставки диффузного отражения DRS-8000 (Shimadzu, Япония) инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Перед регистрацией спектра образец выдерживался в кюветном отделении спектрометра в течение 5 мин для стабилизации атмосферы. Регистрация спектров проводилась

в диапазоне 4000–240 см^{-1} . В качестве фонового образца использовался материал зеркала оптической системы приставки DRS-8000. Число сканов спектра 100 с разрешением 4 см^{-1} .

Получение биопрепаратов ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu. Зеленый чай, содержащий наночастицы железа или меди, смешивали с готовым ЖФБ для усиления его полифункциональных свойств в объемном соотношении 1:50 (2 мл чая и 100 мл ЖФБ). Полученные биопрепараты ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu, а также ЖФБ без добавок анализировали на ряд биохимических и микробиологических показателей в 3-кратной аналитической повторности: активность каталазы (газометрическим методом) и дегидрогеназы (фотоколориметрическим методом), численность азототрансформирующих микроорганизмов, полученную из суммы аммонифицирующих и аминолитических микроорганизмов (методом предельных разведений на твердых питательных средах: мясо-пептонный агар и крахмало-аммиачный агар)¹.

Лабораторное исследование полученных биопрепаратов на семенах льна. Для изучения влияния на растительный организм полученных биопрепаратов ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu, а также исходного ЖФБ и наночастиц железа и меди (Fe НЧ и Cu НЧ) был заложен модельный эксперимент на семенах льна сорта Тверской. В опыте использовали семена 4-й репродукции, II категории по сортовой чистоте. Фитопатологическая оценка семян не проводилась, оценка качества определялась путем тщательного осмотра на предмет зараженности болезнями с последующей калибровкой по размеру и массе. Перед непосредственным использованием семена льна дезинфицировали 1%-м раствором марганцовокислого калия в течение 5 мин.

Проращивание семян льна осуществляли согласно ГОСТ 12038-84 в течение 7 суток в стеклянных чашках Петри на фильтровальной бумаге при температуре 22 ± 1 °C в темноте. В чашки Петри выкладывали семена на сухую фильтровальную бумагу, а затем один раз поливали готовыми препаратами объемом 5 мл. Концентрация препаратов варьировалась от 0,05 до 1,0%. В каждом варианте было предусмотрено 4 повторности (по 35 семян в каждой). Оценка эффективности биопрепаратов проводили путем определения энергии прорастания и всхожести семян, а также определения средней длины одного проростка (ГОСТ 12038-84). В качестве контроля использовали дистиллированную воду.

Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием программы Microsoft Office Excel 2007. Данные в таблицах представлены в виде среднеарифметического значения плюс-минус доверительный интервал (объем выборки $n = 140$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе получения наночастиц железа и меди с использованием экстракта зеленого чая наблюдали изменение цвета с желто-зеленого на черный и темно-коричневый после добавления в экстракт растворов сульфата железа и сульфата меди соответ-

¹ Методы почвенной микробиологии и биохимии: учеб. пособие / под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.

ственно. Данные изменения согласуются с другими работами по биосинтезу наночастиц железа и меди с использованием экстракта зеленого чая и подтверждают формирование наночастиц железа и меди. При этом изменение цвета связано с возбуждением поверхностного плазмонного резонанса [21, 22].

Для установления функциональных групп экстракта зеленого чая и их превращения при добавлении солей металлов был проведен анализ методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Полученные ИК-спектры диффузного отражения экстракта зеленого чая, а также наночастиц железа и меди представлены на рис. 1.

Из полученных спектров следует, что для экстракта зеленого чая в соответствии с его химической природой характерны следующие полосы поглощения: полоса поглощения 2928 см^{-1} относится к валентным колебаниям С–Н связи в алканах, полосы поглощения в диапазоне $1470\text{--}700\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным (крутильным, веерным, маятниковым) колебаниям $\text{--CH}_2\text{--}$ и $\text{--CH}_3\text{--}$ групп. Полоса поглощения около 1207 см^{-1} относится к валентным колебаниям С–О в феноле. Полоса поглощения около 3650 см^{-1} относится к колебаниям ОН-групп катехина и воды, не образовавшей водородные связи, тогда как полосы 3506 и 3531 см^{-1} относятся к валентным колебаниям групп --OH , образовавших водородные связи, что характерно для катехинов – полифенолов, содержащихся в большом количестве в зеленом чае [22]. В спектрах биогенных наночастиц железа и меди также были обнаружены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний в алканах (полоса поглощения около 2953 см^{-1}), а также валентные колебания --OH -групп, характерные для полимерных структур (полосы поглощения в диапазоне $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в обоих ИК-спектрах наночастиц присутствуют полосы поглощения около 1311 см^{-1} , характерные для связи S--CH_3 , что косвенно говорит о реакции сульфатов меди и железа с катехинами, в результате которой сформировались наночастицы [23, 24].

Результаты микробиологического и биохимического исследований полученных биопрепаратов

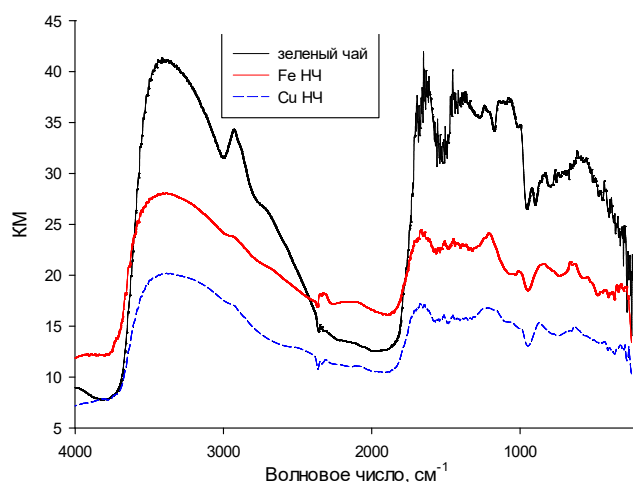


Рис. 1. ИК-спектры зеленого чая, наночастиц железа и меди

Fig. 1. IR spectra of green tea, iron and copper nanoparticles

ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu, а также чистого ЖФБ показали (табл. 1), что добавление в исходный биопрепарат наночастиц металлов не повлияло на его кислотность (рН равна 8,5–8,6).

Таблица 1. Результаты оценки качества биопрепаратов на основе ЖФБ

Table 1. Results of assessing the quality of biologics based on LPB

Показатель	ЖФБ	ЖФБ-Fe	ЖФБ-Cu
Содержание наночастиц металлов, г/л	0	0,28	0,32
рН	8,6	8,5	8,5
Азоттрансформирующие микроорганизмы, 10^{11} КОЕ/мл	25,2	20,0	10,1
Активность каталазы, $\text{см}^3\text{ O}_2/\text{г}/\text{мин}$	$0,20 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,02$
Активность дегидрогеназы, мг ТФФ/г/24 ч	$0,74 \pm 0,09$	$0,67 \pm 0,19$	$0,28 \pm 0,01$

Однако при добавлении наночастиц железа в биопрепарат незначительно (в 1,3 раза) снизилось содержание полезных азоттрансформирующих микроорганизмов и, как следствие, активности обоих исследуемых ферментов (см. табл. 1). Аналогичная тенденция наблюдалась и при добавлении в ЖФБ наночастиц меди, только количество микроорганизмов снизилось в 2,5 раза, а активность каталазы и дегидрогеназы – в 2 и в 2,6 раза соответственно по сравнению с исходным биопрепаратом ЖФБ.

Учет энергии прорастания семян льна проводили на третьи сутки после посева (рис. 2). При использовании ЖФБ максимальная (86%) энергия прорастания семян получена при концентрации этого биопрепарата 0,5–0,6%, что на 11% превышало контрольный вариант. В то же время при использовании ЖФБ в малых концентрациях (0,05–0,1%) энергия прорастания семян была меньше на 2% и практически равна значению энергии прорастания в контроле. При этом при увеличении концентрации ЖФБ (диапазон от 0,7 до 1,0%) энергия прорастания постепенно снижалась до 82%.

В отличие от ЖФБ при использовании биопрепарата ЖФБ-Fe энергия прорастания семян (рис. 2) напрямую зависела от его концентрации. Так, при минимальной концентрации ЖФБ значения энергии прорастания были равны 76%, что всего на 1% больше, чем в контроле, тогда как в варианте с 1%-м ЖФБ-Fe энергия прорастания уже достигла 91%, что на 16% больше, чем в контрольном варианте, и на 6% больше максимального значения энергии прорастания при использовании ЖФБ. Применение для полива семян наночастиц железа (Fe НЧ) привело к обратной зависимости энергии прорастания от концентрации (см. рис. 2), т.е. максимальное значение 84% было получено при концентрации Fe НЧ 0,05%, а наименьшее 61% – при его 1,0%-й концентрации. Низкую энергию прорастания семян при использовании Fe НЧ в диапазоне концентраций от 0,4 до 1,0% можно объяснить избытком наночастиц железа,

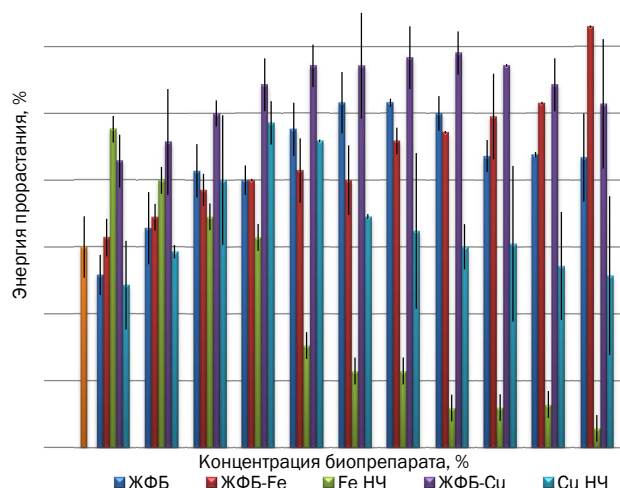


Рис. 2. Энергия прорастания семян льна при использовании различных препаратов

Fig. 2. Germination energy of flax seeds when using various preparations

которые в чистом виде способны ингибировать прорастание семян, тогда как в случае совместного использования ЖФБ и наночастиц железа при больших концентрациях действует именно ЖФБ.

При использовании ЖФБ-Cu максимальная энергия прорастания семян 90% была получена при концентрации биопрепарата 0,7%, что на 15 и на 6% больше по сравнению с контролем и максимальным значением энергии прорастания, полученным при использовании чистого ЖФБ соответственно. При этом важно отметить, что в данном варианте значения энергии прорастания варьировались в диапазоне от 85 до 90% при концентрации биопрепарата 0,2–1,0%, тогда как при низких концентрациях (0,05–0,1%) энергия прорастания оказалась равна 81 и 83%, что на 6–8% превысило энергию прорастания семян льна в контроле и на 7–8% – энергию прорастания семян в варианте с ЖФБ в тех же концентрациях. При использовании наночастиц меди (Cu НЧ) энергия прорастания семян (см. рис. 2) варьировалась от 72 до 84% с максимальным значением 84% при концентрации Cu НЧ 0,3%. При этом энергия прорастания постепенно снижалась с увеличением концентрации от 0,5 до 1,0%, что также можно объяснить ингибированием прорастания семян большим количеством наночастиц меди в растворе.

Всхожесть семян льна при поливе различными препаратами представлена на рис. 3. Необходимо отметить, что в отличие от энергии прорастания всхожесть семян не зависела от их концентрации. Так, при поливе семян ЖФБ всхожесть при различных концентрациях была больше, чем в контроле на 1,5–8,0%, при этом максимум составил 90% при концентрации 0,2%. Добавление наночастиц железа в ЖФБ положительно повлияло на всхожесть семян, т.к. в данном варианте она варьировалась от 86 до 94%, что на 3–12% больше по сравнению с контролем и на 2–5% больше, чем при использовании ЖФБ. Применение для полива семян наночастиц железа (Fe НЧ) в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,8% позволило получить всхожесть семян 83–91%, что на

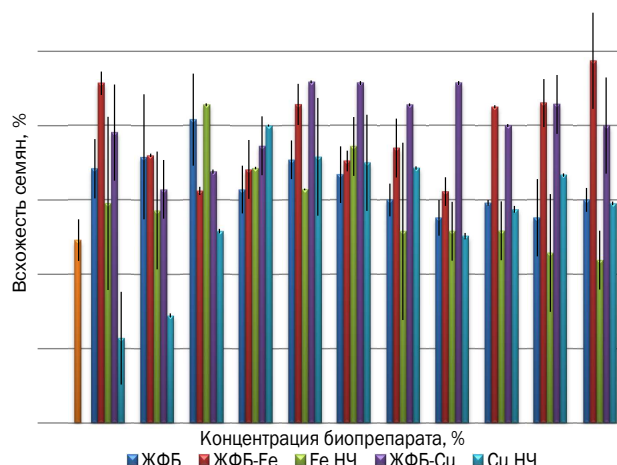


Рис. 3. Всхожесть семян льна при поливе различными препаратами

Fig. 3. Germination of flax seeds when watered with various preparations

1–9% больше, чем в контрольном варианте. Однако при концентрации Fe НЧ 0,9–1,0% всхожесть семян стала меньше, чем в контрольном варианте на 1%. Добавление наночастиц меди в ЖФБ так же, как и в варианте с наночастицами железа, положительно повлияло на всхожесть семян льна. В данном случае всхожесть семян варьировалась от 86 до 93%, что на 3–11% и на 2–5% превышало контроль и вариант с ЖФБ соответственно. Отметим, что использование наночастиц меди (Cu НЧ) в концентрациях 0,2–1,0% позволило получить всхожесть семян от 83 до 90%, тогда как при малых концентрациях наночастиц всхожесть вообще была ниже, чем в контрольном варианте, и составила 76–77%.

Средняя длина одного проростка при использовании различных препаратов представлена в табл. 2. Применение ЖФБ позволило получить максимальную среднюю длину одного проростка $14,5 \pm 0,7$ см при концентрации данного биопрепарата 0,6%, тогда как в целом она изменялась от 12,1 до 14,5 см в зависимости от концентрации, что на 1,0–3,4 см больше, чем в контрольном варианте ($11,1 \pm 0,2$ см). При использовании биопрепарата с наночастицами железа (ЖФБ-Fe) длина проростка практически такая же, как при использовании ЖФБ, максимальная средняя длина одного проростка ($14,7 \pm 1,1$ см) была получена при концентрации ЖФБ-Fe 0,1%, т.е. в шесть раз меньше, чем при поливе оригинальным биопрепаратом. Хотя при этом средняя длина одного проростка в данном варианте также варьировалась от 12,4 до 14,7 см и была на 1,3–3,6 см больше, чем в контроле. Как и в случае с ЖФБ, при поливе семян биопрепаратом ЖФБ-Cu наибольшая средняя длина одного проростка $14,8 \pm 1,1$ см выявлена при его концентрации 0,6%, при этом средняя длина одного проростка в данном варианте варьировалась от 12,3 до 14,8 см, что на 1,1–3,7 см больше, чем при поливе водой. При использовании для полива раствора, содержащего только наночастицы меди, средняя длина одного проростка изменялась от 13,1 до 14,7 см, что на 2,0–3,6 см больше по сравнению с контролем.

Таблица 2. Средняя длина одного проростка при поливе препаратами различной концентрации
Table 2. Average length of one seedling when irrigated with preparations of various concentrations

Вариант	Концентрация препарата, %										
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Средняя длина одного проростка, см											
Вода	11,1±0,2										
ЖФБ	12,1±0,7	12,9±0,7	13,3±0,7	13,7±0,7	13,1±0,8	14,3±1,1	14,5±0,7	13,8±1,0	13,4±0,8	13,7±0,9	13,0±1,2
ЖФБ-Fe	12,7±0,9	14,7±1,1	14,6±0,8	14,4±0,8	14,0±0,8	13,3±1,1	13,8±1,3	13,0±0,8	13,0±0,8	12,5±0,9	12,4±0,7
Fe НЧ	12,6±1,3	13,0±1,0	13,4±1,0	14,2±2,0	15,0±0,8	16,1±1,2	15,5±1,0	14,2±0,6	14,2±0,9	14,7±0,7	14,1±0,8
ЖФБ-Cu	13,3±0,7	13,4±0,9	13,1±0,8	12,6±0,6	12,7±1,7	12,1±1,4	14,8±1,1	12,3±0,8	13,2±1,2	13,4±0,9	13,1±0,8
Cu НЧ	14,3±0,8	14,3±2,1	14,6±2,3	14,7±0,9	14,0±1,0	13,4±1,2	13,7±1,1	14,1±0,7	13,2±1,0	13,1±0,9	13,1±0,7

Тогда как в варианте Fe НЧ средняя длина одного проростка составляет 12,6–16,1 см, что на 1,5–5 см больше по сравнению с контрольным значением. С одной стороны, вероятно, что практически одинаковые значения средней длины одного проростка в вариантах ЖФБ, ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu связаны с тем, что при добавлении наночастиц в ЖФБ снижаются его микробиологические и биохимические показатели (см. табл. 1), что в конечном итоге замедляет рост растений, несмотря на высокие показатели всхожести. Данный вопрос требует дальнейших исследований по влиянию наночастиц железа и меди на качество получаемых биопрепаратов и на подбор концентраций таким образом, чтобы сохранить полезную микрофлору ЖФБ, улучшив при этом его ростостимулирующие свойства. С другой стороны, наночастицы могли быть заблокированы для семян органическими веществами оригинального биопрепарата (ЖФБ) и быть недоступными для растений на начальном этапе органогенеза. В связи с этим также требуются дополнительные исследования, включающие более длительный период проращивания семян, т.к. наночастицы в этом случае могут повлиять на рост растений на более поздних этапах вегетации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавление в ЖФБ биогенных наночастиц железа или меди позволило получить два биопрепарата ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu. Несмотря на то, что в обоих ва-

риантах при добавлении наночастиц снизилось содержание полезной микрофлоры и ферментативная активность, эффективность данных биопрепаратов была такой же, как и оригинального ЖФБ. Наибольший эффект от добавления наночастиц был отмечен при учете энергии прорастания и всхожести семян. При использовании ЖФБ-Fe и ЖФБ-Cu максимальная энергия прорастания составила 91 и 90% соответственно, что на 16 и 15% больше, чем в контроле, и на 6–7% больше, чем при поливе ЖФБ. Всхожесть семян в варианте ЖФБ-Fe составила 86–91%, что на 3–12% выше контроля и на 2–5% больше, чем при использовании чистого ЖФБ, а в случае использования ЖФБ-Cu всхожесть семян варьировалась от 86 до 93%, что на 3–11% и на 2–5% больше по сравнению с контролем и ЖФБ соответственно. При этом максимальная средняя длина одного проростка в данных вариантах составила 14,5–14,8 см. Однако на среднюю длину одного проростка существенно повлиял полив семян раствором, содержащим только наночастицы железа, т.к. в данном варианте было отмечено максимальное значение данного параметра 16,1±1,2 см. Таким образом, добавление наночастиц железа или меди в биопрепарат ЖФБ является весьма успешным направлением работы, однако требует дополнительных исследований по оптимизации концентрации данных металлов в ЖФБ с целью сохранения его ростостимулирующих свойств.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bhagat M., Anand R., Sharma P., Rajput P., Sharma N., Singh K. Review – multifunctional copper nanoparticles: synthesis and applications // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2021. Vol. 10, no. 6. P. 063011–06321. <http://doi.org/10.1149/2162-8777/ac07f8>.
2. Siddiqi K.S., Husen A. Current status of plant metabolite-based fabrication of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review // Biomaterials Research. 2020. Vol. 24. P. 11–25. <http://doi.org/10.1186/s40824-020-00188-1>.
3. Iqbal A., Iqbal K., Li B., Gong D., Qin W. Recent advances in iron nanoparticles: preparation, properties, biological and environmental application // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2017. Vol. 17. P. 4386–4409. <http://doi.org/10.1166/jnn.2017.14196>.
4. Wee J.L., Law M.C., Chan Y.S., Choy S.Y., Tiong A.N.T. The potential of Fe-based magnetic nanomaterials for the agriculture sector // Chemistry Select. 2022. Vol. 7, no. 17. P. e202104603–e202104633. <http://doi.org/10.1002/slct.202104603>.
5. Satdev, Mandal N. A review on effect of copper and iron nanoparticle on agricultural crop // International Journal of Inclusive Development. 2020. Vol. 6, no. 1. P. 31–36. <http://doi.org/10.30954/2454-4132.1.2020.6>.
6. Laporte D., Rodríguez F., González A., Zuniga A., Casto-Nallar E., Saez C.A., et al. Copper-induced concomitant increases in photosynthesis, respiration, and C, N and S assimilation revealed by transcriptomic analyses in *Ulva compressa* (Chlorophyta) // BMC Plant Biology. 2020. Vol. 20. P. 25–41. <https://doi.org/10.1186/s12870-019-2229-5>.

7. Иванищев В.В. Роль железа в биохимии растений // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2019. N 3. С. 149–159.
8. Nguyen D.V., Nguyen H.M., Le N.T., Nguyen K.N., Le H.M., Nguyen A.T., et al. Copper nanoparticle application enhances plant growth and grain yield in maize under drought stress conditions // *Journal of Plant Growth Regulation*. 2022. Vol. 41. P. 364–375. <http://doi.org/10.1007/s00344-021-10301-w>.
9. Lopez-Vargas E.R., Ortega-Ortiz H., Cadenas-Pliego G., Romenus K.A., de la Fuente M.C., Benavides-Mendoza A., et al. Foliar application of copper nanoparticles increases the fruit quality and the content of bioactive compounds in tomatoes // *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8, no. 7. P. 1020–1035. <http://doi.org/10.3390/app8071020>.
10. Thiruvengadam S., Ganesan M., Varadharajaperumal P. Impact on foliar application of copper nanoparticles for the growth in *Zea mays* // *Bioscience Biotechnology Research Communications*. 2021. Vol. 14, no. 3. P. 1248–1255. <http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/14.3.50>.
11. Shende S., Rathod D., Gade A., Rai M. Biogenic copper nanoparticles promote the growth of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.) // *IET Nanobiotechnology*. 2017. Vol. 11, no. 7. P. 773–781. <http://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0179>.
12. Sheykhabaglou R., Sedghi M., Fathi-Achachlouie B. The effect of ferrous nano-oxide particles on physiological traits and nutritional compounds of soybean (*Glycine max* L.) seed // *Anais da Academia Brasileira de Ciências (Annals of the Brazilian Academy of Sciences)*. 2018. Vol. 90, no. 1. P. 485–494. <http://doi.org/10.1590/0001-3765201820160251>.
13. Yoon H., Kang Y.-G., Chang Y.-S., Kim J.-H. Effects of zerovalent iron nanoparticles on photosynthesis and biochemical adaptation of soil-grown *Arabidopsis thaliana* // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, no. 11. P. 1543–1545. <http://doi.org/10.3390/nano9111543>.
14. Haydar M.S., Ghosh S., Manda I.P. Application of iron oxide nanoparticles as micronutrient fertilizer in mulberry propagation // *Journal of Plant Growth Regulation*. 2022. Vol. 41. P. 1726–1746. <https://doi.org/10.1007/s00344-021-10413-3>.
15. Rui M., Ma C., Hao Y., Guo J., Rui Yu., Tang X., et al. Iron oxide nanoparticles as a potential iron fertilizer for peanut (*Arachis hypogaea*) // *Frontiers in Plant Science*. 2016. Vol. 7. P. 1–10. <http://doi.org/10.3389/fpls.2016.00815>.
16. Муродова С.С., Давранов К.Д. Комплексные микробные препараты. Применение в сельскохозяйственной практике // *Biotechnologia Acta*. 2014. Т. 7. N 6. С. 92–101.
17. Петрова С.Н., Парахин Н.В. Микробные препараты как способ формирования эффективных растительно-микробных систем // *Зернобобовые и крупяные культуры*. 2013. N 2. С. 86–91.
18. Пат. N 2428405, Российская Федерация, СО5F 11/02. Способ получения жидкофазного биосредства для растениеводства и земледелия / Г.Ю. Рабинович, Н.В. Фомичева, Ю.Д. Смирнова; заявитель и патентообладатель Государственное научно-исследовательское учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственного использования мелиорированных земель. Заявл. 10.02.2010; опубл. 10.09.2011. Бюл. N 25.
19. Любимова Н.А., Рабинович Г.Ю. Влияние магнийсодержащего биосредства на всхожесть и биометрические параметры проростков льна-долгунца // *Достижения науки и техники АПК*. 2022. Т. 36. N 9. С. 37–42. http://doi.org/10.53859/02352451_2022_36_9_37.
20. Kuang Y., Wang Q., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 410. P. 67–73. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.020>.
21. Anu Y., Vijay M.D. Camellia sinensis mediated synthesis of iron nanoparticles and its encapsulation for decolorization of dyes // *BioChemistry: An Indian Journal*. 2016. Vol. 10, no. 1. P. 20–29.
22. Asghar M.A., Zahir E., Shahid S.M., Khan M.N., Asghar M.A., Iqbal J., et al. Iron, copper and silver nanoparticles: green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity // *LWT – Food Science and Technology*. 2018. Vol. 90. P. 98–107. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.009>.
23. Преч Э., Бюльман Ф., Афольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: монография / пер. с англ. М.: Мир, 2006. 439 с.
24. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: монография / пер. с англ. М.: Лаборатория знаний, 2011. 557 с.

REFERENCES

1. Bhagat M., Anand R., Sharma P., Rajput P., Sharma N., Singh K. Review – multifunctional copper nanoparticles: synthesis and applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2021;10(6):063011-06321. <http://doi.org/10.1149/2162-8777/ac07f8>.
2. Siddiqi K.S., Husen A. Current status of plant metabolite-based fabrication of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review. *Biomaterials Research*. 2020;24:11-25. <http://doi.org/10.1186/s40824-020-00188-1>.
3. Iqbal A., Iqbal K., Li B., Gong D., Qin W. Recent advances in iron nanoparticles: preparation, properties, biological and environmental application. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2017;17:4386-4409. <http://doi.org/10.1166/jnn.2017.14196>.
4. Wee J.L., Law M.C., Chan Y.S., Choy S.Y., Tiong A.N.T. The potential of Fe-based magnetic nanomaterials for the agriculture sector. *Chemistry Select*. 2022;7(17):e202104603-e202104633. <http://doi.org/10.1002/slct.202104603>.
5. Satdev, Mandal N. A review on effect of copper and iron nanoparticle on agricultural crop. *International Journal of Inclusive Development*. 2020;6(1):31-36. <http://doi.org/10.30954/2454-4132.1.2020.6>.
6. Laporte D., Rodríguez F., González A., Zuniga A., Casto-Nallar E., Saez C.A., et al. Copper-induced concomitant increases in photosynthesis, respiration, and

C, N and S assimilation revealed by transcriptomic analyses in *Ulva compressa* (Chlorophyta). *BMC Plant Biology*. 2020;20:25-41. <https://doi.org/10.1186/s12870-019-2229-5>.

7. Ivanishchev V.V. Role of iron in plant biochemistry. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki = Izvestiya Tula State University*. 2019;(3):149-159. (In Russian).

8. Nguyen D.V., Nguyen H.M., Le N.T., Nguyen K.N., Le H.M., Nguyen A.T., et al. Copper nanoparticle application enhances plant growth and grain yield in maize under drought stress conditions. *Journal of Plant Growth Regulation*. 2022;41:364-375. <http://doi.org/10.1007/s00344-021-10301-w>.

9. Lopez-Vargas E.R., Ortega-Ortiz H., Cadenas-Piiego G., Romenus K.A., de la Fuente M.C., Benavides-Mendoza A., et al. Foliar application of copper nanoparticles increases the fruit quality and the content of bioactive compounds in tomatoes. *Applied Sciences*. 2018;8(7):1020-1035. <http://doi.org/10.3390/app8071020>.

10. Thiruvengadam S., Ganesan M., Varadharajaperumal P. Impact on foliar application of copper nanoparticles for the growth in *Zea mays*. *Bioscience Biotechnology Research Communications*. 2021;14(3):1248-1255. <http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/14.3.50>.

11. Shende S., Rathod D., Gade A., Rai M. Biogenic copper nanoparticles promote the growth of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.). *IET Nanobiotechnology*. 2017;11(7):773-781. <http://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0179>.

12. Sheykhabaglou R., Sedghi M., Fathi-Achachlouie B. The effect of ferrous nano-oxide particles on physiological traits and nutritional compounds of soybean (*Glycine max* L.) seed. *Anais da Academia Brasileira de Ciências (Annals of the Brazilian Academy of Sciences)*. 2018;90(1):485-494. <http://doi.org/10.1590/0001-3765201820160251>.

13. Yoon H., Kang Y.-G., Chang Y.-S., Kim J.-H. Effects of zerovalent iron nanoparticles on photosynthesis and biochemical adaptation of soil-grown *Arabidopsis thaliana*. *Nanomaterials*. 2019;9(11):1543-1545. <http://doi.org/10.3390/nano9111543>.

14. Haydar M.S., Ghosh S., Manda I.P. Application of iron oxide nanoparticles as micronutrient fertilizer in mulberry propagation. *Journal of Plant Growth Regulation*. 2022;41:1726-1746. <https://doi.org/10.1007/s00344-021-10413-3>.

15. Rui M., Ma C., Hao Y., Guo J., Rui Yu., Tanget X., et al. Iron oxide nanoparticles as a potential iron fertilizer for peanut (*Arachis hypogaea*). *Frontiers in*

Plant Science. 2016;7:1-10. <http://doi.org/10.3389/fpls.2016.00815>.

16. Murodova S.S., Davranov K.D. Complex microbial preparations. The application in agricultural practice. *Biotechnologia Acta*. 2014;7(6):92-101.

17. Petrova S.N., Parakhin N.V. Microbial biofertilizers – the way of formation of effective plant-microbial systems. *Zernobobovye i krupyanye kul'tury = Legumes and Groat Crops*. 2013;2:86-91. (In Russian).

18. Rabinovich G.J., Fomicheva N.V., Tikhomirova D.V. Method of producing liquid-phase biological agent for crop growing and agriculture. Patent RF, no. 2428405; 2011. (In Russian).

19. Lyubimova N.A., Rabinovich G.Yu. Influence of a magnesium-containing biological product on the germination and biometric parameters of fibre flax seedlings. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex*. 2022;36(9):37-42. (In Russian). http://doi.org/10.53859/02352451_2022_36_9_37.

20. Kuang Y., Wang Q., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;410:67-73. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.020>.

21. Anu Y., Vijay M.D. Camellia sinensis mediated synthesis of iron nanoparticles and its encapsulation for decolorization of dyes. *BioChemistry: An Indian Journal*. 2016;10(1):20-29.

22. Asghar M.A., Zahir E., Shahid S.M., Khan M.N., Asghar M.A., Iqbal J., et al. Iron, copper and silver nanoparticles: green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *LWT – Food Science and Technology*. 2018;90:98-107. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.009>.

23. Pretsch E., Bühlmann P., Affolter Ch. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data; 2000. 421 p. (Russ. ed.: Prech E., Byul'man F., Affol'ter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh: monografiya*. Moscow: Mir; 2006. 439 p.).

24. Silverstein R., Webster F., Kiml D. Spectrometric identification of organic compounds; 1996. 482 p. (Russ. ed.: Sil'verstein R., Vebster F., Kiml D. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenii: monografiya*. Moscow: Laboratoriya znanii; 2011. 557 p.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Любимова Надежда Андреевна,
к.х.н., научный сотрудник,
Всероссийский НИИ мелиорированных
земель – филиал ФИЦ «Почвенный институт
им. В.В. Докучаева»,
170530, Тверская обл., п. Эммаусс, 27,
Российская Федерация,
✉n.nemygina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5831-5000>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Nadezhda A. Lyubimova,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
All-Russian Research Institute of Reclaimed Lands –
branch of FRC V.V. Dokuchaev Soil Science Institute,
27, Emmauss Village, Tver Region, 170530,
Russian Federation,
✉n.nemygina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5831-5000>

Рабинович Галина Юрьевна,
д.б.н., профессор,
заведующая отделом биотехнологий,
Всероссийский НИИ мелиорированных
земель – филиал ФИЦ «Почвенный институт
им. В.В. Докучаева»,
170530, Тверская обл., п. Эммаусс, 27,
Российская Федерация,
2016vniimz-noo@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5060-6241>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.01.2023.
Одобрена после рецензирования 23.03.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Galina Yu. Rabinovich,
Dr. Sci. (Biology), Professor, Director,
All-Russian Research Institute of Reclaimed Lands –
branch of FRC V.V. Dokuchaev Soil Science Institute,
27, Emmauss Village, Tver Region, 170530,
Russian Federation,
e-mail: 2016vniimz-noo@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5060-6241>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 30.01.2023.
Approved after reviewing 23.03.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 631.41

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-272-282>

EDN: FILZTN



Оценивание распределения вещества в системе почва–растение (на примере агрокультур)

Л.И. Белых✉, С.С. Тимофеева

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Информативное оценивание распределения биогенных и загрязняющих веществ в системе почва–растение является теоретической и прикладной задачей в биогеохимии, агрохимии, экологической биотехнологии. Точечные, средние и экстремальные значения концентраций вещества в растении (C_p) и в почве (C_s), коэффициенты биологического поглощения ($K_b = C_p/C_s$) не характеризуют особенности распределения вещества в системе. Цель работы – изучение влияния концентрации в почве вещества на распределение его между растением и почвой. С помощью описания содержания в растении вещества от его концентрации в почве функциями $C_p = f(C_s)$, $K_b = f(C_s)$ предложены методические подходы к количественному оцениванию процесса распределения. Первый подход – аппроксимация зависимостей по линейным или адсорбционным степенным функциям Фрейндлиха и Ленгмюра $C_p = f(C_s)$, из которых определяются концентрационные показатели вида a , 1K_p , K_p , C_∞ . С их помощью оцениваются механизм и интенсивность накопления вещества растением. Второй подход включает получение степенной функции $K_b = f(C_s)$ или ее линеаризованной формы $\lg K_b = f(\lg C_s)$ с расчетом из них стандартизированных коэффициентов K_b – чувствительных при низких (1, 10) и предельных при высоких (100, 1000) концентрациях вещества в почве. На примере различных по физико-химическим и биологическим свойствам веществ – бенз(а)пирена, фтора и цинка – показано определение показателей для оценки абсолютного и относительного накопления веществ агрокультурами, проведены сравнения растений между собой, рассмотрены возможные механизмы распределения веществ и их интенсивность.

Ключевые слова: система почва–растение, агрокультура, распределение вещества, концентрационные показатели, стандартизированные коэффициенты поглощения

Для цитирования: Белых Л.И., Тимофеева С.С. Оценивание распределения вещества в системе почва–растение (на примере агрокультур) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 272–282. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-272-282>. EDN: FILZTN.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Estimation of substance distribution in the soil-plant system (on the example of crop species)

Larisa I. Belykh✉, Svetlana S. Timofeeva

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Assessment of the distribution of nutrients and pollutants in the soil-plant system is a relevant theoretical and applied task in biogeochemistry, agrochemistry and environmental biotechnology. Pointwise, average and extreme values of the concentration of the studied substance in the plant (C_p) and in the soil (C_s), as well as biological absorption coefficients ($K_{ab} = C_p/C_s$), do not characterize the distribution of the studied substance in the system. This work investigates the effect of substance concentration in a soil on its distribution between the plant and the soil. The use of the $C_p = f(C_s)$ and $K_{ab} = f(C_s)$ functions for describing the substance content in the plant depending on its concentration in the soil, allowed us to propose approaches to quantitative assessment of the distribution process. The first approach consists in the approximation of dependences by Freundlich and Langmuir linear or adsorption power functions $C_p = f(C_s)$, on which basis the concentration parameters of a , 1K_p , K_p , C_∞ are determined. These parameters are used to study the mechanism and intensity of substance accumulation by a plant. The second approach includes obtaining a power function $K_{ab} = f(C_s)$ or its linear representation $\lg K_{ab} = f(\lg C_s)$ and calculating standardized coefficients K_{ab} . These coefficients are sensitive at low (1, 10) and limiting at high (100, 1000) concentrations of the studied substance in the soil. The example of benz(a)pyrene, fluorine and zinc, i.e., substances different in terms of their physical, chemical and biological properties, was applied to demonstrate the process of determining the absolute and relative accumulation of the substances by different crop species. A comparison of different plants was conducted; possible mechanisms of the distribution of the studied substances and their intensity are considered.

Keywords: Soil-plant system, crop species, substance distribution, concentration indices, standardized absorption coefficients

© Белых Л.И., Тимофеева С.С., 2023

For citation: Belykh L.I., Timofeeva S.S. Estimation of substance distribution in the soil-plant system (on the example of crop species). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):272-282. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-272-282>. EDN: FILZTN.

ВВЕДЕНИЕ

Первичным звеном трофической цепи и основой функционирования биосферы является система среда обитания (почва, воздух, вода) – растение, которая участвует в биогеохимическом круговороте биогенных (питательных) и загрязняющих веществ [1–4]. Несмотря на многочисленные исследования, например, системы почва–растение [5–9], методология количественного оценивания в ней сложных процессов поглощения и накопления, превращения, биологической активности веществ недостаточно информативна. Хотя изучение закономерностей распределения в объектах системы вещества очень важно для установления механизма и интенсивности его накопления растением [10–15], для оценивания потенциала самоочищения почв от загрязнителей, сравнения растений и их органов между собой, сравнения поглощаемых соединений, данные оценки необходимы для решения теоретических и прикладных задач биогеохимии, геоботаники, агрохимии, почвоведения, физиологии растений, экологической биотехнологии.

Во многих работах [1, 2, 5, 16–20] проводятся исследования факторов, влияющих на распределение вещества между почвой и растением. Определяющим фактором выделяют концентрацию вещества в почве, особенно в условиях загрязнения биосферы. Для количественного оценивания распределения вещества в системе почва–растение, как правило, применяются точечные, средние, экстремальные значения содержания вещества в сопряженных почве (C_p) и растении (C_r). Часто используют коэффициенты биологического поглощения ($K_6 = C_r/C_p$) и их экстремумы. Эти соответственно абсолютные и относительные показатели имеют высокие коэффициенты вариации и не точны для понимания механизма распределения вещества, для проведения сравнительных оценок.

Целью работы было изучение влияния концентрации в почве вещества на распределение его между растением и почвой, моделирование и количественное оценивание этого процесса по показателям, учитывающим концентрации вещества в объектах системы почва–растение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были почвы верхнего слоя (0–10, 10–20, 20–30 см) и произрастающие на них агрокультуры, отобранные на территории Южного Прибайкалья различной степени техногенной нагрузки. После общепринятой для почв и растений подготовки проб, измельчения и просеивания через сито Ø 0,25 мм в образцах определяли бенз(а)пирен (Б(а)П), элементы фтора (F) и цинк (Zn), которые различаются по физико-химическим, биологическим свойствам и имеют как биогенное, так и антропогенное происхождение.

Выделение из почв и растений Б(а)П проводили путем ультразвуковой экстракции смесью н-гексан:хлороформ (1:1). Методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия очищали экстракт. После определяли Б(а)П с помощью низкотемпературной люминесценции, измеряя интенсивности квазилинейчатых спектров при температуре кипения жидкого азота на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi 650-10S (Hitachi High-Tech Science Corporation, Япония) способом добавок стандартных растворов, приготовленных на основе ГСО 7515 (Россия) по аттестованным методикам^{1,2}. Валовые содержания элементов фтора F и цинка Zn определяли соответственно ионселективным методом с помощью фторид электрода ЭЛИТ-221 (НПК «НИКО АНАЛИТ», Россия) и рентгенофлуоресцентным методом анализа на спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss AG, Германия). Концентрации веществ выражали на воздушно-сухую массу объекта.

Погрешность определения при доверительной вероятности $P = 95\%$ составляла у Б(а)П от 50 до 12% для диапазона концентраций 0,5–2500 мкг/кг, у элемента F – от 30 до 20% для диапазона концентраций 1–30 мг/кг, у элемента Zn составляла 15,6% для всего исследуемого диапазона концентраций. Пределы обнаружения Б(а)П, фтора и цинка соответствовали 0,05; 0,75 и 1 мг/кг.

Экспериментально полученные и литературные данные [1, 21–25] определения веществ в растении и почве аппроксимировали функциями, моделирующими адсорбционные процессы по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра, и степенными функциями, полученными в Excel. Из функций определяли параметры.

Статистическую значимость линейных функций оценивали с помощью коэффициента корреляции (r_{xy}) для числа степеней свободы $f = n - 2$, где n – количество проб и уровня значимости – α по стандартным Excel программам. Значимость коэффициентов r_{xy} определяли по табличным значениям двустороннего критерия при заданных α и f . По программе Excel проводили достоверную аппроксимацию степенных функций $C_p = f(C_r)$, $K_6 = f(C_r)$, из которых находили концентрационные параметры и стандартизированные коэффициенты K_6 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По функциям $C_p = f(C_r)$ и $K_6 = f(C_r)$ изучали закономерности соответственно абсолютного и относительного концентрационного распределения вещества в системе почва–растение.

Концентрационные (абсолютные) показатели. На примере травосмеси, надземных и подземных органов агрокультур показано, что с увеличением в почве содержания вещества возрастает их накопление в растительных тканях с различной интенсивностью. Кривые со-

¹ Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах почв и донных отложений методом низкотемпературной люминесценции. Свидетельство об аттестации № 224.03.04.018/2008. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ».

² Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах растительных материалов методом низкотемпературной люминесценции. Свидетельство об аттестации № 224.11.04.019/2008. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ».

держания веществ в растениях (рис. 1–3, а) отличались разнообразием чаще с тенденцией снижения интенсивности накопления. В случае травосмеси, произрастающей на непахотных и пахотных загрязненных почвах, проявились соответственно вогнутая (увеличение C_p) и выпуклая (уменьшение C_p) степенные формы кривых (см. рис. 1, а). Зависимости уменьшения интенсивности накопления C_p отмечены для цинка и зерна пшеницы (см. рис. 2, а), а также для Б(а)П, фтора, цинка и клубней картофеля (см. рис. 3, а). Для некоторых частей растений зависимость накопления вещества линейная, например, для цинка и стеблей пшеницы (см. рис. 2, а).

Из рассмотренных примеров кривых можно качественно и количественно характеризовать механизм, например, интенсивного или предельного накопления растением вещества в зависимости от его содержания в почве. Показателями распределения вещества могут быть параметры формально аппроксимированных функций – линейных (1), параболических изотерм адсорбции Фрейндлиха (2) и Ленгмюра (3) в виде их линеаризованных форм:

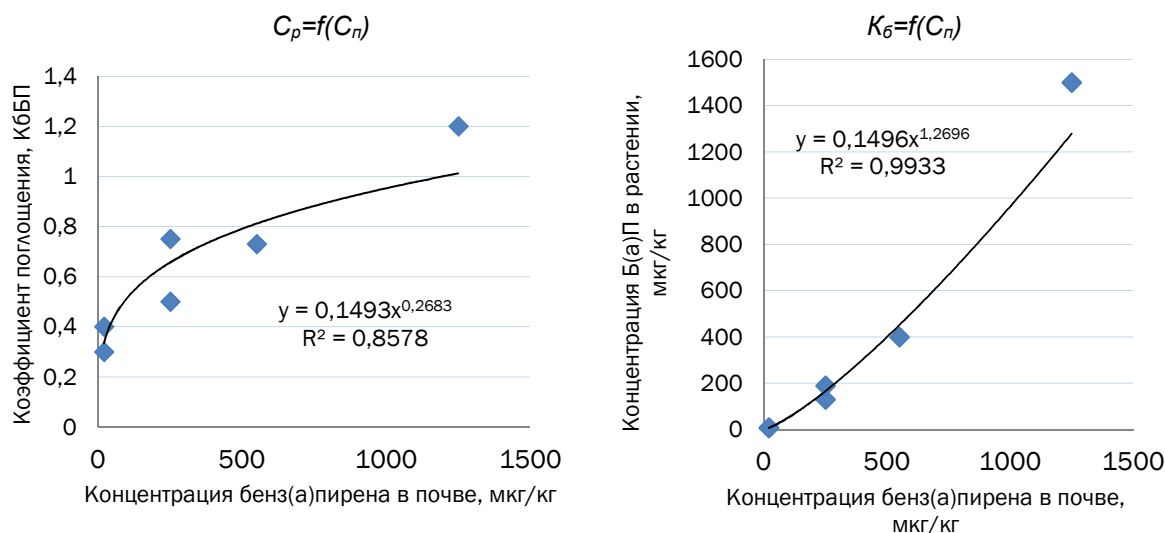
$$C_p = a \cdot x C_n + b \quad (y = axX + b), \quad (1)$$

$$C_p = K_p \cdot C_n^m \Rightarrow \lg C_p = m \lg C_n + \lg K_p (y = axX + b), \quad (2)$$

$$C_p = C_\infty \cdot \frac{C_n}{\beta + C_n} \Rightarrow \frac{1}{C_p} = \left(\frac{\beta}{C_\infty} \right) \times \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_\infty} (y = axX + b), \quad (3)$$

где C_p и C_n – концентрации вещества соответственно в растении и почве; a – тангенс угла наклона прямой, характеризующий интенсивность накопления растением вещества из почвы и соответствующий коэффициенту K_6 ; b – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат и показывающий концентрацию вещества в растении при $C_n = 0$; m – параметр, определяющий кривизну адсорбционной кривой, который в условиях $m < 1$ имеет выпуклую направленность параболы, а при $m > 1$ – вогнутую; соответствующие разным m параметры K_p и 1K_p показывают содержание в растении вещества при равновесной концентрации его в почве, равной единице ($C_n = 1$); β – параметр, равный отношению констант скоростей десорбции и адсорбции, т.е. равновесному процессу убыли и накопле-

Травосмесь на непахотной почве



Травосмесь на пахотной почве

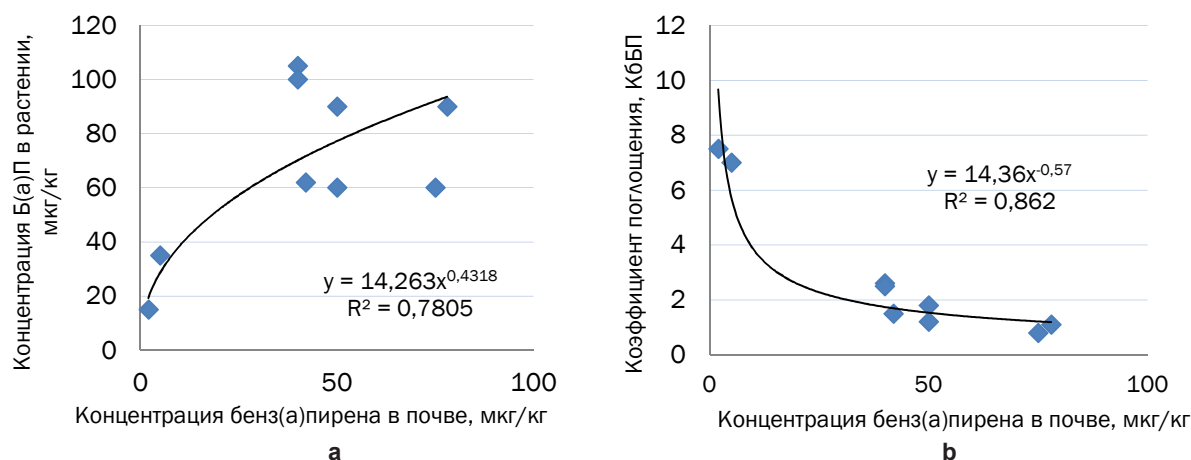


Рис. 1. Зависимости содержания (а) и коэффициентов биологического поглощения (б) травосмесью бенз(а)пирена от его концентрации в непахотной и пахотной почве

Fig. 1. Benzo(a)pyrene content (a) and grass mixture biological absorption coefficients (b) of benzo(a)pyrene versus its content in non-arable and arable soil

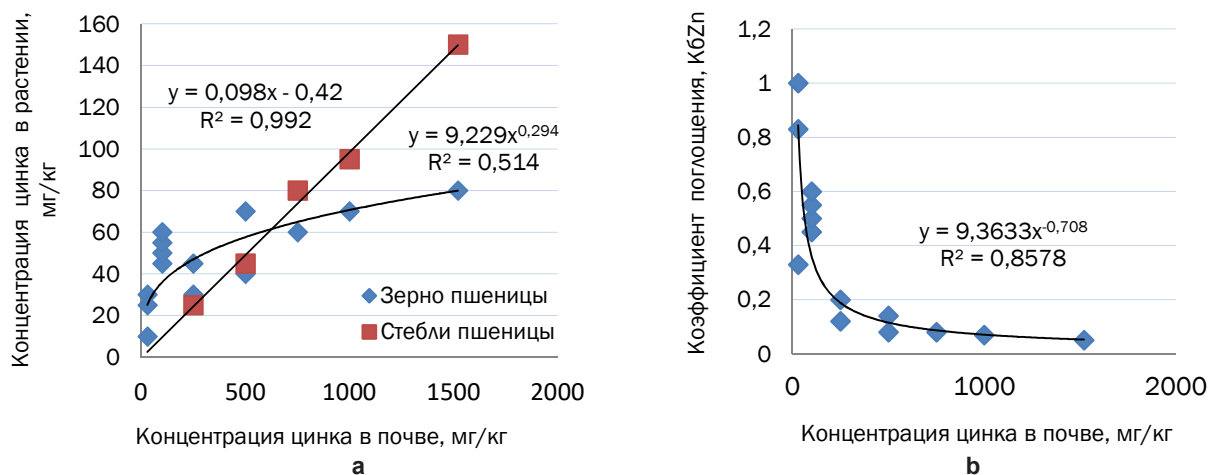


Рис. 2. Зависимости содержания (а) и коэффициентов биологического поглощения (б) зерном и стеблями пшеницы цинка от его концентрации в почве

Fig. 2. Zinc content (a) and zinc biological absorption coefficients (b) by wheat grain and stalks versus zinc concentration in soil

ния вещества растением; C_{∞} – параметр, равный предельной концентрации вещества в растении при относительно больших концентрациях его в почве.

Параметры K_p , 1K_p , C_{∞} , которые имеют размерность концентрации вещества в растении при определенных условиях, назвали *концентрационными показателями*. Параметр a , как и коэффициент K_p , безразмерный показатель.

Показатели рассчитывают из достоверно аппроксимированных степенных функций в Excel, представленных на рис. 1–3, а. Эти показатели можно также рассчитать из линеаризованных зависимостей $C_p = f(C_n)$ в логарифмическом виде (2) или в виде обратных величин (3) с оценкой их статистической значимости и погрешности. Применяя эти приемы обработки результатов для кривых накопления агрокультурами Б(а)П, фтора и цинка, получили статистически значимые функции, уравнения которых и их исходные данные приведены в табл. 1–3. Из линеаризованных уравнений рассчитали соответствующие концентрационные показатели, которые приведены в табл. 4–6. Следует отметить высокую сходимость значений показателей, полученных по степенным функциям в Excel и расчетным путем их линеаризации.

Анализ данных для травосмеси, произрастающей на непахотных загрязненных почвах, показал увеличение накопления Б(а)П, характеризующееся показателем 1K_p . Накопление Б(а)П по типу выпуклой адсорбционной кривой, характеризующей процесс показателем K_p , наблюдали для остальных исследуемых агрокультур. Следует отметить четко выраженную особенность уменьшения данного показателя в ряду от наземных органов растений (травосмесь, капуста) к подземным (клубни картофеля и корнеплоды свеклы). Концентрационные кривые для пшеницы и клубней картофеля на сильно загрязненных почвах описывались параболической функцией вида адсор-

бционной кривой Ленгмюра, которая количественно характеризуется показателем C_{∞} – предельного накопления Б(а)П в растительных тканях. Данная предельная концентрация Б(а)П в зерне пшеницы по своему значению не превысила предельно допустимую концентрацию, принятую для зерновых и овощей³ – 1 мг/кг. Для клубней картофеля наблюдали два вида адсорбционных кривых: изотерма вида (2) для менее и изотерма вида (3) для более загрязненной почвы (см. табл. 1). Во втором случае имело место предельное накопление Б(а)П по показателю C_{∞} (см. табл. 4). Предельное накопление Б(а)П несколько больше для зерна пшеницы, чем для клубней картофеля.

Накопление элемента фтора агрокультурами (см. табл. 5) характеризовалось показателями вида K_p и a . По показателю K_p накопление фтора больше в клубнях картофеля, чем в корнеплодах свеклы. Функция накопления в моркови была линейной.

Результаты накопления цинка в отдельных частях пшеницы и картофеля показали, что интенсивность распределения определяется показателями K_p и a , которые относились соответственно к репродуктивным и вегетативным органам агрокультур. Самое высокое значение K_p у цинка было для зерна пшеницы.

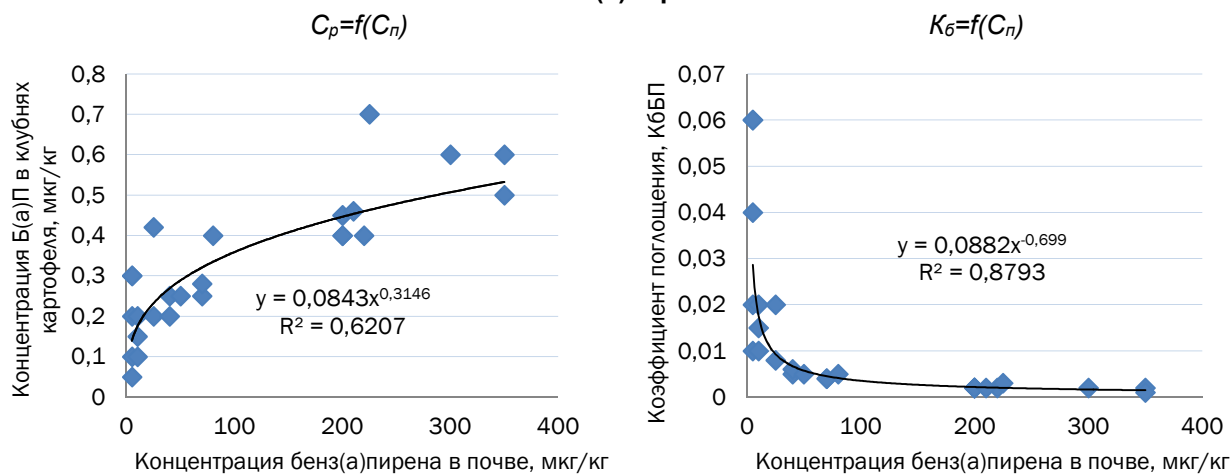
Накопление веществ корнеплодами моркови характеризовалось показателем a линейной зависимости (см. табл. 4–6) и давало следующий ряд уменьшения поступления: $Zn > F \gg B(a)P$.

Рассмотренные показатели 1K_p , K_p , C_{∞} и a дают представление о возможном механизме и интенсивности накопления растением вещества с различным его содержанием в почве. Например, показатель C_{∞} найден для репродуктивных органов, показатель a – вегетативных, а K_p указывает на промежуточное не очень интенсивное, но и не предельное состояние процесса накопления вещества в растении. Показатели позволяют давать более точные сравнительные

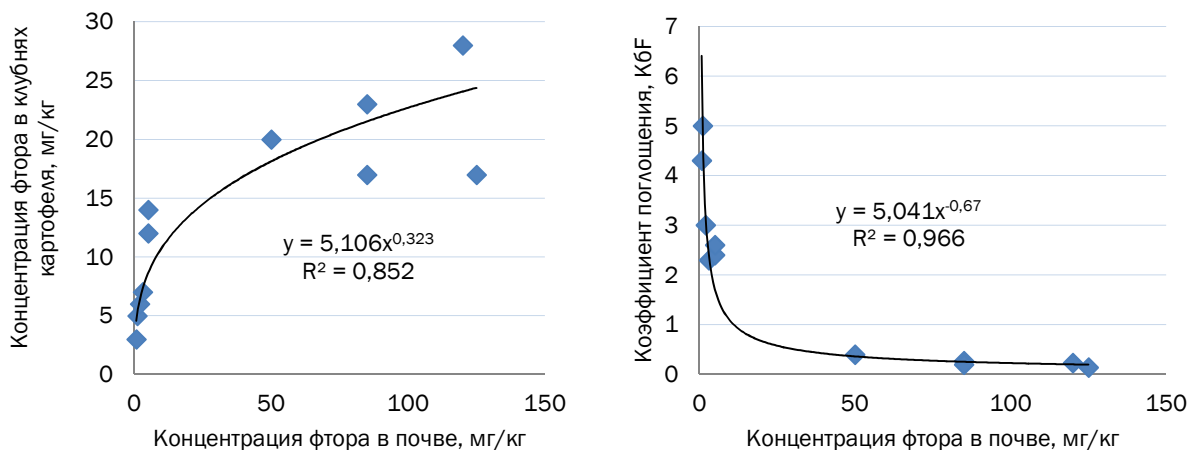
³СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

Клубни картофеля

Бенз(а)пирен



Фтор



Цинк

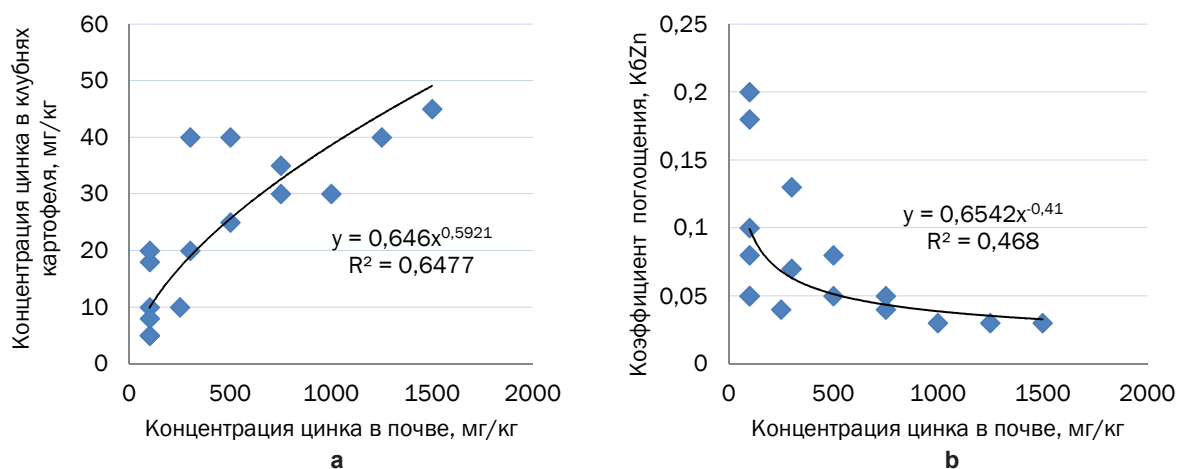


Рис. 3. Зависимости содержания (а) и коэффициентов биологического поглощения (б) клубнями картофеля бенз(а)пирена, фтора и цинка от их концентрации в почве

Fig. 3. Content (a) and coefficients of biological absorption (b) of benz(a)pyrene, fluorine and zinc by potato tubers versus their concentration in soil

Таблица 1. Содержание в растениях (C_p , мкг/кг), коэффициенты биологического поглощения ($K_{бп}$) бенз(а)пирена и их зависимости от его концентрации в почве (C_n , мкг/кг)
Table 1. Content in plants (C_p , μg/kg), biological absorption coefficients ($K_{бп}$) of benz(a)pyrene and their dependence on benz(a)pyrene concentration in soil (C_n , μg/kg)

Агрокультура	Переменные C_n , C_p и функции между ними			Переменные $K_{бп}$ и функции их от C_n	
	C_n	C_p	$C_p = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$)*	$K_{бп} = C_p / C_n$	$K_{бп} = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$)
Листья капусты [21]	20** (3,5–58)	0,10 (0,05–0,16)	$\lg C_p = (0,4 \pm 0,3) \times \lg C_n - (1,5 \pm 1,3)$ (+ 0,910; n=6)	0,007 (0,003–0,014)	$\lg K_{бп} = - (0,8 \pm 0,5) \times \lg C_n - (1,1 \pm 0,9)$ (– 0,952; n=6)
Пшеница [21, 22]	16 (2–66)	0,64 (0,4–1,0)	$1/C_p = (2,2 \pm 2,0) \times 1/C_n + (1,4 \pm 0,6)$ (+ 0,593; n=10; $\alpha = 0,10$)	0,11 (0,01–0,20)	$\lg K_{бп} = - (0,9 \pm 0,8) \times \lg C_n$ (– 0,948; n=9)
Клубни картофеля [21]	60 (1,2–220)	0,27 (0,05–0,70)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,1) \times \lg C_n - (1,0 \pm 0,2)$ (+ 0,720; n=24)	0,03 (0,003–0,13)	$\lg K_{бп} = - (0,7 \pm 0,3) \times \lg C_n - (1,0 \pm 0,5)$ (– 0,950; n=24)
Клубни картофеля [21]	70 (0,2–350)	0,20 (0,03–0,75)	$1/C_p = (4,6 \pm 3,5) \times C_n + (10 \pm 8)$ (+ 0,620; n=13)	0,02 (0,002–0,15)	$\lg K_{бп} = - (0,8 \pm 0,5) \times \lg C_n - (1,3 \pm 0,8)$ (– 0,925; n=13)
Корнеплоды свеклы [21]	22 (3,5–58)	0,11 (0,02–0,20)	$\lg C_p = (0,8 \pm 0,5) \times \lg C_n - (1,9 \pm 1,2)$ (+ 0,839; n=7)	0,006 (0,003–0,01)	$\lg K_{бп} = - (0,7 \pm 0,4) \times \lg C_n - (1,3 \pm 0,8)$ (– 0,909; n=7)

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3: * – коэффициент корреляции и уровень значимости ($<0,05$) для числа степеней свободы $f=n-2$, где n – число проб;

** – среднее арифметическое и диапазон значений (min – max).

Таблица 2. Содержание в растениях (C_p , мкг/кг), коэффициенты биологического поглощения ($K_{бп}$) фтора и их зависимости от его концентрации в почве (C_n , мкг/кг)

Table 2. Content in plants (C_p , mg/kg), biological absorption coefficients ($K_{бп}$) of fluorine and their dependence on fluorine concentration in soil (C_n , mg/kg)

Агрокультура	Переменные C_n , C_p и функции между ними			Переменные $K_{бп}$ и функции их от C_n	
	C_n	C_p	$C_p = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$)	$K_{бп} = C_p / C_n$	$K_{бп} = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$)
Зерно ячменя, овса, пшеницы [25]	19 (0,9–120)	4,4 (2,6–9,1)	статистически незначимо (н/з)	2,0 (0,02–6,8)	$\lg K_{бп} = - (0,9 \pm 0,6) \times \lg C_n + (0,6 \pm 0,5)$ (– 0,970; n=17)
Клубни картофеля [25]	38 (0,7–126)	15 (2,2–40)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,1) \times \lg C_n + (0,7 \pm 0,2)$ (+ 0,648; n=35)	2,6 (0,06–14)	$\lg K_{бп} = - (0,7 \pm 0,3) \times \lg C_n + (0,7 \pm 0,4)$ (– 0,867; n=35)
Корнеплоды свеклы [25]	42 (1–126)	15 (10–51)	$\lg C_p = (0,5 \pm 0,3) \times \lg C_n$ (+ 0,735; n=20)	0,8 (0,1–3,6)	$\lg K_{бп} = - (0,5 \pm 0,3) \times \lg C_n$ (– 0,629; n=20)
Корнеплоды моркови [25]	38 (1–104)	15 (1–50)	$C_p = (0,4 \pm 0,2) \times C_n$ (+ 0,873; n=17)	0,4	$K_{бп}$ – постоянные

оценки. Так, интенсивность накопления веществ в корнеплодах свеклы по показателям K_p снижается в ряду $Zn > F \gg B(a)P$. Выше приведены примеры сравнения растений.

Стандартизированные коэффициенты поглощения (относительные). Зависимости коэффициентов K_0 поглощения растениями Б(а)П, фтора и цинка от их концентрации в почве представлены в виде кривых $K_0 = f(C_n)$ и их степенных функций (рис. 1–3, б), а также в виде линеаризованных форм $lg K_0 = f(lg C_n)$ (см. табл. 1–3).

В случае Б(а)П и травосмеси, произрастающей на непахотных, длительное время загрязняемых из атмосферы почвах, был «положительный» вид кривой, когда с увеличением концентрации вещества в почве значения $K_{0БП}$ возрастали (см. рис. 1, б – непахотные почвы) и концентрационный показатель был вида 1K_p . В остальных случаях наблюдали «отрицательные» кривые, в которых коэффициенты $K_{0БП}$ уменьшались до предельных значений $K_{0\infty}$ (см. рис. 1, б – пахотные почвы; рис. 2, б; 3 б). Линейные уравнения имели соответствующие знаки коэффициентов корреляции r_{xy} (см. табл. 1–3). «Отрицательные» зависимости указывают на механизмы уменьшения относительной интенсивности накопления вещества растением до минимальных предельных значений с увеличением концентрации вещества в почве. Зависимости коэффициентов K_0 от концентрации вещества в почве можно учесть путем стандартизации этих концентраций, например, целочисленными значениями: 1 (K_{01}); 10 (K_{010}); 100 (K_{0100}); 1000 (K_{01000}), соответствующими диапазону концентраций расчетной функции $lg K_0 = f(lg C_n)$. Из этих или степенных функций (см. рис. 1–3, б) рассчитаны стандартизированные коэффициенты K_0 для Б(а)П, фтора и цинка (см. табл. 4–6).

Более чувствительными для оценивания распределения вещества в системе почва–растение являются стандартизированные показатели вида K_{01} , K_{010} , которые показывают максимальные изменения интенсивности поглощения (накопления) растениями вещества при его низких концентрациях в почве. При этом коэффициент K_{01} совпадает с концентрационным показателем K_p , т.е. $K_{01} = K_p$ или 1K_p . Для исследуемых веществ и растений данные показатели различались в пределах погрешностей их определения (см. табл. 4–6). Коэффициенты для больших концентраций вещества в почве вида K_{0100} , K_{01000} , обозначенные как $K_{0\infty}$, показывают относительные минимальные предельные накопления вещества в растении.

Для сравнительных оценок используются стандартизированные коэффициенты K_0 одного типа. Чувствительные $K_{0БП}$, $K_{0Ф}$, $K_{0ЦП}$ дали следующие ряды по интенсивности поглощения веществ: для зерна зерновых – $Zn > F > B(a)P$, для клубнеплодов – $F > Z \gg B(a)P$. Предельные коэффициенты $K_{0\infty}$ менее пригодны для сравнительных оценок. Однако они показывают максимально возможную степень накопления вещества в растении относительно сильно загрязненных почв и могут характеризовать потенциал растений очищать почву от загрязнителей.

Таблица 3. Содержание в растениях (C_p , мг/кг), коэффициенты биологического поглощения ($K_{0ЦП}$) цинка и их зависимости от его концентрации в почве (C_n , мг/кг)
Table 3. Content in plants (C_p , mg/kg), biological absorption coefficients ($K_{0ЦП}$) of zinc and their dependence on zinc concentration in soil (C_n , mg/kg)

Агрокультура	Переменные C_n , C_p и функции между ними			Переменные $K_{0ЦП}$ и функции их от C_n	
	C_n	C_p	$C_p = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$) [*]	$K_{0Ф} = C_p / C_n$	$K_{0ФЗП} = f(C_n)$ (r_{xy} ; n – число проб; $\alpha = 0,05$)
Стебли пшеницы [1]	800 (250–1500)	80 (25–150)	$C_p = (0,10 \pm 0,08) \times C_n$ (+ 0,999; n=5)	0,10 (0,10–0,11)	$K_{0ЦП}$ – постоянные
Зерно пшеницы [1, 23, 24]	330 (43–1500)	50 (12–100)	$lg C_p = (0,3 \pm 0,2) \times lg C_n + (1,1 \pm 0,4)$ (+ 0,640; n=19)	0,40 (0,06–0,70)	$lg K_{0ЦП} = - (0,7 \pm 0,5) \times lg C_n + (1,1 \pm 0,9)$ (– 0,919; n=19)
Стебли картофеля [23, 24]	625 (250–1000)	140 (70–200)	$C_p = (0,2 \pm 0,1) \times C_n$ (+ 0,999; n=7)	0,23 (0,20–0,28)	$K_{0ЦП}$ – постоянные
Клубни картофеля [1, 23, 24]	330 (47–1500)	22 (2–84)	$lg C_p = (0,5 \pm 0,3) \times lg C_n + (0,03 \pm 0,01)$ (+ 0,557; n=26)	0,14 (0,02–0,99)	$lg K_{0ЦП} = - (0,3 \pm 0,2) \times lg C_n$ (– 0,529; n=26)
Корнеплоды свеклы [23, 24]	170 (18–440)	75 (15–150)	$lg C_p = (0,6 \pm 0,4) \times lg C_n + (0,6 \pm 0,2)$ (+ 0,839; n=12)	0,70 (0,17–1,82)	n/3
Корнеплоды моркови [23, 24]	185 (18–440)	17 (0,01–65)	$C_p = (0,10 \pm 0,09) \times C_n$ (+ 0,873; n=11)	0,10 (0,09–0,12)	$K_{0ЦП}$ – постоянные

Таблица 4. Концентрационные показатели и стандартизированные коэффициенты поглощения растениями бенз(а)пирена ($K_{6\text{БП}}$) с различным его содержанием в почве (по уравнениям рис. 1, 3, а и b, табл.1)

Table 4. Concentration indicators and standardized absorption coefficients of benzo(a)pyrene ($K_{6\text{БП}}$) by plants with its different content in soil (according to the equations of Fig. 1, 3, a and b, Tab. 1)

Растение и его орган	Концентрационные показатели, мкг/кг	Стандартизированные $K_{6\text{БП}}$ при		
		$C_n=1$	$C_n=10$	$C_n=100$
Травосмесь на непахотной почве	${}^1K_p = 0,15 \pm 0,5$	$0,15 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,4$
на пахотной почве	$K_p = 14 \pm 5$	14 ± 12	4 ± 3	$1,0 \pm 1,1$
Агрокультуры				
Капуста	$K_p = 0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$
Пшеница	$C_\infty = 0,7 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,7$	$0,13 \pm 0,11$	$0,02 \pm 0,01$
Клубни картофеля (в почве до 220 мкг/кг)	$K_p = 0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,01$	$0,004 \pm 0,003$
Клубни картофеля (в почве до 350 мкг/кг)	$C_\infty = 0,2 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,005$	$0,001 \pm 0,0005$
Свекла	$K_p \approx 0,10 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,15$	$0,05 \pm 0,04$	$0,010 \pm 0,009$
Морковь	$a^* = 0,05 \pm 0,03$	$\sim 0,05$	$\sim 0,05$	$\sim 0,05$

Примечание. * – здесь и далее безразмерный показатель.

Таблица 5. Концентрационные показатели и стандартизированные коэффициенты поглощения растениями фтора (K_{6F}) с различным его содержанием в почве (по уравнениям рис. 3 а и b, табл. 2)

Table 5. Concentration indicators and standardized absorption coefficients of fluorine uptake by plants (K_{6F}) with its different content in soil (according to the equations of Fig. 3 a and b, Tab. 2)

Агрокультура	Концентрационные показатели, мг/кг	Стандартизированные K_{6F} при		
		$C_n=1$	$C_n=10$	$C_n=100$
Зерно (ячмень, овес, пшеница)	н/з	$4,0 \pm 3,0$	$0,5 \pm 0,5$	$0,06 \pm 0,06$
Клубни картофеля	$K_p = 5,1 \pm 1,0$	$5,0 \pm 3,0$	$1,1 \pm 0,7$	$0,2 \pm 0,1$
Корнеплоды свеклы	$K_p = 1,0 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,07$
Корнеплоды моркови	$a = 0,4 \pm 0,2$	$\sim 0,4$	$\sim 0,4$	$\sim 0,4$

Таблица 6. Концентрационные показатели и стандартизированные коэффициенты поглощения растениями цинка (K_{6Zn}) с различным его содержанием в почве (по уравнениям рис. 2, 3 а и b, табл. 3)

Table 6. Concentration indicators and standardized absorption coefficients of zinc (K_{6Zn}) by plants with its different content in soil (according to the equations of Fig. 2, 3 a and b, Tab. 3)

Агрокультура	Концентрационные показатели, мг/кг	Стандартизированные K_{6Zn} при			
		$C_n=1$	$C_n=10$	$C_n=100$	$C_n=1000$
Стебли картофеля	$a = 0,20 \pm 0,10$	–	$0,20 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$
Стебли пшеницы	$a = 0,10 \pm 0,08$	–	$0,10 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,08$
Зерно пшеницы	$K_p = 13 \pm 5$	13 ± 11	$2,5 \pm 2,7$	$0,5 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,11$
Клубни картофеля	$K_p = 1,1 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,15$	$0,13 \pm 0,08$
Корнеплоды свеклы	$K_p = 4,0 \pm 1,0$	–	–	–	–
Корнеплоды моркови	$a = 0,10 \pm 0,09$	$\sim 0,1$	$\sim 0,1$	$\sim 0,1$	$\sim 0,1$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценивание распределения вещества в системе почва–растение учитывает зависимость содержания в растении вещества (C_p) от его концентрации в почве (C_n). Предложен подход, включающий аппроксимацию этих зависимостей по линейным или степенным адсорбционным функциям (Фрейндлиха и Ленгмюра) $C_p = f(C_n)$, из которых определяют концентрационные

показатели вида a , 1K_p , K_p , C_∞ . С их помощью можно оценивать механизм и интенсивность накопления вещества растением. Второй подход включает получение зависимостей коэффициентов биологического поглощения вещества (K_6) от его концентрации в почве в виде степенной функции $K_6 = f(C_n)$ или ее линеаризованной формы $\lg K_6 = f(\lg C_n)$. Из полученных уравнений рассчитывают чувствительные и предель-

ные стандартизированные коэффициенты K_6 соответственно при низких (1, 10) и высоких (100, 1000) концентрациях вещества в почве. Из зависимостей $C_p=f(C_n)$ получены уравнения и концентрационные показатели накопления Б(а)П, фтора, цинка агрокультурами. Из зависимостей $IgK_6=f(IgC_n)$ определены стандартизированные коэффициенты K_6 , позволив-

шие сравнить интенсивности исследуемых веществ и активности различных растений между собой. Показатели отличаются точностью, чувствительностью, информативностью для изучения механизма и интенсивности накопления растением вещества, для оценки степени самоочищения почв от загрязняющих веществ, для проведения сравнительных оценок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
2. Попов А.И. Трофосистема почва-растение – основа функционирования экосистемы // Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2012. N 7. С. 251–260.
3. Lekberg Y., Bever J.D., Bunn R.A., Callaway R.M., Hart M.M., Kivlin S.N., et al. Relative importance of competition and plant-soil feedback, their synergy, context dependency and implications for coexistence // Ecology Letters. 2018. Vol. 21, no. 8. P. 1268–1281. <https://doi.org/10.1111/ele.13093>.
4. Thakur M.P., van der Putten W.H., Wilschut R.A., (Ciska) Veen G.F., Kardol P., van Ruijven J., et al. Plant-soil feedbacks and temporal dynamics of plant diversity-productivity relationships // Trends in Ecology & Evolution. 2021. Vol. 36, no. 7. P. 651–661. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2021.03.011>.
5. Reinhart K.O., Bauer J.T., McCarthy-Neumann S., MacDougall A.S., Hierro J.L., Chiuffo M.C., et al. Globally, plant-soil feedbacks are weak predictors of plant abundance // Ecology and Evolution. 2021. Vol. 11, no. 4. P. 1756–1768. <https://doi.org/10.1002/ece3.7167>.
6. Белых Л.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе почва-растение // Почвоведение. 2009. N 9. С. 1083–1089.
7. Canarini A., Kaiser C., Merchant A., Richter A., Wanek W. Root exudation of primary metabolites: mechanisms and their roles in plant responses to environmental stimuli // Frontiers in Plant Science. 2019. Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00157>.
8. Калманова В.Б. Анализ распределения свинца в системе почва-растительность г. Биробиджан // Фундаментальные исследования. 2014. N 8-7. С. 1605–1611.
9. Сиромля Т.И., Мяделец М.А., Охлопкова О.В., Качкин К.В. Химические элементы в системе почва-листья подорожника большого на территории г. Новосибирска // Современные проблемы науки и образования. 2014. N 6. С. 1368.
10. Page V., Feller U. Heavy metals in crop plants: transport and redistribution processes the whole plant level // Agronomy. 2015. Vol. 5, no. 3. P. 447–463. <https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>.
11. Rutkowska B., Szulc W., Szychaj-fabisiak E., Pior N. Prediction of molybdenum availability to plants in differentiated soil conditions // Plant, Soil and Environment. 2017. Vol. 63, no. 11. P. 491–497. <https://doi.org/10.17221/616/2017-PSE>.
12. Ефремов И.В. Оценка риска загрязнения почвенно-растительных систем тяжелыми металлами при антропогенном воздействии // Вестник Оренбургского государственного университета. 2018. N 6. С. 132–139. <https://doi.org/10.25198/1814-6457-218-132>.
13. Noulas C., Tziouvalekas M., Karyotis T. Zinc in soils, water and food crops // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2018. Vol. 49. P. 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>.
14. Побилат А.Е., Волошин Е.И. Мониторинг йода в системе «почва-растение» (обзор) // Вестник КрасГАУ. 2020. N 10. С. 101–108. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2020-10-101-108>.
15. Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. 2021. N 1. С. 100–119. <https://doi.org/10.31857/s0032180x21010056>.
16. De Long J.R., Heinen R., Steinauer K., Hannula S.E., Huberty M., Jongen R., et al. Taking plant-soil feedbacks to the field in a temperate grassland // Basic and Applied Ecology. 2019. Vol. 40. P. 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.baae.2019.08.001>.
17. Querejeta J.I., Ren W., Prieto I. Vertical decoupling of soil nutrients and water under climate warming reduces plant cumulative nutrient uptake, water-use efficiency and productivity // New Phytologist. 2021. Vol. 230, no. 4. P. 1378–1393. <https://doi.org/10.1111/nph.17258>.
18. Png G.K., Lambers H., Kardol P., Turner B.L., Wardle D.A., Laliberté E. Biotic and abiotic plant-soil feedback depends on nitrogen-acquisition strategy and shifts during long-term ecosystem development // Journal of Ecology. 2019. Vol. 107, no. 1. P. 142–153. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.13048>.
19. Kempel A., Rindisbacher A., Fischer M., Allan E. Plant soil feedback strength in relation to large-scale plant rarity and phylogenetic relatedness // Ecology. 2018. Vol. 99, no. 3. P. 597–606. <https://doi.org/10.1002/ecy.2145>.
20. Wandrag E.M., Bates S.E., Barrett L.G., Catford J.A., Thrall P.H., van der Putten W.H., et al. Phylogenetic signals and predictability in plant-soil feedbacks // New Phytologist. 2020. Vol. 228, no. 4. P. 1440–1449. <https://doi.org/10.1111/nph.16768>.
21. Ильницкий А.П., Краснянская П.Н., Соленова Л.Г. Содержание бенз(а)пирена в сельскохозяйственных растениях // Растения и химические канцерогены. 1979. С. 139–142.
22. Дикун П.П., Калинина И.А. Фоновое содержание бенз(а)пирена в зерне // Растения и химические канцерогены. 1979. С. 113–115.
23. Лукин С.В. Закономерности накопления цинка в сельскохозяйственных растениях // Агрохимия. 1999. N 2. С. 380–390.
24. Волошин Е.И. Цинк в пахотных почвах Красноярского края // Агрохимия. 2002. N 5. С. 33–40.
25. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение: монография. Красноярск: Красноярская городская типография, 2012. 146 с.

REFERENCES

1. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants; 2001. 331 p. (Russ. ed.: Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh*. Moscow: Mir; 1989. 439 p.).
2. Popov A.I. The plant–soil trophic system is a basis of ecosystem functioning. *Ekosistemy, ikh optimizatsiya i okhrana*. 2012;(7):251-260. (In Russian).
3. Lekberg Y., Bever J.D., Bunn R.A., Callaway R.M., Hart M.M., Kivlin S.N., et al. Relative importance of competition and plant–soil feedback, their synergy, context dependency and implications for coexistence. *Ecology Letters*. 2018;21(8):1268-1281. <https://doi.org/10.1111/ele.13093>.
4. Thakur M.P., van der Putten W.H., Wilschut R.A., (Ciska) Veen G.F., Kardol P., van Ruijven J., et al. Plant–soil feedbacks and temporal dynamics of plant diversity–productivity relationships. *Trends in Ecology & Evolution*. 2021;36(7):651-661. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2021.03.011>.
5. Reinhart K.O., Bauer J.T., McCarthy-Neumann S., MacDougall A.S., Hierro J.L., Chiuffo M.C., et al. Globally, plant–soil feedbacks are weak predictors of plant abundance. *Ecology and Evolution*. 2021;11(4):1756-1768. <https://doi.org/10.1002/ece3.7167>.
6. Belykh L.I. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil–plant system. *Pochvovedenie = Eurasian Soil Science*. 2009;(9):1083-1089. (In Russian).
7. Canarini A., Kaiser C., Merchant A., Richter A., Wanek W. Root exudation of primary metabolites: mechanisms and their roles in plant responses to environmental stimuli. *Frontiers in Plant Science*. 2019;10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00157>.
8. Kalmanova V.B. Analysis of lead distribution in the soil–vegetation system in Birobidzhan. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014;(8-7):1605-1611. (In Russian).
9. Siromlya T.I., Myadelets M.A., Okhlopko O.V., Kachkin K.V. Chemical elements in the soil–leaves of plantago major in the Novosibirsk. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014;(6):1368. (In Russian).
10. Page V., Feller U. Heavy metals in crop plants: transport and redistribution processes the whole plant level. *Agronomy*. 2015;5(3):447-463. <https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>.
11. Rutkowska B., Szulc W., Szychaj-fabisiak E., Pior N. Prediction of molybdenum availability to plants in differentiated soil conditions. *Plant, Soil and Environment*. 2017;63(11):491-497. <https://doi.org/10.17221/616/2017-PSE>.
12. Efremov I.V. Assessment of the risk of contamination of soil and plant systems with heavy metals under anthropogenic influence. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta = Vestnik of the Orenburg State University*. 2018;(6):132-139. (In Russian). <https://doi.org/10.25198/1814-6457-218-132>.
13. Noulas C., Tziouvalekas M., Karyotis T. Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018;49:252-260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>.
14. Pobilat A.E., Voloshin E.I. Monitoring of iodine in the soil - plant system (review). *Vestnik KrasGAU = Bulletin of KSAU*. 2020;(10):101-108. (In Russian). <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2020-10-101-108>.
15. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in the soil: routes of entry, content, effect on plants, and genotoxicity (a review). *Pochvovedenie = Eurasian Soil Science*. 2021;(1):100-119. (In Russian). <https://doi.org/10.31857/s0032180x21010056>.
16. De Long J.R., Heinen R., Steinauer K., Hannula S.E., Huberty M., Jongen R., et al. Taking plant–soil feedbacks to the field in a temperate grassland. *Basic and Applied Ecology*. 2019;40:30-42. <https://doi.org/10.1016/j.baae.2019.08.001>.
17. Querejeta J.I., Ren W., Prieto I. Vertical decoupling of soil nutrients and water under climate warming reduces plant cumulative nutrient uptake, water-use efficiency and productivity. *New Phytologist*. 2021;230(4):1378-1393. <https://doi.org/10.1111/nph.17258>.
18. Png G.K., Lambers H., Kardol P., Turner B.L., Wardle D.A., Laliberté E. Biotic and abiotic plant–soil feedback depends on nitrogen-acquisition strategy and shifts during long-term ecosystem development. *Journal of Ecology*. 2019;107(1):142-153. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.13048>.
19. Kempel A., Rindisbacher A., Fischer M., Allan E. Plant soil feedback strength in relation to large-scale plant rarity and phylogenetic relatedness. *Ecology*. 2018;99(3):597-606. <https://doi.org/10.1002/ecy.2145>.
20. Wandrag E.M., Bates S.E., Barrett L.G., Catford J.A., Thrall P.H., van der Putten W.H., et al. Phylogenetic signals and predictability in plant–soil feedbacks. *New Phytologist*. 2020;228(4):1440-1449. <https://doi.org/10.1111/nph.16768>.
21. Il'nitskii A.P., Krasnyanskaya P.N., Solenova L.G. The content of benzo(a)pyrene in agricultural plants. *Rasteniya i khimicheskie kantserogeny*. 1979;139-142. (In Russian).
22. Dikun P.P., Kalinina I.A. Background content of benzo(a)pyrene in grain. *Rasteniya i khimicheskie kantserogeny*. 1979;113-115. (In Russian).
23. Lukin S.V. Patterns of zinc accumulation in agricultural plants. *Agrokimiya = Agricultural Chemistry*. 1999;(2):380-390. (In Russian).
24. Voloshin E.I. Zinc in arable soils of the Krasnoyarsk Territory. *Agrokimiya = Agricultural Chemistry*. 2002;(5):33-40. (In Russian).
25. Tandelov Yu.P. *Fluorine in the soil–plant system: monograph*. Krasnoyarsk: Krasnoyarskaya gorodskaya tipografiya; 2012. 146 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белых Лариса Ивановна,
д.х.н., старший научный сотрудник,
профессор кафедры промышленной экологии и БЖД,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Larisa I. Belykh,
Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Professor,
Irkutsk National Research Technical University,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉belariv2000@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2990-0059>

Тимофеева Светлана Семеновна,
д.т.н., профессор,
заведующая кафедрой промышленной экологии
и БЖД,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
timofeeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-8427-3732>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.03.2023.
Одобрена после рецензирования 12.04.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉belariv2000@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2990-0059>

Svetlana S. Timofeeva,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Head of the Department of Industrial Ecology
and Life Safety,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
timofeeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-8427-3732>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 03.03.2023.
Approved after reviewing 12.04.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья

УДК 66.061.16:66.099.2:66.011

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-283-290>

EDN: DPSETE



Нанесение защитного покрытия на частицы перкарбоната натрия в аппарате с псевдоожиженным слоем

А.А. Липин✉, А.Г. Липин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Российская Федерация

Аннотация. Перкарбонат натрия (ПKN) применяется в качестве экологически чистого отбеливателя в составе синтетических моющих средств. Он является сильным окислителем и несовместим с некоторыми другими компонентами моющего средства, например, ферментами. Решением проблемы может стать применение капсулированного ПKN. Замедленное его высвобождение позволит ферментам работать с максимальной эффективностью до деактивации в присутствии ПKN. Актуальной является задача выбора материала оболочки и необходимой толщины слоя покрытия. В данной работе капсулирование гранул ПKN осуществлялось методом распыления раствора силиката натрия посредством пневматической форсунки на псевдоожиженный слой гранул. Были получены образцы капсулированного ПKN с содержанием покрытия 5, 8, 10, 13% от массы исходного продукта. Исследована кинетика растворения полученных капсул в статических и динамических условиях. При относительной массе оболочки 5% время растворения в динамических условиях составляет 10 мин, при 8% – 14 мин, 10% – 19 мин, 13% – 30 мин. Для прогнозирования профиля выделения активного компонента из капсулированной гранулы ПKN в условиях, отличающихся от проведенных экспериментов, была составлена математическая модель этого процесса. Для параметрической идентификации математической модели путем решения обратной задачи было определено значение эффективного коэффициента диффузии ПKN через капсулу, которое составило $1 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений степени выделения ПKN из капсулированных гранул показало их хорошее соответствие.

Ключевые слова: капсулирование, перкарбонат натрия, псевдоожиженный слой, силикат натрия, кинетика растворения

Благодарности. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (г. Иваново).

Для цитирования: Липин А.А., Липин А.Г. Нанесение защитного покрытия на частицы перкарбоната натрия в аппарате с псевдоожиженным слоем // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 283–290. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-283-290>. EDN: DPSETE.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Application of a protective coating on sodium percarbonate particles in a fluidized bed apparatus

Andrey A. Lipin✉, Aleksandr G. Lipin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

Abstract. Sodium percarbonate (SPC) is used as an environmentally friendly bleaching agent in synthetic detergents. This strong oxidizing agent is incompatible with some other detergent components, such as enzymes. This problem can be solved by encapsulating SPC, whose delayed release will allow the enzymes to function with maximum efficiency before deactivation in the presence of SPC. Therefore, the selection of a coating material and the coating layer thickness seems to be a relevant research direction. In this work, SPC granules were encapsulated by spraying a sodium silicate solution through a pneumatic nozzle over a fluidized layer of granules. Encapsulated SPC samples with the coating content of 5, 8, 10 and 13% of the mass of the initial product were obtained. The dissolution kinetics of the obtained capsules under static and dynamic conditions was studied. At the relative coating mass of 5, 8, 10 and 13%, the dissolution time under dynamic conditions comprised 10, 14, 19 and 30 min, respectively. In order to predict the release of the active component from encapsulated SPC under the conditions different from those used in the conducted experiments, a mathematical model of this process was obtained. For parametric identification of the mathematical model by solving an inverse problem, the value of the effective diffusion coefficient of SPC through the capsule was found to be $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s. The calculated and experimental values of SPC release from the encapsulated granules showed good agreement.

Keywords: encapsulation, sodium percarbonate, fluidized bed, sodium silicate, dissolution kinetics

© Липин А.А., Липин А.Г., 2023

Acknowledgements. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use, Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

For citation: Lipin A.A., Lipin A.G. Application of a protective coating on sodium percarbonate particles in a fluidized bed apparatus. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotehnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):283-290. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-283-290>. EDN: DPSETE.

ВВЕДЕНИЕ

Перкарбонат натрия (ПKN) представляет собой аддукт карбоната натрия и перекиси водорода (пергидрат) с формулой $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Это бесцветное, кристаллическое, гигроскопичное и растворимое в воде твердое вещество [1–3].

Основными областями применения ПKN являются производство бытовых кислородосодержащих нехлорных отбеливателей; производство порошковых моющих средств, где он используется как отбеливающий компонент; производство чистящих средств с антибактериальным и дезинфицирующим эффектом; текстильная промышленность (отбеливание, аппретирование и расшлихтовка тканей и др.); косметическая и фармацевтическая промышленность (изготовление зубных паст, дезодорирующих составов, лосьонов, шампуней, мазей); химическая промышленность (в качестве универсального окислителя); металлургическая промышленность (нейтрализация, окисление, очистка сточных вод и извлечение металлов); очистка твердых поверхностей пищевого, медицинского и прочего оборудования [4–10].

В качестве активного отбеливающего компонента ПKN входит в состав ряда чистящих средств, включая нехлорные отбеливатели, стиральные порошки и средства для мытья посуды. Обычно такие моющие составы содержат среди прочих компонентов ферменты, активаторы отбеливания и отдушки. Отбеливающее действие ПKN обусловлено высвобождением активного кислорода при его разложении во время стирки [4, 5].

Однако взаимодействие между ПKN и другими компонентами состава приводит к постепенному преждевременному разложению перкарбоната и, следовательно, к потере отбеливающей способности при хранении и транспортировке состава. Это прогрессирующее разложение ускоряется, когда перкарбонат подвергается нагреванию или хранится в присутствии влаги. Кроме того, ПKN является сильным окислителем, а также он несовместим с некоторыми компонентами моющего состава в растворе, например, с ферментами и отдушками. Так, ферменты могут быть дезактивированы перекисью водорода в водном растворе.

Решением этой проблемы является обеспечение замедленного растворения перкарбоната натрия, входящего в состав моющего состава [11]. Это позволило бы ферментам работать с максимальной эффективностью перед их дезактивацией в присутствии перекиси водорода.

Для контролируемого высвобождения активных ингредиентов широко используются технологии капсулирования. Капсулирование применяется в пищевой, фармацевтической, химической отраслях промышленности, при получении удобрений пролонгированного действия [12–15]. При заключении активного ингредиента в оболочку его можно защитить от воздействий окружающей среды. Путем выбора

соответствующего материала оболочки с определенной структурой могут быть достигнуты желаемые профили высвобождения. Нанесение оболочек осуществляется в аппаратах с псевдоожиженным слоем, фонтанирующим слоем, в барабанных или тарельчатых грануляторах [16–19].

Для улучшения стабильности ПKN при хранении во влажной атмосфере в качестве материала защитной оболочки предложено использовать полиэтиленгликоль, ксантановую камедь, поливинилцелат, сульфат натрия, сульфат магния [20]. Однако они не обеспечили замедленного высвобождения отбеливателя на основе перекиси. В данном исследовании применяли силикат натрия. Силикат натрия также является важным компонентом моющего средства: он смягчает воду, образуя осадок, который можно легко смыть. Кроме того, все силикаты обладают превосходным буферным действием против кислых соединений.

Цель этого исследования – установить зависимость между толщиной оболочки и временем высвобождения ПKN в водной среде в процессе стирки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался ПKN с размером частиц 500–900 мкм. Раствор силиката натрия готовили путем разбавления 50 масс. % раствора таким же объемом деионизированной воды.

Процесс нанесения покрытия осуществлялся в лабораторном аппарате с псевдоожиженным слоем с нижним расположением распыливающего устройства (рис. 1).

Гранулы ПKN загружаются в аппарат 1 через верхнюю крышку. Воздух нагнетается компрессором 7 под решетку и на форсунку. Подача воздуха на форсунку и под решетку регулируется вентилями 6 и измеряется ротаметрами 5. Поток воздуха попадает под решетку для фонтанирования ПKN, предварительно нагреваясь в калорифере 4. Температура в грануляторе поддерживается и регистрируется с помощью измерителя-регулятора 10. Измерение температуры в слое осуществляется с помощью термомпары 11, а температуры воздуха под решеткой – с помощью термомпары 12. Раствор капсулянта из емкости 9 нагнетается перистальтическим насосом 8 в форсунку 3, посредством которой распыляется в фонтанирующий слой гранул. В процессе капсулирования в фонтанирующем слое возможно образование мелкой фракции, пыли. Для очистки отходящего воздуха от пыли предусмотрен рукавный фильтр 2.

В аппарат загружалось 50 г ПKN. Раствор диспергировался пневматической форсункой на мелкие капли. Капли, сталкиваясь с частицами, растекаются по их поверхности, образуя жидкостную пленку. Растворитель испаряется, остается затвердевший слой покрывающего материала, окружающий частицы.

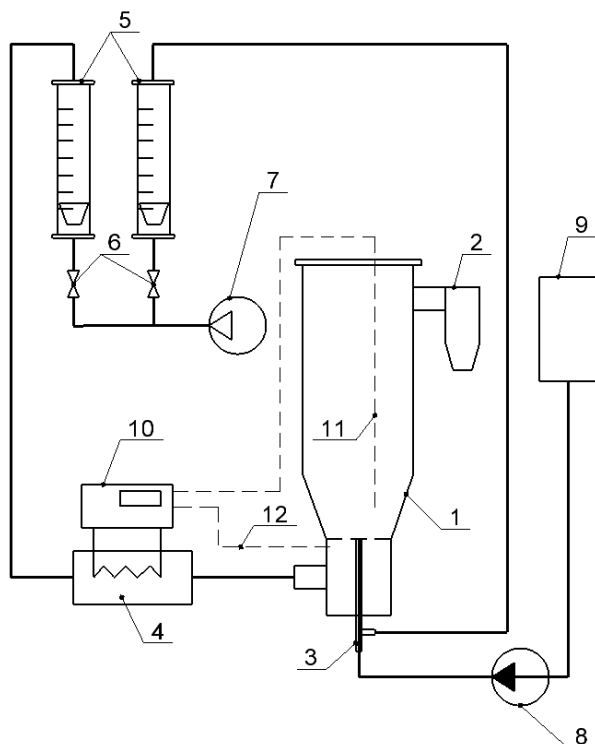


Рис. 1. Установка для капсулирования в кипящем слое частиц: 1 – гранулятор; 2 – рукавный фильтр; 3 – форсунка; 4 – калорифер; 5 – ротаметр; 6 – вентиль; 7 – компрессор; 8 – насос перистальтический; 9 – емкость капсулянта; 10 – измеритель-регулятор температуры; 11, 12 – датчик температуры

Fig. 1. Scheme of the experimental plant: 1 – fluidized bed coater; 2 – bag filter; 3 – nozzle; 4 – heater; 5 – rotameter; 6 – regulating valve; 7 – compressor; 8 – peristaltic pump; 9 – tank with coating agent; 10 – temperature controller; 11, 12 – temperature sensor

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были получены образцы капсулированного ПКН с содержанием покрытия 5, 8, 10, 13% от массы исходного продукта.

На рис. 2 приведена фотография среза гранулы, полученная на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA3 (Tescan, Чехия) с увеличением 2720x. Хорошо видна структура ядра ПКН. Содержание покрытия из силиката натрия – 13%. В слое покрытия нет дефектов, толщина покрытия достаточно равномерная. Среднее значение толщины слоя покрытия составляет 0,010 мм.

На рис. 3 представлены фотографии частиц, растворяющихся в дистиллированной воде в статических условиях.

На изображениях рис. 3 видно, что непокрытая частица ПКН немедленно растворилась в воде и высвободила пузырьки кислорода, окружающие частицу. У частиц ПКН с долей покрытия 5% в течение первой минуты на поверхности частиц не наблюдалось пузырьков, что указывает на замедленную скорость растворения ядра капсулы, защищенного оболочкой из силиката натрия. Однако после первой минуты наблюдалось значительное растворение частицы ПКН, покрытой силикатом натрия, что привело к появлению

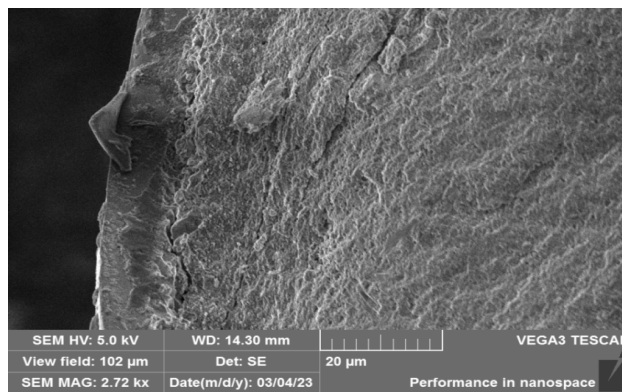


Рис. 2. SEM-изображение среза капсулированной гранулы перкарбоната натрия

Fig. 2. SEM image of coated SPC granule

нию пузырьков на ее поверхности. У капсулированных частиц с долей покрытия 10% в течение первых 5 мин растворение практически не наблюдалось. В дальнейшем в течение 10 мин наблюдалось лишь несколько мелких пузырьков, что указывает на проникновение воды через оболочку и растворение ядра частиц, состоящего из ПКН. Такая задержка высвобождения активного компонента может позволить ферментам, содержащимся в моющем средстве, полностью функционировать до того, как они вступят в контакт с ПКН в процессе стирки.

Для наблюдения за выделением ПКН из капсулированных частиц в динамических условиях применялся метод кондуктометрии. Кинетика растворения капсулированного ПКН исследовалась по следующей методике. Навеску массой 0,5 г растворяли в 49,5 г дистиллированной воды. Растворение вели при перемешивании. Каждую минуту измеряли электропроводность раствора с помощью кондуктометра «Анион 4100» (ООО НП «Инфраспек-Аналит», Россия) и по калибровочному графику определяли концентрацию раствора. Затем рассчитывали степень выделения ПКН по формуле:

$$R = \frac{C}{C_{\max}}, \quad (1)$$

где C , $C_{\max}$ – текущая и максимальная концентрация раствора соответственно. Под максимальной концентрацией понимается концентрация раствора при полном выделении целевого компонента из гранулы.

На рис. 4 представлены кривые, характеризующие зависимости степени выделения ПКН из капсулированных гранул от времени в динамических условиях при разной относительной массе оболочки.

Из кривых рис. 4 следует, что при изменении относительной массы покрытия из силиката натрия можно регулировать скорость высвобождения активного компонента. Задержка высвобождения ПКН позволит ферментам работать с максимальной эффективностью перед их дезактивацией в присутствии перекиси водорода. Установлена зависимость времени выделения ПКН из капсулированных гранул от толщины нанесенной оболочки. При относительной массе оболочки 5% время растворения составляет 10 мин, при 8% – 14 мин, 10% – 19 мин, 13% – 30 мин.

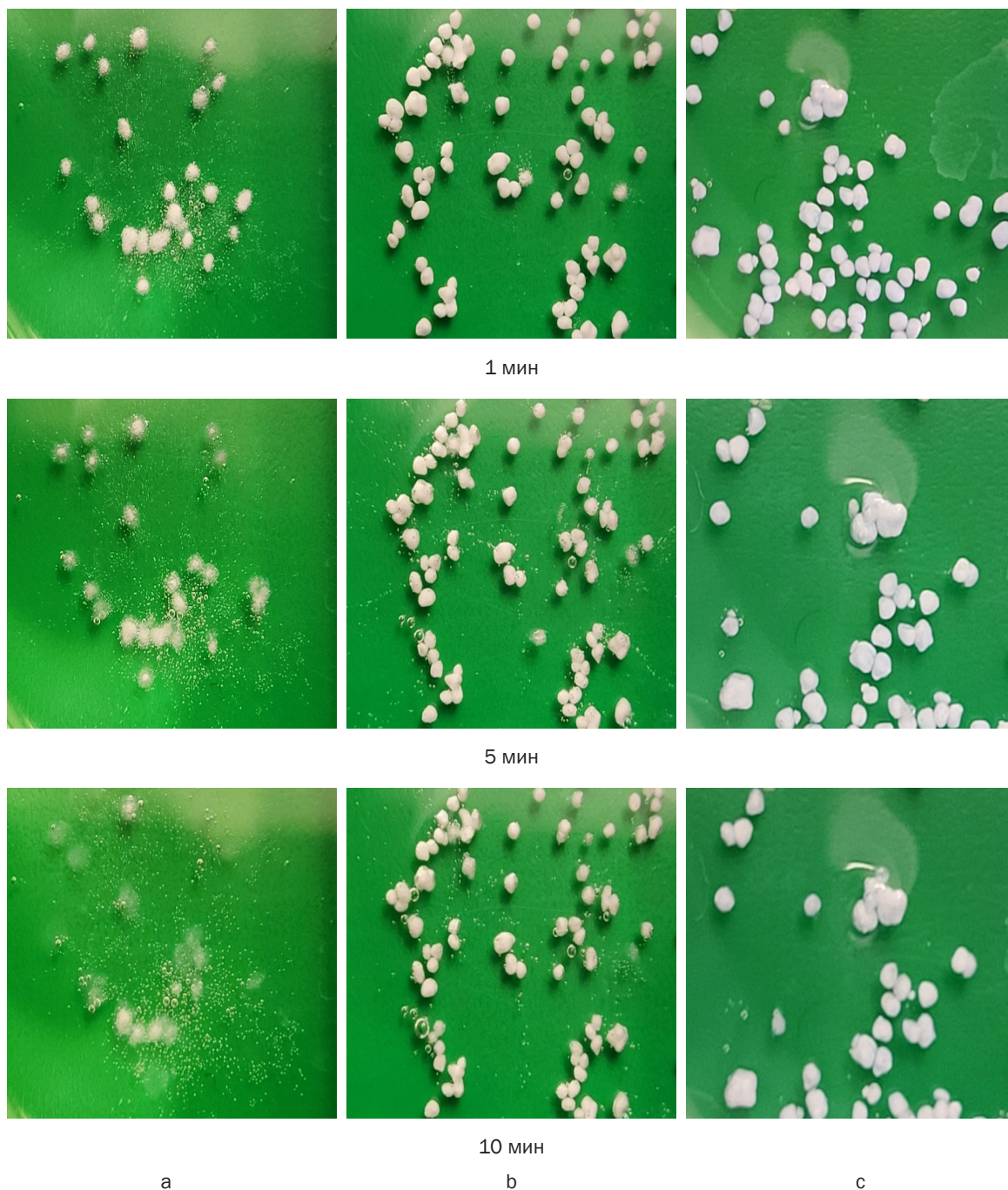


Рис. 3. Фотографии растворяющихся частиц: а – непокрытого перкарбоната натрия; б – капсулированного перкарбоната натрия с долей покрытия 5%; с – капсулированного перкарбоната натрия с долей покрытия 10% в статических условиях

Fig. 3. Images of dissolving particles under static condition: а – uncoated SPC; б – coated SPC with a coverage fraction of 5%; с – coated SPC with a coverage fraction of 10%

Математическое моделирование. Для прогнозирования профиля выделения активного компонента из капсулированной гранулы ПKN в условиях, отличающихся от проведенных экспериментов, была составлена математическая модель. Рассматривался процесс выделения целевого компонента из гранулы радиусом R , покрытой защитной оболочкой толщиной δ_n (рис. 5).

Перенос целевого компонента через слой силикатного покрытия в раствор описывается дифференциальным уравнением диффузии (1) с граничным

условием первого рода на внутренней поверхности покрытия и граничным условием третьего рода на наружной поверхности. Из-за малой толщины слоя покрытия по сравнению с размерами ядра ($\delta_n \ll R_n$) он рассматривается как плоская пластина.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad R_n < r < R_k \quad (2)$$

Граничное условие для уравнения (2) на внутренней поверхности покрытия записывается в предпо-

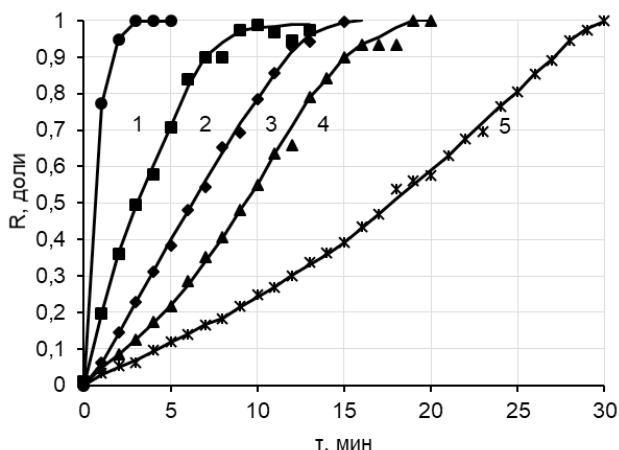


Рис. 4. Зависимость степени выделения перкарбоната натрия от времени при разной относительной массе оболочки, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 13

Fig. 4. SPC release degree versus time. Mass fraction of the coating, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 13

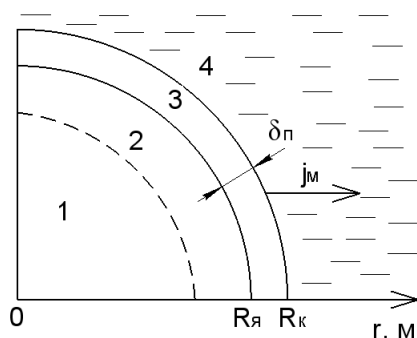


Рис. 5. Расчетная схема: 1 – твердое ядро; 2 – насыщенный раствор; 3 – слой покрытия; 4 – окружающая жидкость

Fig. 5. Calculation scheme: 1 – solid core; 2 – saturated solution; 3 – coating layer; 4 – surrounding liquid

ложении, что на внутренней поверхности покрытия устанавливается равновесное значение концентрации ПКН:

$$C(R_{я}, \tau) = \varepsilon \cdot C_{нас} \quad \text{при } C_{гр} \geq C_{нас}, \quad (3)$$

$$C(R_{я}, \tau) = \varepsilon \cdot C_{гр} \quad \text{при } C_{гр} < C_{нас}. \quad (4)$$

Предположение основано на том, что перенос компонентов в растворе осуществляется значительно быстрее, чем в слое покрытия. Суммарный процесс переноса лимитирован переносом в слое покрытия. Соотношение (3) имеет место при наличии твердого ядра в период растворения, а соотношение (4) – после растворения твердого ядра. Коэффициент распределения ε характеризует долю пустот в слое покрытия, заполненных жидкостью (раствором ПКН).

На наружной поверхности покрытия предполагается массообмен по закону массоотдачи:

$$-D_m \frac{\partial C(R_k, \tau)}{\partial r} = \beta \left[\frac{C(R_k, \tau)}{\varepsilon} - C_{ж} \right] = j_m, \quad (5)$$

где j_m – плотность массового потока ПКН через поверхность раздела твердой и жидкой фаз, т.е. потока

ПКН в окружающую гранулу жидкость, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; $C_{ж}$ – концентрация ПКН в окружающей гранулу жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; D_m – эффективный коэффициент диффузии ПКН через слой покрытия, $\text{м}^2/\text{с}$.

Само силикатное покрытие тоже является водорастворимым, его толщина уменьшается. Предполагалась нелинейная зависимость толщины покрытия от времени процесса:

$$\delta_n = \delta_{n0} / (1 + k \cdot \tau). \quad (6)$$

Концентрация ПКН в окружающей жидкости находится из уравнения:

$$V_{ж} \frac{dC_{ж}}{d\tau} = 4\pi R_k^2 N_{гр} j_k, \quad (7)$$

где $V_{ж}$ – объем окружающей жидкости; $N_{гр}$ – число гранул; при $\tau = 0$, $C_{ж} = 0$.

Для определения границ разных периодов процесса выделения ПКН используется условная величина концентрации ПКН внутри капсулы $C_{гр}$:

$$\frac{dC_{гр}}{d\tau} = -\frac{4\pi R_k^2 j_k}{V_{я}}, \quad (8)$$

где $V_{я} = \frac{4}{3}\pi R_{я}^3$ – объем ядра; при $\tau = 0$, $C_{гр} = \rho_{гв}$; по физическому смыслу $C_{гр}$ – отношение массы ПКН внутри капсулы к начальному объему ядра.

Таким образом, система уравнений (2–8) представляет собой математическую модель процесса выделения ПКН из капсулированной гранулы в водной среде. Для решения системы уравнений математического описания использовался метод конечных разностей. Программная реализация модели выполнена в математическом пакете Mathcad.

Параметрическая идентификация и проверка адекватности математической модели. На первом этапе моделирования процесса выделения мочевины из капсулированных гранул проводилась параметрическая идентификация математической модели. Путем решения обратной задачи определялось значение эффективного коэффициента диффузии ПКН через капсулу, обеспечивающее хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. На втором этапе проводилось прогнозирование хода процесса при другой относительной массовой доле покрытия.

Для ряда значений эффективного коэффициента диффузии ПКН через капсулу D_m реализовывалось решение системы уравнений (2–8) математического описания. Далее для каждого варианта рассчитывалось среднеквадратичное отклонение расчетных R_i значений степени выделения от опытных $R_{эi}$:

$$f(D_m) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{э}} (R_i - R_{эi})^2}{N_{э}}}. \quad (9)$$

Значение D_m , доставляющее минимум функции $f(D_m)$, использовалось далее для прогнозных расчетов. Для процедуры параметрической идентификации модели применялись экспериментальные

данные по кинетике выделения ПКН из капсулированных гранул с относительной массовой долей покрытия 10% (см. рис. 4). Величина эффективного коэффициента диффузии ПКН составила $1 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Значение эмпирического коэффициента в формуле (6) $k=0,00139$.

На рис. 6 приведены зависимости степени выделения ПКН от времени процесса для гранул с относительной массовой долей покрытия 5, 8 и 13%.

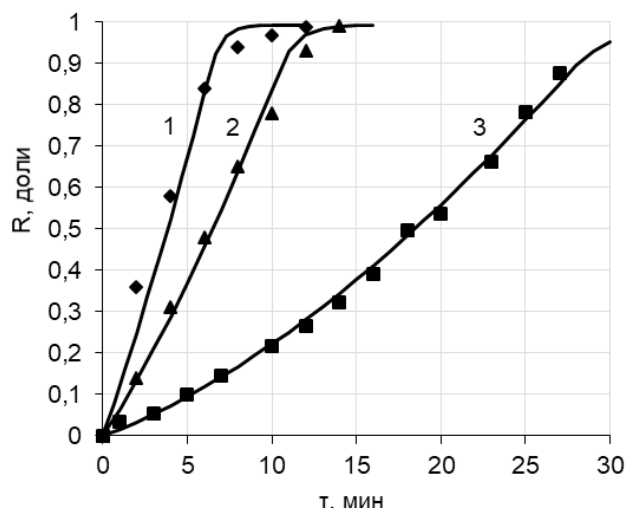


Рис. 6. Изменение степени выделения перкарбоната натрия из капсулированных гранул во времени. Относительная массовая доля покрытия, %: 1 – 5; 2 – 8; 3 – 13

Fig. 6. Change in the degree of SPC release from coated granules over time. Mass fraction of the coating, %: 1 – 5; 2 – 8; 3 – 13

Непрерывные линии – прогноз по математической модели, точки соответствуют экспериментальным данным. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений степени выделения ПКН из капсулированных гранул показывает их хорошее соответствие. Среднеквадратичная ошибка составила 0,055; 0,03; 0,031 для гранул с относительной массовой долей покрытия 5, 8 и 13% соответственно.

ВЫВОДЫ

Экспериментально показана возможность получения гранул ПКН с защитным покрытием из силиката натрия в аппарате с псевдоожиженным слоем. Исследования кинетики растворения капсулированных гранул ПКН в статических и динамических условиях показали, что при изменении относительной массовой доли покрытия можно регулировать профиль высвобождения целевого вещества. Задержка высвобождения активного компонента может позволить ферментам, содержащимся в моющем средстве, полностью функционировать до того, как они вступят в контакт с ним в процессе стирки.

Разработана математическая модель процесса высвобождения ПКН из гранул с силикатным покрытием. Модель отражает влияние размера гранул и толщины слоя покрытия на кинетику процесса выделения ПКН. Предложенная модель может быть использована для оперативного прогнозирования сроков высвобождения ПКН из капсулированных гранул. Выполнена проверка адекватности предложенной математической модели опытным данным. Для этого были проведены опыты по капсулированию гранул ПКН в силикатные оболочки различной толщины. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений степени выделения ПКН из капсулированных гранул показало их хорошее соответствие. Среднеквадратичная ошибка не превышала 0,055.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Steber J. The ecotoxicity of cleaning product ingredients. In: Handbook for cleaning/decontamination of surfaces. Elsevier Science, 2007. P. 721–746. <https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50022-X>.
2. Ruiz E.J., Ortega-Borges R., Jurado J.L., Chapman T.W., Meas Y. Simultaneous anodic and cathodic production of sodium percarbonate in aqueous solution // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008. Vol. 12, no. 1. <https://doi.org/10.1149/1.3005555>.
3. Wada T., Nakano M., Koga N. Multistep kinetic behavior of the thermal decomposition of granular sodium percarbonate: hindrance effect of the outer surface layer // *Journal of Physical Chemistry A*. 2015. Vol. 119, no. 38. P. 9749–9760. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07042>.
4. Bracken J., Tietz D. Analysis of OxiClean: an interesting comparison of percarbonate stain removers // *Journal of Chemical Education*. 2005. Vol. 82, no. 5. P. 762–764. <https://doi.org/10.1021/ed082p762>.
5. Tredwin C.J., Naik S., Lewis N.J., Scully C. Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching) products: review of adverse effects and safety issues // *British Dental Journal*. 2006. Vol. 200. P. 371–376. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4813423>.
6. Bjørsvik H.R., Merinero J.A.V., Liguori L. Nitroarene catalyzed oxidation with sodium percarbonate or sodium perborate as the terminal oxidant // *Tetrahedron Letters*. 2004. Vol. 45, no. 47. P. 8615–8620. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.09.156>.
7. Li B., Han Z., Ma J., Qiu W., Li W., Zhang B., et al. Novel sodium percarbonate-MnO₂ effervescent tablets for efficient and moderate membrane cleaning // *Water Research*. 2022. Vol. 220. P. 118716. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118716>.
8. Koukabi N. Sodium percarbonate: a versatile oxidizing reagent // *Synlett*. 2010. Vol. 19. P. 2969–2970. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258997>.
9. Xu H., Pang Y., Li Y., Zhang Sh., Pei H. Using sodium percarbonate to suppress vertically distributed filamentous cyanobacteria while maintaining the stability of microeukaryotic communities in drinking water reservoirs // *Water Research*. 2021. Vol. 197. P. 117111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117111>.
10. Wada T., Koga N. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of sodium percarbonate: Role of the surface product layer // *Journal of Physical Chemistry A*. 2013. Vol. 117, no. 9. P. 1880–1889. <https://doi.org/10.1021/jp3123924>.

11. Medvedev A.G., Melnik E.A., Shabalova I.V., Mikhailov A.A., Khitrov N.V., Tripolskaya T.A., et al. Development of combined granulation and encapsulation process in production of sodium percarbonate // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 51, no. 4. P. 515–522. <https://doi.org/10.1134/S004057951704011X>.
12. Vemmer M., Patel A.V. Review of encapsulation methods suitable for microbial biological control agents // *Biological Control*. 2013. Vol. 67, no. 3. P. 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2013.09.003>.
13. Мухина М.Т., Боровик Р.А., Коршунов А.А. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития // *Плодородие*. 2021. N 4. С. 77–82. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2021.121.23>.
14. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. Капсулирование гранул в полимерные оболочки как метод создания минеральных удобрений с регулируемой скоростью высвобождения питательных веществ // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2017. N 3. С. 86–91.
15. Timilsena Y., Haque M., Adhikari B. Encapsulation in the food industry: a brief historical overview to recent developments // *Food and Nutrition Sciences*. 2020. Vol. 11, no. 6. P. 481–508. <https://doi.org/10.4236/fns.2020.116035>.
16. Madlmeir S., Forger T., Trogrlic M., Jajcevic D., Kape A., Contreras L., et al. Quantifying the coating yield by modeling heat and mass transfer in a Wurster fluidized bed coater // *Chemical Engineering Science*. 2022. Vol. 252. P. 117505. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117505>.
17. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. Оценка степени покрытия при капсулировании зернистых материалов в псевдоожиженном слое // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62. N 5. С. 84–90. <https://doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5793>.
18. Lipin A.A., Lipin A.G. Particle coating with composite shell in a pan granulator // *Particulate Science and Technology*. 2022. Vol. 40, no. 1. P. 123–130. <https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1927272>.
19. Li H., Liu D., Ma J., Chen X. Influence of cycle time distribution on coating uniformity of particles in a spray fluidized bed by using CFD-DEM simulations // *Particuology*. 2023. Vol. 76. P. 151–164. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.08.010>.
20. Puga A.V., Gracia-Valls R., Fernandez-Prieto S., Smets J., York D. Dual xanthan gum/poly(vinyl acetate) or alkyl-functionalized poly(vinyl alcohol) films as models for advanced coatings // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131, no. 19. <https://doi.org/10.1002/APP.40870>.
- #### REFERENCES
1. Steber J. The ecotoxicity of cleaning product ingredients. In: *Handbook for cleaning/decontamination of surfaces*. Elsevier Science; 2007, p. 721–746. <https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50022-X>.
2. Ruiz E.J., Ortega-Borges R., Jurado J.L., Chapman T.W., Meas Y. Simultaneous anodic and cathodic production of sodium percarbonate in aqueous solution. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008;12(1). <https://doi.org/10.1149/1.3005555>.
3. Wada T., Nakano M., Koga N. Multistep kinetic behavior of the thermal decomposition of granular sodium percarbonate: hindrance effect of the outer surface layer. *Journal of Physical Chemistry A*. 2015;119(38):9749–9760. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07042>.
4. Bracken J., Tietz D. Analysis of OxiClean: an interesting comparison of percarbonate stain removers. *Journal of Chemical Education*. 2005;82(5):762–764. <https://doi.org/10.1021/ed082p762>.
5. Tredwin C.J., Naik S., Lewis N.J., Scully C. Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching) products: review of adverse effects and safety issues. *British Dental Journal*. 2006;200:371–376. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4813423>.
6. Bjørsvik H.R., Merinero J.A.V., Liguori L. Nitroarene catalyzed oxidation with sodium percarbonate or sodium perborate as the terminal oxidant. *Tetrahedron Letters*. 2004;45(47):8615–8620. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.09.156>.
7. Li B., Han Z., Ma J., Qiu W., Li W., Zhang B., et al. Novel sodium percarbonate-MnO₂ effervescent tablets for efficient and moderate membrane cleaning. *Water Research*. 2022;220:118716. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118716>.
8. Koukabi N. Sodium percarbonate: a versatile oxidizing reagent. *Synlett*. 2010;19:2969–2970. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258997>.
9. Xu H., Pang Y., Li Y., Zhang Sh., Pei H. Using sodium percarbonate to suppress vertically distributed filamentous cyanobacteria while maintaining the stability of microeukaryotic communities in drinking water reservoirs. *Water Research*. 2021;197:117111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117111>.
10. Wada T., Koga N. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of sodium percarbonate: Role of the surface product layer. *Journal of Physical Chemistry A*. 2013;117(9):1880–1889. <https://doi.org/10.1021/jp3123924>.
11. Medvedev A.G., Melnik E.A., Shabalova I.V., Mikhailov A.A., Khitrov N.V., Tripolskaya T.A., et al. Development of combined granulation and encapsulation process in production of sodium percarbonate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017;51(4):515–522. <https://doi.org/10.1134/S004057951704011X>.
12. Vemmer M., Patel A.V. Review of encapsulation methods suitable for microbial biological control agents. *Biological Control*. 2013;67(3):380–389. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2013.09.003>.
13. Mukhina M.T., Borovik R.A., Korshunov A.A. Slow and control-release fertilizers: brief history and modern trends. *Plodородie*. 2021;(4):77–82. (In Russian). <https://doi.org/10.25680/S19948603.2021.121.23>.
14. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. Encapsulation of granules in polymer chambers as a method for creating mineral fertilizers with a controlled release rate of increase in increase. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Regional'noe prilozhenie*. 2017;(3):86–91. (In Russian).
15. Timilsena Y., Haque M., Adhikari B. Encapsu-

lation in the food industry: a brief historical overview to recent developments. *Food and Nutrition Sciences*. 2020;11(6):481-508. <https://doi.org/10.4236/fns.2020.116035>.

16. Madlmeir S., Forgher T., Trogrlic M., Jajcevic D., Kape A., Contreras L., et al. Quantifying the coating yield by modeling heat and mass transfer in a Wurster fluidized bed coater. *Chemical Engineering Science*. 2022;252:117505. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117505>.

17. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. Assessment of coverage degree during granular material encapsulation in fluidized bed. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = ChemChemTech*. 2019;62(5):84-90. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Андрей Александрович,

к.т.н., доцент,

Ивановский государственный

химико-технологический университет,

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,

Российская Федерация,

✉lipin.a@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7984-1691>

Липин Александр Геннадьевич,

д.т.н., профессор,

Ивановский государственный

химико-технологический университет,

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,

Российская Федерация,

157lipin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2011-9503>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.04.2023.

Одобрена после рецензирования 12.05.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

<https://doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5793>.

18. Lipin A.A., Lipin A.G. Particle coating with composite shell in a pan granulator. *Particulate Science and Technology*. 2022;40(1):123-130. <https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1927272>.

19. Li H., Liu D., Ma J., Chen X. Influence of cycle time distribution on coating uniformity of particles in a spray fluidized bed by using CFD-DEM simulations. *Particuology*. 2023;76:151-164. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.08.010>.

20. Puga A.V., Gracia-Valls R., Fernandez-Prieto S., Smets J., York D. Dual xanthan gum/poly(vinyl acetate) or alkyl-functionalized poly(vinyl alcohol) films as models for advanced coatings. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(19). <https://doi.org/10.1002/APP.40870>.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Andrey A. Lipin,

Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,

Ivanovo State University of Chemistry

and Technology,

7, Sheremetevskiy Ave., Ivanovo, 153000,

Russian Federation,

✉lipin.a@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7984-1691>

Aleksandr G. Lipin,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,

Ivanovo State University of Chemistry

and Technology,

7, Sheremetevskiy Ave., Ivanovo, 153000,

Russian Federation,

157lipin@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2011-9503>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 15.04.2023.

Approved after reviewing 12.05.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.

Научная статья
УДК 544.723.21
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>
EDN: CHSYDA



Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики

Т.Г. Короткова✉, А.М. Заколюкина, С.А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Российская Федерация

Аннотация. Прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики применен для очистки воды от ионов аммония. Эксперименты проведены в статических условиях при температуре 25 ± 2 °С. Концентрация ионов аммония в растворе измерена спектрофотометрическим методом по установленной градуировочной характеристике, проверенной на сходимость и правильность. Исследование сорбции проведено при дозе сорбента 1,0 г на 50 см³ модельного раствора с учетом удельного порового объема сорбента. Для раствора с содержанием ионов аммония 20 мг/дм³ проведена оптимизация частоты вращения магнитной мешалки от 50 до 500 об/мин, pH раствора от 4 до 9 ед. и времени достижения равновесия от 10 до 210 мин. Время достижения равновесия составило 180 мин. При оптимальных параметрах сорбции исследовано влияние начальной концентрации ионов аммония (2,0; 5,0; 20; 50 и 100 мг/дм³) в растворе на процесс адсорбции. Изучено адсорбционное равновесие в системе ионы аммония–прокаленный сорбент для исходной концентрации ионов аммония от 5 до 300 мг/дм³. Обработка экспериментальных данных проведена на основе изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная величина адсорбции составила 1,1251 мг/г. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с теорией Ленгмюра. Для описания кинетики адсорбции определены параметры уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка. Лучшая сходимость между экспериментальными и расчетными данными достигнута по модели псевдопервого порядка.

Ключевые слова: золошлак, теплоэнергетика, аммоний-ион, сорбент, статика сорбции, изотерма сорбции, кинетика сорбции

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, номер государственной регистрации 122101000007-2).

Для цитирования: Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 291–303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>. EDN: CHSYDA.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants

Tatyana G. Korotkova✉, Alina M. Zakolyukina, Svyatoslav A. Bushumov

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Abstract. A calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants was used for water purification from ammonium ions. Experiments were carried out under static conditions at a temperature of 25 ± 2 °C. The concentration of ammonium ions in the solution was measured by the spectrophotometric method according to the established graduation characteristic tested for convergence and correctness. The sorption process was studied at a sorbent dose of 1.0 g per 50 cm³ of the model solution taking the specific pore volume of the sorbent into account. For a solution with an ammonium ion content of 20 mg/dm³, the following modifications were carried out: the frequency of magnetic stirrer rotation was varied from 50 to 500 rpm; the pH of the solution – from 4 to 9; and the time to equilibrium – from 10 to 210 min. The time to equilibrium was 180 min. The effect of initial concentration of ammonium ions (2.0; 5.0; 20; 50 and 100 mg/dm³) in the solution on the adsorption process was studied under optimal sorption parameters. The adsorption equilibrium in the “ammonium ions–calcined sorbent” system was studied for the initial concentration of ammonium ions from 5 to 300 mg/dm³. Experimental

© Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А., 2023

data were processed using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The maximum value of adsorption comprised 1.1251 mg/g. The experimental data were found to agree with the Langmuir theory. To describe the adsorption kinetics, the parameters of pseudo-first and pseudo-second order equations were determined. The highest convergence between the experimental and calculated data was achieved by the pseudo-first order model.

Keywords: ash and slag, heat power, ammonium ion, sorbent, sorption statics, sorption isotherm, sorption kinetics

Funding. The research is carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project MFI-20.1/57 (grant of the KSF, state registration number 122101000007-2).

For citation: Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):291-303. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>. EDN: CHSYDA.

ВВЕДЕНИЕ

В сточных водах (СВ) в результате биохимического разложения азотсодержащих органических соединений образуется аммиак, при растворении в воде он переходит в ион аммония (NH_4^+). Попадание ионов аммония в водные объекты из СВ приводит к загрязнению гидросферы, увеличению потребности в кислороде и вызывает биологическую эвтрофикацию. Применяемые методы и технологии удаления ионов аммония из СВ разнообразны и зависят от специфики их образования. Анализ методов и технологий очистки дренажных вод горных предприятий от соединений азота позволил выявить в качестве перспективной технологию ANAMMOX, в которой основным аппаратом для проведения биологической очистки СВ является аэробно-анаэробный биореактор [1]. Для очистки высококонцентрированных стоков пассажирских вагонов поездов ОАО «РЖД» от ионов аммония предложен метод отдувки воздухом [2]. В обзорной статье [3] рассмотрен широкий спектр технологий очистки, таких как ионный обмен, адсорбция, биосорбция, окисление влажным воздухом, биофильтрация, диффузионная аэрация, методы нитрификации и денитрификации и приведена характеристика адсорбентов, включающая максимальную сорбционную емкость, эффективность очистки и условия проведения исследований. На основе обзора сделан вывод, что для очистки СВ от ионов аммония наиболее часто исследуются ионообменные, адсорбционные и биологические технологии. Адсорбция недорогими адсорбентами и биосорбентами признана экономичным методом очистки СВ с низким содержанием аммония.

К одному из дешевых сорбентов относится золошлак, полученный в результате сжигания угля и накопленный методом гидрозолоудаления в виде золошлаковых отходов (ЗШО) на золошлакоотвалах ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС. Большое количество работ посвящено исследованиям способности ЗШО извлекать ионы аммония из водной среды. Рассмотрим основные достижения за последние годы.

В качестве сорбента исследован золошлак, полученный после сжигания угля в котельной университета электроэнергетики Северного Китая для очистки воды от ионов аммония трех водных модельных растворов с концентрацией ионов аммония 10, 60 и 100 мг/дм³ [4]. В конические колбы вместимостью 250 см³ помещали 50 см³ модельного раствора и 0,5 г сорбента. Полученный раствор перемешивали в термостатируе-

мом встряхивателе с частотой вращения 180 об/мин при температуре 25 °С в течение различного времени. Затем пробы центрифугировали при частоте вращения центрифуги 4000 об/мин в течение 5 мин и фильтровали фугат через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Изучено влияние pH растворов на процесс сорбции. Выявлено, что величина адсорбции ионов аммония выходит на постоянные значения после 60 мин контакта. Полученные результаты обработаны изотермой Ленгмюра. Показано качественное согласование экспериментальных и теоретических данных. Максимальная сорбционная емкость составила 0,112; 0,405 и 0,730 мг/г после адсорбции из растворов, содержащих 10, 60 и 100 мг/дм³ ионов аммония соответственно при обработке уравнением кинетики псевдовторого порядка.

Авторы работы [5] применили золошлак ТЭЦ, расположенной в Апатитах (Мурманская область, Россия), в качестве сорбента для очистки СВ от ионов аммония. Сорбцию проводили на модельных растворах с различным содержанием ионов аммония, характерным для городских муниципальных СВ. Сорбционная емкость по иону аммония составила 20,43 мг/г. В ходе исследований отмечено, что степень извлечения ионов аммония достигала 90% уже через 1 ч контакта. Экспериментальные точки процесса сорбции согласуются с изотермой Ленгмюра.

Индонезийскими учеными проведены исследования золы уноса, образованной от сжигания угля на пяти электростанциях, в качестве сорбента для очистки модельных растворов СВ от ионов аммония. Адсорбцию проводили в стеклянных емкостях вместимостью 500 см³, в которые помещали 300 см³ модельного раствора с концентрацией ионов аммония, равной 780 мг/дм³, и добавляли 4,5 и 7,0 г сорбента. Сорбцию проводили в течение 150 мин при постоянной частоте вращения раствора, равной 180 об/мин, при значении pH раствора, равном 8 ед. При дозе сорбента 4,5 г максимальная степень извлечения ионов аммония достигала 14%, а при дозе 7,0 г – 17%, при этом содержание ионов аммония в насыщенном сорбенте составило 7,17 мг/г [6].

В работе [7] авторы применяли в качестве сорбента синтезированные цеолиты на основе золы уноса, образованной от сжигания угля на энергостанции, расположенной в провинции Хэнань (Китай), для очистки от ионов аммония СВ, образованных на свиноферме, расположенной в городе Чунцин. Сорбент получали путем обработки золы уноса раствором

2 моль/дм³ гидроксида натрия. Модельные водные растворы с концентрацией ионов аммония от 20 до 500 мг/дм³ объемом 100 см³ с pH от 2 до 9 ед. помещали в конические колбы вместимостью 250 см³, добавляли от 5 до 60 г/дм³ (от 0,5 до 6 г на 100 см³) сорбента. Смеси перемешивали при постоянной частоте вращения 180 об/мин в течение 2 ч и фиксировали значение остаточной концентрации ионов аммония после взаимодействия в течение от 30 до 1440 мин при стабильных значениях температуры 288, 298 и 308 К (15, 25 и 35 °C). Экспериментальные данные обработаны изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха с коэффициентом аппроксимации, равным 0,96 и 0,95 соответственно, при этом сорбционная емкость сорбента по отношению к иону аммония достигала 32,16 мг/г (при 25 °C). При взаимодействии сорбента с 100 см³ образца СВ, содержащей 584 мг/дм³ ионов аммония, при дозе 60 г/дм³ (6,0 г на 100 см³) степень извлечения ионов аммония составила 64,34%.

Проведены исследования синтезированного сорбента на основе золы уноса, образованной от сжигания угля на энергостанции, расположенной в городе Нанкин (Китай), для очистки вод от ионов аммония [8]. Определены оптимальные условия сорбции: время контакта – 90 мин, значение pH раствора – 8 ед. Кинетика сорбции изучена при постоянных температурах 25, 35 и 45 °C. Результаты исследований процесса сорбции представлены в виде изотерм Ленгмюра, коэффициент аппроксимации более 0,99. Значения сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам аммония, полученные экспериментально, составили 26,26 мг/г (при 25 °C), 28,57 мг/г (при 35 °C) и 30,53 мг/г (при 45 °C), что согласуется с расчетными значениями 17,2891 мг/г (при 25 °C); 28,6944 мг/г (при 35 °C) и 30,3122 мг/г (при 45 °C), полученными на основе теории Ленгмюра.

В работе [9] для очистки воды от ионов аммония исследован сорбент, полученный путем щелочной гидротермальной обработки образца летучей золы Нарческой ТЭС (Испания). Образцы сорбента дозами от 1 до 4 мг/дм³ помещали в колбы вместимостью 200 см³, добавляли модельные растворы, содержащие по 10, 25 и 50 мг/дм³ ионов аммония, и перемешивали содержимое колб в течение различных промежутков времени (до 90 мин) при частоте вращения 150 об/мин при комнатной температуре. По окончании времени взаимодействия определяли остаточную концентрацию ионов аммония в растворах. Полученные результаты представлены в виде изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра, значения коэффициентов аппроксимации (линеаризации) данных составили не менее 0,95, что свидетельствует о согласовании теории и эксперимента. При дозе сорбента, равной 3 г/дм³, эффективность извлечения ионов аммония из раствора составила 68% (pH = 8,2) при исходном их содержании 22,9 мг/дм³ в производственных СВ.

Летучую золу ТЭС, расположенной в провинции Мугла (Турция), применили для очистки от ионов аммония СВ городских очистных сооружений. Образец летучей золы массой 2,0 г помещали в колбу вместимостью 100 см³, добавляли 100 см³ образца СВ с содержанием ионов аммония, равным 9,88 мг/дм³, и проводили термостатическую сорбцию при посто-

янном перемешивании в течение 120 мин при 293, 303 и 313 К (20, 30 и 40 °C). После окончания сорбции смеси центрифугировали и определяли остаточное содержание ионов аммония в фугате. Затем рассчитывали значения массовой доли ионов аммония в сорбенте. Изучено влияние pH растворов на процесс сорбции, максимальное значение массовой доли ионов аммония в сорбенте в условиях эксперимента 0,287 мг/г достигнуто при pH от 7 до 9 ($R^2=0,999$). Результаты представлены в виде кинетических кривых, а также в виде изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Отмечено, что модель Фрейндлиха дает гораздо лучший результат [10].

В исследовании [11] авторы применили золу угольного остатка, образованную на производстве в Западной Яве (Индонезия), в качестве сорбента для очистки воды от ионов аммония. Сорбент представляет собой цеолиты различных свойств и составов, полученных на основе щелочной гидротермальной обработки образцов золошлака. Авторами получено несколько образцов сорбента после обработки золошлака 2, 5 и 8 М растворами гидроксида натрия в различных дозах. Образцы испытывали при взаимодействии с водными растворами с различным содержанием ионов аммония при pH от 6 до 10 при перемешивании с частотой 200 об/мин в течение 20 мин. Результаты исследований обработаны изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Значение величины достоверности аппроксимации составило 0,99 для изотермы Фрейндлиха, что указывает на согласование кинетической модели с теорией. Максимальная емкость образцов по отношению к ионам аммония составила 85,22 мг/г. В исследовании [12] авторы продолжили изучение цеолита, полученного путем щелочной гидротермальной обработки золы уноса 2 М раствором гидроксида натрия при динамической сорбции, пропуская растворы с различным содержанием ионов аммония через колонку, заполненную образцом сорбента, с расходом жидкости 5 см³/мин. Остаточную концентрацию ионов аммония в растворе, пропущенном через колонку, определяли спектрофотометрическим методом. Равновесная сорбционная емкость сорбента при этом составила 2,9 мг/г по отношению к ионам аммония.

Аналогичные исследования цеолитов различных свойств и составов, полученных на основе щелочной гидротермальной обработки образцов золы уноса, проведены в работе [13] для очистки проб СВ очистных канализационных сооружений города Сарагоса (Испания) от ионов аммония перед сбросом в реку Эбро. Исследовали влияние дозы сорбента по взаимодействию с 20 см³ образца СВ при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Эффективность извлечения ионов аммония из образца СВ тремя различными цеолитами находилась в диапазоне от 50 до 84%. При динамической сорбции путем пропускания 50 см³ СВ через колонку, заполненную 100 г сорбента, эффективность извлечения ионов аммония из образца СВ достигла 71%.

В работе [14] китайские авторы исследовали два типа золы уноса: с высоким содержанием кремния (75,69% SiO₂) и с высоким содержанием кальция (37,55% CaO). Образцы сорбентов (цеолиты) получа-

ли путем щелочной гидротермальной обработки золы уноса. Изучили влияние pH растворов на процессы сорбции ионов аммония из воды. Оптимальное значение pH раствора составило 9. Изучена кинетика процесса сорбции, для чего реализована серия экспериментов, в которых образец сорбента дозой 8 г/дм³ помещали в коническую колбу, приливали растворы с содержанием ионов аммония 10 и 50 мг/дм³ и перемешивали смесь в течение различных промежутков времени (до 1 ч) при различных температурах (25, 35 и 45 °C). Полученные данные обработаны в виде изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, значение величины достоверности аппроксимации R² составило от 0,9260 до 0,9661 по теории Ленгмюра и от 0,9140 до 0,9167 по теории Фрейндлиха. Для описания кинетики сорбции применены уравнения Лагергрена псевдотортого порядка и внутридиффузионной модели, значения величины достоверности аппроксимации R² составили 0,9006; 0,9823; от 0,978 до 0,9494 соответственно. Максимальная эффективность извлечения ионов аммония из модельных растворов – 83,45%.

Таким образом, применение ЗШО в качестве сорбента для очистки СВ от ионов аммония подтверждено многочисленными исследованиями различных ученых. Нами проведены исследования адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из ЗШО теплоэнергетики с целью определения величины адсорбции, эффективности извлечения ионов аммония и константы фазового равновесия. Полученные результаты обработаны с применением известных уравнений статики и кинетики адсорбции [4, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования явился золошлак, отобранный с 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область, Россия). Золошлак транспортирован на золоотвал методом гидрозолоудаления. Образцы золошлака гомогенизировали и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение 30 мин, затем прокакали в муфельной печи при температуре 600 °C в течение 30 мин. Получали сыпучий материал, названный прокаленным сорбентом (рис. 1). Способ получения прокаленного сорбента из ЗШО запатентован [16], определение физико-химических свойств изложено в



Рис. 1. Прокаленный сорбент в емкости для хранения

Fig. 1. Calcined sorbent in a storage container

работе [17]: насыпная плотность – 0,666 г/см³; зольность – 99,5%; суммарный объем пор – 0,506 см³/г; истираемость – 8,5%; влажность – менее 1%; фракция от 0,25 до 0,5 мм составляет 95,2% от массы прокаленного сорбента. Данный сорбент был исследован нами в условиях динамической сорбции модельных смесей, содержащих нефтепродукты [18].

Применяемое оборудование и реактивы: шкаф сушильный серии LOIP LF-60/350-GG1; электропечь лабораторная (муфельная печь) LM-312.11; спектрофотометр ПЭ-5300ВИ с кюветами из оптически чистого стекла с толщиной поглощающего слоя 50 мм; колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74; пипетки с одной отметкой (пипетки Мора) вместимостью 5,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91; пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91; стаканы лабораторные вместимостью 150 см³; магнитная мешалка ММ 2А; ГСО 7747-99 с аттестованным содержанием ионов аммония 1,00 г/дм³ с погрешностью ±1% при доверительной вероятности Р = 0,95; аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, х.ч.; реактив Несслера по ТУ 6-09-2089; калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79, х.ч.; вода деионизированная.

Все эксперименты проводили в статических условиях при температуре 25±2 °C. Концентрацию ионов аммония в растворе измеряли на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (ООО «Экротхим», Россия).

Построение градуировочной характеристики. Для этого приготовили основной градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 100 мг/дм³ из ГСО путем внесения с помощью пипетки Мора 5,0 см³ раствора ГСО в мерную колбу вместимостью 50 см³ и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Из основного градуировочного раствора приготовили рабочий градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 5,0 мг/дм³ путем внесения 5 см³ основного градуировочного раствора с помощью пипетки Мора в мерную колбу вместимостью 100 см³ и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Далее последовательно готовили 5 серий градуировочных растворов с содержанием ионов аммония от 0,05 до 0,6 мг/дм³ путем внесения различных аликвотных частей рабочего градуировочного раствора в мерные колбы вместимостью 50 см³ и доведения объема растворов до метки на колбе деионизированной водой. Состав и количество образцов приведены в табл. 1.

Во все мерные колбы последовательно добавляли по 1,0 см³ 50%-го раствора сегнетовой соли и 1,0 см³ реактива Несслера. После добавления каждого реактива содержимое колб тщательно перемешивали. После добавления реактива Несслера колбы оставляли на 10 мин для развития окраски растворов и проводили измерения оптической плотности на спектрофотометре при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах из оптически чистого стекла с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно раствора, не содержащего ионы аммония (нулевого раствора). Полученные значения оптических плотностей раство-

Таблица 1. Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики

Table 1. Composition and number of samples for constructing a calibration characteristic

Номер раствора	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора, см ³ , с концентрацией 5,0 мг/дм ³ , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см ³ , см ³
1	0,05	0,5
2	0,10	1,0
3	0,20	2,0
4	0,40	4,0
5	0,60	6,0

ров проверяли на сходимость и правильность, после чего строили градуировочную зависимость средних значений оптических плотностей серии растворов от содержания ионов аммония. Обработка полученных в ходе построения градуировочной характеристики данных представлена в табл. 2, градуировочная характеристика – на рис. 2.

После окончания взаимодействия (перемешивания) раствора с сорбентом смесь фильтровали через предварительно промытый деионизированной водой бумажный обеззоленный фильтр марки «Синяя лен-

та». Фильтрат собирали в пробирке. Необходимый объем аликвоты исследуемого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводили объем раствора до метки на колбе деионизированной водой. Затем к раствору последовательно прибавляли по 1,0 см³ 50%-го раствора сегнетовой соли, реактива Несслера, раствор перемешивали, выдерживали в течение 10 мин и проводили измерение оптической плотности раствора относительно нулевого раствора при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм. В дальнейших исследованиях содержание ионов аммония в растворах X , мг/дм³, определяли по выражению:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (1)$$

где C – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³; V – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³.

Вычисление сорбционной емкости, эффективности извлечения и константы фазового равновесия. Сорбционную емкость прокаленного сорбента A , мг/г, (величину избыточной гиббсовской адсорбции) по отношению к ионам аммония рассчитывали по уравнению, учитывающему поровый объем сорбента:

$$A = \frac{C_0 V - [C(V - v_n m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_n, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов аммония в растворе, мг/дм³; C – текущая концентрация ионов аммония в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм³; V – объем исходного раствора ($V = 0,05$ дм³); m – масса сорбента, г; v_n – удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_n = 0,506 \cdot 10^{-3}$ дм³/г).

Эффективность извлечения ионов аммония E , %, определяли путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе, выраженному в процентах:

$$E = \frac{C_0 V - (V - v_n m) C}{C_0 V} \cdot 100 = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} + \frac{v_n m C}{C_0 V} \right) \cdot 100. \quad (3)$$

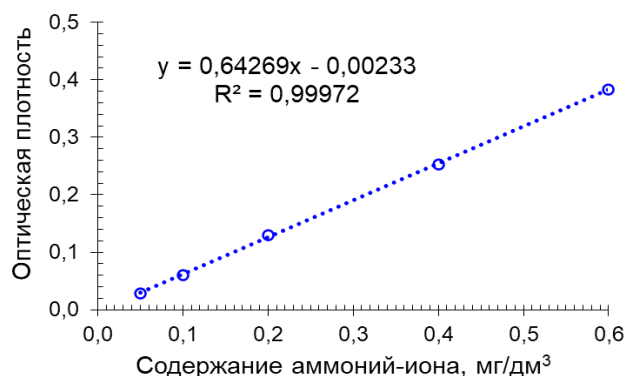


Рис. 2. Градуировочная характеристика

Fig. 2. Calibration characteristic

Таблица 2. Обработка данных, полученных в ходе построения градуировочной характеристики

Table 2. Processing of data obtained during the construction of the calibration characteristic

Содержание в градуировочных растворах (смесь), мг/дм³	Аналитический сигнал по прибору						Оценка приемлемости результатов измерений аналитического сигнала			Оценка приемлемости градуировочной характеристики			
	Единичное измерение (i = 1, ..., 5)					Среднее значение							
	1	2	3	4	5		Размах, %	Предел, %	Заключение	Содержание, мг/дм³	Откло- нение, %	Нор- матив, %	Заключение
0,05	0,028	0,029	0,028	0,031	0,028	0,029	10	12	приемлемо	0,048	3,2	21	приемлемо
0,10	0,059	0,061	0,060	0,062	0,060	0,060	5	12	приемлемо	0,098	2,4	21	приемлемо
0,20	0,128	0,132	0,135	0,129	0,128	0,130	5	12	приемлемо	0,206	3,2	21	приемлемо
0,40	0,263	0,255	0,246	0,250	0,251	0,253	7	12	приемлемо	0,397	0,7	21	приемлемо
0,60	0,383	0,380	0,376	0,388	0,390	0,383	4	12	приемлемо	0,600	0,0	21	приемлемо

Константу адсорбционного равновесия K , $\text{дм}^3/\text{г}$, определяли после окончания сорбции как отношение равновесной величины адсорбции A_e , $\text{мг}/\text{г}$, к равновесной концентрации ионов аммония в растворе C_e , $\text{мг}/\text{дм}^3$:

$$K = \frac{A_e}{C_e} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация pH раствора. Для исследований выбран раствор с содержанием ионов аммония $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, доза сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора, время сорбции 120 мин , частота вращения магнитной мешалки $200 \text{ об}/\text{мин}$. Значение pH модельных растворов достигалось путем внесения растворов $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ гидроксида натрия или соляной кислоты и контролировалось с помощью анализатора жидкости электрохимического лабораторного «Мультитест ИПЛ-311» (НПП «СЕРИКО», Россия). Готовили серию растворов с установленными значениями pH, равными $4,0$; $5,0$; $6,0$; $7,0$; $8,0$ и $9,0$. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Зависимость величины адсорбции (сорбционной емкости) от pH раствора представлена на рис. 3. Из данных табл. 3 сделан вывод, что pH раствора незначительно влияет на сорбционные характеристики сорбента в диапазоне значений от $5,0$ до $9,0$. При значении pH, равном $9,0$, раствор имел запах

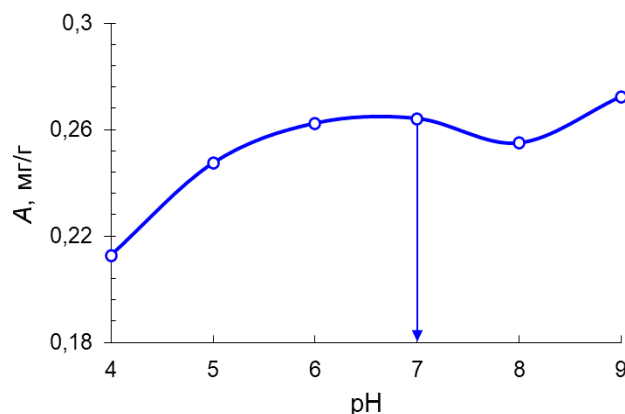


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции от pH раствора

Fig. 3. Dependence of the adsorption value on the pH of the solution

аммиака, что свидетельствует о начале перехода ионов аммония в молекулярный аммиак, что может спровоцировать потерю анализа путем испарения молекул аммиака из раствора. К нормативным значениям pH СВ, сбрасываемых в канализацию, отнесен диапазон от 6 до 9 ед. pH (приложение 5 Постановления Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 30.11.2021) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о вне-

Таблица 3. Оптимизация pH раствора

Table 3. Solution pH optimization

Значение pH раствора, ед. pH	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , $\text{мг}/\text{г}$
4,0	1,0046	0,304	1,5	15,8879	21,368	0,2127
5,0	0,9987	0,291	1,5	15,2137	24,700	0,2473
6,0	1,0005	0,285	1,5	14,9025	26,242	0,2623
7,0	1,0034	0,284	1,5	14,8506	26,501	0,2641
8,0	0,9994	0,288	1,5	15,0581	25,471	0,2549
9,0	1,0014	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2723

Примечание. Исходная концентрация ионов аммония в растворе $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, частота вращения магнитной мешалки $200 \text{ об}/\text{мин}$, время сорбции 120 мин , температура $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 4. Оптимизация частоты вращения магнитной мешалки

Table 4. Optimization of magnetic stirrer speed

Частота вращения магнитной мешалки ν , $\text{об}/\text{мин}$	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , $\text{мг}/\text{г}$
50	1,0023	0,375	1,5	19,5703	3,141	0,0313
100	1,0006	0,326	1,5	17,0289	15,718	0,1571
150	1,0024	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2721
200	0,9997	0,274	1,5	14,3319	29,065	0,2907
300	1,0006	0,273	1,5	14,2801	29,323	0,2930
500	1,0007	0,272	1,5	14,2282	29,579	0,2956

Примечание. Исходная концентрация раствора $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, время сорбции 120 мин , pH=7, температура $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

сении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации»). Таким образом, типовые СВ можно подвергать очистке без предварительной оптимизации значения pH. Модельные растворы ионов аммония имеют pH около 5, при добавлении сорбента pH смеси становится равным около 7. Таким образом, в дальнейших исследованиях значение pH смесей принято равным 7, что согласуется с исследованиями pH в работах [6, 8, 10].

Оптимизация частоты вращения магнитной мешалки. Выбран раствор с содержанием ионов аммония 20 мг/дм^3 . Доза сорбента массой около $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора. Время сорбции 120 мин , $\text{pH}=7$. Значения частоты вращения магнитной мешалки ММ 2А (Laboratorni Pstroje, Чехия) варьировались от 50 до 500 об/мин. В стакан со смесью помещали цилиндрический магнитный мешалку, устанавливали на магнитную мешалку и выставляли различные частоты вращения, равные 50, 100, 150, 200, 300 и 500 об/мин. Результаты исследований приведены в табл. 4. Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от частоты вращения магнитной мешалки ν , об/мин, продемонстрирована на рис. 4.

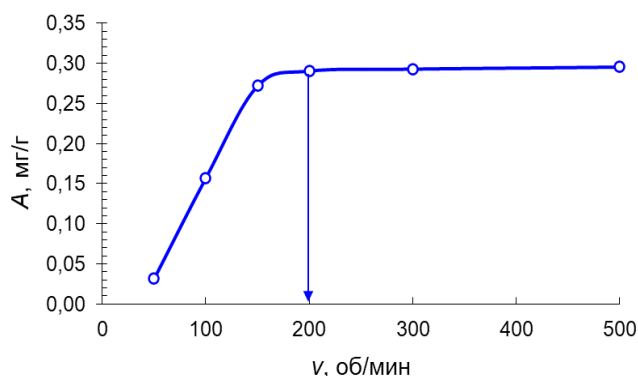


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции от частоты вращения магнитной мешалки

Fig. 4. Dependence of the adsorption value on the magnetic stirrer speed

Таблица 5. Оптимизация времени достижения равновесия

Table 5. Optimization of the time to reach equilibrium

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм^3	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , мг/г
10	1,0021	0,375	1,5	19,570	3,142	0,0314
30	1,0008	0,342	1,5	17,859	11,609	0,1160
60	0,9994	0,315	1,5	16,458	18,542	0,1855
90	0,9997	0,284	1,5	14,851	26,496	0,2650
120	1,0006	0,274	1,5	14,332	29,066	0,2905
150	1,0025	0,269	1,5	14,073	30,349	0,3027
180	1,0024	0,267	1,5	13,969	30,864	0,3079
210	1,0008	0,267	1,5	13,969	30,862	0,3084

Примечание. Исходная концентрация раствора 20 мг/дм^3 , частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, $\text{pH}=7$, температура $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сделан вывод, что оптимальная частота вращения составляет 200 об/мин.

Оптимизация времени достижения равновесия. Выбран раствор с содержанием ионов аммония 20 мг/дм^3 и дозой сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора. Частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, $\text{pH}=7$. Время контакта (сорбции) сорбента с модельным раствором варьировалось от 10 до 210 мин. Результаты исследований приведены в табл. 5.

На рис. 5 приведены зависимости эффективности очистки E , %, и величины адсорбции A , мг/г, от времени контакта t , мин, сорбента с раствором. Сделан вывод о достижении равновесия в течение 180 мин.

Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе. Были приготовлены серии растворов с содержанием ионов аммония 2,0; 5,0; 50 и 100 мг/дм^3 . Принята доза сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора, частота вращения магнитной

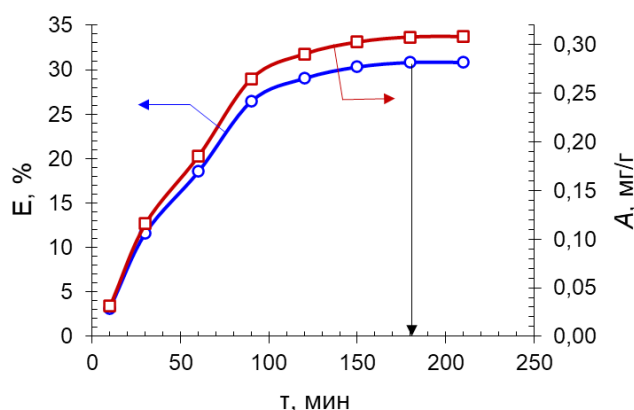


Рис. 5. Зависимости эффективности извлечения ионов аммония и величины адсорбции от времени контакта сорбента с раствором

Fig. 5. Dependences of the efficiency of ammonium ions extraction and adsorption value on the time of sorbent contact with the solution

мешалки 200 об/мин, pH=7, время контакта от 10 до 180 мин. Результаты исследований приведены в табл. 6.

На рис. 6 приведены кинетические кривые адсорбции в виде зависимости величины адсорбции A , мг/г, (см. табл. 5, 6) от продолжительности сорбции t , мин, отвечающие исходной концентрации ионов аммония, в мг/дм³: 5, 20, 50, 100. С ростом концентрации ионов аммония в исходном растворе величина адсорбции A возрастает и достигает своего максимального значения при времени контакта 150–180 мин. Если учесть, что в реальных бытовых СВ концентрация ионов аммония может достигать порядка 20 мг/дм³, то максимальное значение величины адсорбции в этом случае составит порядка 0,3 мг/г.

Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Были приготовлены дополнительно серии растворов с содержанием ионов аммония 30, 200 и 300 мг/дм³. Принята доза прокаленного сорбента массой 1,0 г на 50 см³ модельного раствора, частота вращения

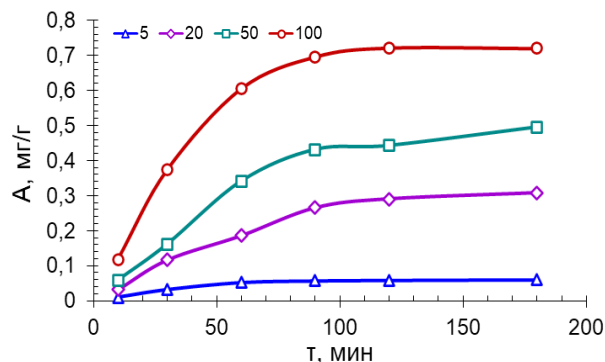


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции при различной исходной концентрации ионов аммония в растворе, в мг/дм³: 5, 20, 50, 100 (доза сорбента 1 г на 0,05 дм³ раствора, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $v = 200$ об/мин)

Fig. 6. Kinetic curves of adsorption at different initial concentrations of ammonium ions in solution, in mg/dm³: 5, 20, 50, 100 (sorbent dose 1 g per 0.05 dm³ of solution, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $v = 200$ rpm)

Таблица 6. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на величину адсорбции и эффективность очистки

Table 6. Effect of the initial concentration of ammonium ions in solution on the adsorption value and purification efficiency

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм ³	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , мг/г
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 2 мг/дм ³						
10	0,9992	0,251	10	1,971	2,447	0,0024
30	0,9987	0,250	10	1,963	2,842	0,0028
60	1,0021	0,248	10	1,948	3,588	0,0036
90	1,0035	0,249	10	1,955	3,243	0,0032
120	0,9994	0,248	10	1,948	3,585	0,0036
180	0,9987	0,247	10	1,940	3,980	0,0040
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 5 мг/дм ³						
10	1,0028	0,310	5	4,860	3,786	0,0094
30	1,0001	0,281	5	4,409	12,712	0,0318
60	1,0006	0,254	5	3,988	21,048	0,0526
90	1,0014	0,248	5	3,895	22,889	0,0571
120	0,9998	0,246	5	3,864	23,502	0,0588
180	1,0001	0,244	5	3,833	24,116	0,0603
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 50 мг/дм ³						
10	1,0035	0,378	0,6	49,315	2,372	0,0591
30	0,9998	0,362	0,6	47,240	6,476	0,1619
60	1,0006	0,334	0,6	43,610	13,663	0,3414
90	0,9999	0,320	0,6	41,794	17,258	0,4315
120	1,0036	0,318	0,6	41,535	17,774	0,4427
180	1,0008	0,310	0,6	40,498	19,824	0,4952
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 100 мг/дм ³						
10	1,0031	0,378	0,3	98,630	2,371	0,1182
30	1,0030	0,358	0,3	93,443	7,505	0,3742
60	1,0021	0,340	0,3	88,775	12,125	0,6050
90	1,0004	0,333	0,3	86,960	13,920	0,6957
120	1,0007	0,331	0,3	86,441	14,434	0,7212
180	1,0026	0,331	0,3	86,441	14,436	0,7199

Таблица 7. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент

Table 7. Study of the adsorption equilibrium in the ammonium ion–calcined sorbent system

Исходная концентрация ионов аммония в растворе C_0 , мг/дм ³	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C_e , мг/дм ³	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Равновесная величина адсорбции A_e , мг/г	Константа адсорбционного равновесия, K , дм ³ /г
5	1,0001	0,244	5,0	3,833	24,120	0,06029	0,0157
20	1,0024	0,267	1,5	13,969	30,864	0,30790	0,0220
30	0,9989	0,289	1,0	22,665	25,214	0,37863	0,0167
50	1,0008	0,310	0,6	40,498	19,825	0,49522	0,0122
100	1,0026	0,331	0,3	86,441	14,436	0,71991	0,0083
200	1,0015	0,235	0,1	184,638	8,617	0,86038	0,0047
300	0,9956	0,180	0,05	283,698	6,387	0,96224	0,0034

Примечание. Продолжительность сорбции 180 мин, частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, pH=7, температура 25 ± 2 °С.

магнитной мешалки 200 об/мин, pH=7, время достижения равновесия 180 мин. Результаты адсорбционного равновесия приведены в табл. 7, включая данные по равновесию из табл. 6.

Анализ значений (см. табл. 7) показывает, что E и K имеют максимум при увеличении C_0 , а C_e и A_e – непрерывный рост.

Обработку экспериментальных данных по адсорбционному равновесию (см. табл. 7) проведем на основе изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Коэффициенты определим путем линеаризации изотермы Ленгмюра в виде:

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_{\max}} + \frac{1}{K_L A_{\max}} \quad (5)$$

и изотермы Фрейндлиха в виде:

$$\ln A_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (6)$$

где $A_{\max}$, K_L – константы Ленгмюра; K_F , n – константы Фрейндлиха.

Изотерма Ленгмюра позволяет определить максимальную величину адсорбции $A_{\max}$ (максимальную сорбционную емкость). Константы изотерм приведены в табл. 8.

Таблица 8. Константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Table 8. Langmuir and Freundlich isotherm constants

Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
$A_{\max}$, мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	n	K_F	R^2
1,1251	0,01975	0,9917	1,6938	0,04568	0,8847

На рис. 7 показаны экспериментальные данные равновесной концентрации ионов аммония в растворе после сорбции C_e , мг/дм³, (см. табл. 7), расчетные кривые изотермы Ленгмюра, построенной по уравнению (7), и изотермы Фрейндлиха (8):

$$A_e = 1,1251 \frac{0,01975 C_e}{1 + 0,01975 C_e}, \quad (7)$$

$$A_e = 0,04568 C_e^{1/1,6938}. \quad (8)$$

Значение величины достоверности аппроксимации по изотерме Ленгмюра составило $R^2=0,9917$, по изотерме Фрейндлиха – $R^2=0,8847$. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с теорией Ленгмюра.

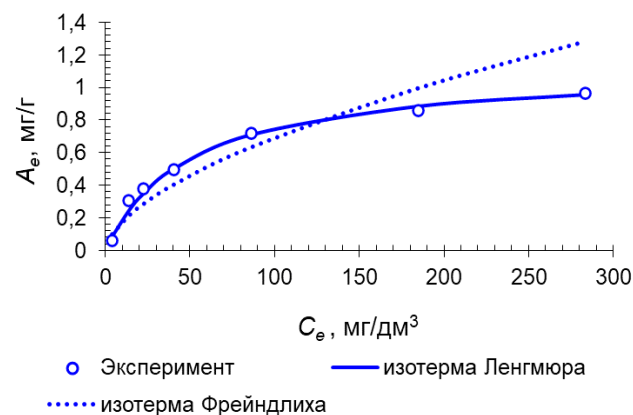


Рис. 7. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха

Fig. 7. Langmuir and Freundlich isotherms

Небольшое значение $A_{\max}$ прокаленного не химически модифицированного сорбента на основе золошлаковых отходов теплотехники согласуется с данными работы [4], в которой приведены коэффициенты уравнения Ленгмюра для очистки воды от ионов аммония с помощью летучей золы. Изотерма Ленгмюра имеет вид:

$$A_e = 3,1 \frac{0,003 C_e}{1 + 0,003 C_e}. \quad (9)$$

Сравнение расчетных значений A_e по уравнениям (7) и (9) в диапазоне равновесных концентраций

ионов аммония C_e в растворе от 1 до 200 мг/дм³ приведено в табл. 9. Показано, что расчетные значения A_e находятся в пределах одного порядка. Для повышения сорбционной емкости многие исследователи подвергают летучую золу щелочной гидротермальной обработке [7–9, 11–14] с получением синтезированного цеолита. Однако за счет обработки концентрированными растворами щелочей сорбенты могут содержать остаточные количества щелочей, что, в свою очередь, приведет к повышению уровня их токсического воздействия на окружающую среду. Кроме того, при нейтрализации сорбентов после щелочной гидротермальной обработки все авторы в рассмотренных статьях применяли растворы серной кислоты, которая также может внести вклад в повышение уровня токсического воздействия на окружающую среду за счет десорбции сульфат-ионов и остаточной серной кислоты.

Таблица 9. Сравнение расчетных равновесных значений сорбционной емкости

Table 9. Comparison of calculated equilibrium values of sorption capacity

C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	
	уравнение (7)	уравнение (9) [4]
1	0,0218	0,0093
3	0,0629	0,0277
5	0,1011	0,0458
10	0,1856	0,0903
15	0,2571	0,1335
20	0,3186	0,1755
50	0,5590	0,4043
100	0,7469	0,7154
150	0,8412	0,9621
200	0,8978	1,1625

Анализ данных табл. 6 показывает, что с увеличением продолжительности сорбции эффективность очистки E воды от ионов аммония возрастает и достигает максимального значения за 180 мин, при этом равновесному значению концентрации ионов аммония в растворе C_e соответствует равновесное значение сорбционной емкости A_e . Согласно экспериментальным данным (см. табл. 6 и 7), как было отмечено выше, при постоянной дозе сорбента с ростом начальной концентрации ионов аммония в растворе C_0 эффективность извлечения ионов аммония E при малых концентрациях C_0 возрастает, а затем с увеличением концентрации C_0 падает. Данная закономерность получена также в работах [19, 20], где приведены исследования при малых концентрациях ионов аммония в растворе.

Для вычисления максимального значения эффективности извлечения ионов аммония E необходимо знать начальную C_0 и равновесную C_e концентрации ионов аммония. Положение экспериментальных точек в координатах $(C_e - C_0)$ описывается линейной и квадратичной зависимостями с высоким значением

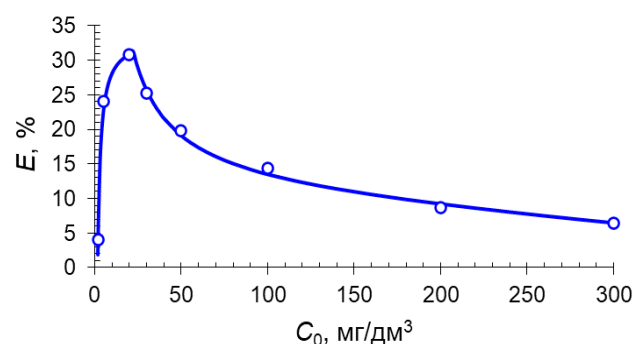
величины достоверности аппроксимации $R^2=0,999$. Однако при малых начальных концентрациях ионов аммония в растворе C_0 расчетные значения эффективности извлечения ионов аммония намного превышают экспериментальные, а кривая эффективности является убывающей, не имеющей точки максимума. В этой связи нами предложено описывать зависимость между равновесной C_e и начальной C_0 концентрациями ионов аммония в растворе двумя аппроксимирующими кривыми: для малых концентраций от 0 до 20 мг/дм³ – линейной зависимостью (уравнение (10), $R^2 = 0,99991$), для остальных – квадратичной зависимостью (уравнение (11), $R^2 = 0,99996$).

$$C_e = 0,67068 \cdot C_0 + 0,54452, \quad (10)$$

$$C_e = 0,00021 \cdot C_0^2 + 0,89983 \cdot C_0 - 4,64880. \quad (11)$$

На рис. 8 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений E . Расчет эффективности проведен по уравнению (3), где $C = C_e$. Сделан вывод, что прокаленный сорбент на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики наиболее эффективен для удаления ионов аммония из воды при начальных концентрациях от 5 до 30 мг/дм³. Данный диапазон характерен для содержания ионов аммония в бытовых СВ.

Эффективность извлечения ионов аммония зависит от дозы сорбента. Это является предметом дальнейших исследований.



○ Эксперимент — Расчет по уравнениям (10) и (11)

Рис. 8. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения ионов аммония прокаленным сорбентом на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики (доза сорбента 1 г на 0,05 дм³ раствора, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $\tau = 180$ мин, $v = 200$ об/мин)

Fig. 8. Influence of the initial concentration of ammonium ions in the solution on the efficiency of ammonium ion extraction by the calcined sorbent based on ash and slag wastes of thermal power industry (sorbent dose 1 g per 0.05 dm³ of solution, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $\tau = 180$ min, $v = 200$ rpm)

Кинетические модели адсорбции. Обработку экспериментальных данных проведем на основе кинетических моделей адсорбции псевдопервого (12) и псевдоторгового порядка (13):

$$A_t = A_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (12)$$

$$A_t = \frac{A_e^2 k_2 \tau}{A_e k_2 \tau + 1}, \quad (13)$$

где A_t – значение сорбционной емкости в момент времени t , мг/г; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции моделей псевдопервого (Лагергрена) и псевдовторого порядка (табл. 10).

Линеаризация уравнений (12) и (13) имеет вид псевдопервого порядка (14) и псевдовторого порядка (15):

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t, \quad (14)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}. \quad (15)$$

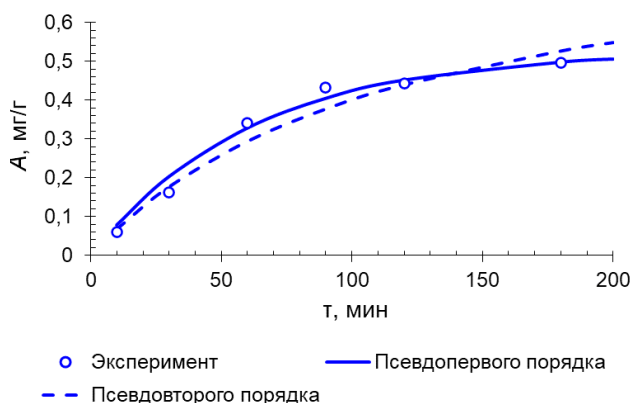


Рис. 9. Кинетические кривые адсорбции

Fig. 9. Kinetic curves of adsorption

В табл. 10 приведены значения параметров уравнений (14) и (15), полученные при обработке данных при исходной концентрации ионов аммония в рас-

Таблица 10. Константы кинетических моделей адсорбции

Table 10. Constants of kinetic models of adsorption

Псевдопервого порядка			Псевдовторого порядка		
A_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	A_e , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
0,52467	0,01634	0,9806	0,8712	0,00975	0,8977

творе 50 мг/дм³ (см. табл. 6). На рис. 9 представлены кинетические кривые адсорбции. Показано сравнение между экспериментальными данными величины адсорбции A , мг/г, и расчетными по адсорбционным моделям кинетики. Лучшая сходимость между экспериментальными и расчетными данными достигнута по модели псевдопервого порядка. Значение величины достоверности аппроксимации составило $R^2 = 0,9806$.

ВЫВОДЫ

На основе проведенного литературного обзора и результатов собственных экспериментальных данных можно сделать вывод о применимости летучей золы и золошлаковых отходов теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония. Адсорбционное равновесие отвечает изотерме Ленгмюра, а кинетика адсорбции – модели псевдопервого порядка. Оптимальные параметры сорбции: частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, pH = 7, продолжительность сорбции до наступления равновесия 180 мин. При дозе сорбента $const$ с ростом начальной концентрации ионов аммония в растворе C_0 эффективность очистки E при малых концентрациях C_0 возрастает, а затем с увеличением концентрации C_0 падает.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ревво А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий // Известия Уральского государственного горного университета. 2013. N 2. С. 26–30.
2. Кондрашев В.А., Метелица С.Г. Очистка сточных вод биотуалетов вагонов железнодорожных поездов от ионов аммония отдувкой воздухом // Водоснабжение и санитарная техника. 2022. N 11. С. 34–41. <https://doi.org/10.35776/VST.2022.11.04>.
3. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekandi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. A short review in development of efficient methods // Global Journal of Environmental Science and Management. 2015. Vol. 1, no. 2. P. 149–158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>.
4. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue // International Journal of Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 10. P. 1309–1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>.
5. Горбачева Т.Т., Майоров Д.В. Золошлаки ТЭЦ как сорбент для очистки сточных вод от ионов аммония // Теплоэнергетика. 2022. N 3. С. 72–79. <https://doi.org/10.1134/S0040363622030043>.
6. Affandi K.A., Bagastyo A.Y., Fitriana A.R. Removal of ammonium and phosphate in the synthetic wastewater using coal fly ash adsorbent // Journal of Environment and Sustainability. 2021. Vol. 5, no. 1. P. 25–34. <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>.
7. Tang H., Xu X., Wang B., Lv C., Shi D. Removal of ammonium from swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash // Sustainability. 2020. Vol. 12, no. 8. P. 3423. <https://doi.org/10.3390/su12083423>.
8. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water // Materials. 2021. Vol. 14, no. 11. P. 2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>.
9. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2013. Vol. 21, no. 9. P. 1062–1068. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60566-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60566-2).
10. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. Vol. 139, no. 1–3. P. 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>.

11. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution // *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. Bandung, West Java, Indonesia, 2019. <https://doi.org/10.4108/eai.12-10-2019.2296462>.
12. Yuliani G., Hadirahmanto A.T., Murida R., Setiabudi A. Preparation of zeolite from coal fly ash and its adsorption-desorption behavior on ammonium ion in aqueous solution // *Journal of Engineering Science and Technology*. 2020. Vol. 15, no. 2. P. 982–990.
13. Juan R., Hernandez S., Andrés J.M., Ruiz C. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, no. 2-3. P. 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.025>.
14. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // *Water Science & Technology*. 2013. Vol. 67, no. 6. P. 1324–1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>.
15. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 390. P. 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
16. Пат. N 2708604, Российская Федерация, В01J 20/30. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов / С.А. Бушумов, Т.Г. Короткова; патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГТУ». Заявл. 01.07.2019; опубл. 09.12.2019. Бюл. N 34.
17. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 3. P. 1619–1626.
18. Короткова Т.Г., Бушумов С.А. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13. N 1. С. 142–151. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-142-151>.
19. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // *ChemEngineering*. 2023. Vol. 7, no. 5. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>.
20. Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., et al. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: characterization and mechanism // *Water*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>.
- REFERENCES**
1. Revvo A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Evaluation of wastewater treatment methods from nitrogen compounds for drainage waters of mining enterprises. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta = News of the Ural State Mining University*. 2013;(2):26-30. (In Russian).
2. Kondrashev V.A., Metelitsa S.G. Removing ammonium ions from wastewater from bio toilets of railway coaches by blowing off. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. 2022;(11):34-41. (In Russian). <https://doi.org/10.35776/VST.2022.11.04>.
3. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekanadi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. a short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2015;1(2):149-158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>.
4. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10:1309-1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>.
5. Gorbacheva T.T., Mayorov D.V. TPP ashes as a sorbent for waste water purification from ammonium ions. *Teploenergetika*. 2022;(3):72-79. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S0040363622030043>.
6. Affandi K.A., Bagastyo A.Y., Fitriana A.R. Removal of ammonium and phosphate in the synthetic wastewater using coal fly ash adsorbent. *Journal of Environment and Sustainability*. 2021;5(1):25-34. <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>.
7. Tang H., Xu X., Wang B., Lv C., Shi D. Removal of ammonium from swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash. *Sustainability*. 2020;12(8):3423. <https://doi.org/10.3390/su12083423>.
8. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water. *Materials*. 2021;14(11):2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>.
9. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013;21(9):1062-1068. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60566-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60566-2).
10. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;139(1-3):173-178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>.
11. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution. In: *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. Bandung, West Java, Indonesia; 2019. <https://doi.org/10.4108/eai.12-10-2019.2296462>.
12. Yuliani G., Hadirahmanto A.T., Murida R., Setiabudi A. Preparation of zeolite from coal fly ash and its adsorption-desorption behavior on ammonium ion in aqueous solution. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2020;15(2):982-990.
13. Juan R., Hernandez S., Andrés J.M., Ruiz C. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash.

Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2-3):781-786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.025>.

14. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes. *Water Science & Technology*. 2013;67(6):1324-1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>.

15. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;390:122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

16. Bushumov S.A., Korotkova T.G. *Method of producing sorbent for purification of waste water from oil products*. Patent RF, no. 2708604; 2019. (In Russian).

17. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *RASĀYAN Journal of*

Chemistry. 2020;13(3):1619-1626.

18. Korotkova T.G., Bushumov S.A. Kinetic curves of oil products sorption by calcined sorbent from ash and slag wastes of thermal power engineering. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):142-151. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-142-151>.

19. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent. *ChemEngineering*. 2023;7(5). <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>.

20. Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., et al. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: characterization and mechanism. *Water*. 2023;15(5):956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Короткова Татьяна Германовна,
д.т.н., доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
[✉korotkova1964@mail.ru](mailto:korotkova1964@mail.ru)
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Заколюкина Алина Маратовна,
младший научный сотрудник,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Бушумов Святослав Андреевич,
младший научный сотрудник,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.12.2022.

Одобрена после рецензирования 20.02.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana G. Korotkova,
Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Professor,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
[✉korotkova1964@mail.ru](mailto:korotkova1964@mail.ru)
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Alina M. Zakolyukina,
Junior Researcher,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Svyatoslav A. Bushumov,
Junior Researcher,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.12.2022.

Approved after reviewing 20.02.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.

Краткие сообщения

УДК 631.86+631.811.6

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-304-309>

EDN: CBAXRU



Новые протонпроводящие материалы на основе трековой полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной N,P-содержащей ионной жидкостью

Ю.Ю. Титова*, А.Н. Чеснокова**✉, А.С. Суханов**, Н.А. Иванов**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

**Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. В настоящее время одной из актуальных задач является разработка новых мембранных материалов для альтернативных, экологически чистых источников энергии – водородных топливных элементов. В данной статье представлены результаты разработки подходов к созданию протонпроводящих мембран из промышленной полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) диэлектрической трековой пленки. В качестве модифицирующего агента использовалась N,P-содержащая ионная жидкость, полимеризация которой осуществлялась непосредственно в трековых отверстиях мембраны ПЭТФ. Основой для синтеза ионной жидкости послужил новый подход к направленному синтезу фосфорорганических соединений из элементного фосфора по реакции Трофимова–Гусаровой, разработанный в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Характеризация N,P-содержащей ионной жидкости проведена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии. Показано, что после ее нанесения на ПЭТФ мембрану результирующая композиция обладает необходимыми механическими параметрами для эксплуатации в качестве протонпроводящих мембран. Установлено, что новые протонпроводящие материалы обладают высокой протонной проводимостью, которая составляет при 353 К $77,76 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Полученные результаты открывают новые перспективы для применения полученных протонпроводящих мембран в технологии водородных топливных элементов и могут способствовать развитию эффективных альтернативных источников энергии.

Ключевые слова: ионная жидкость, мембрана, протонная проводимость, топливный элемент

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научно-образовательного центра «Байкал» (грант № FZZS-2021-0007).

Для цитирования: Титова Ю.Ю., Чеснокова А.Н., Суханов А.С., Иванов Н.А. Новые протонпроводящие материалы на основе трековой полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной N,P-содержащей ионной жидкостью // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 304–309. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-304-309>. EDN: CBAXRU.

Brief communication

Novel proton-conducting materials based on a polyethylene terephthalate track-etched membrane modified with an N, P-containing ionic liquid

Yulia Yu. Titova*, Alexandra N. Chesnokova**✉, Alexander S. Sukhanov**, Nikolai A. Ivanov**

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

**Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The development of novel membrane materials for hydrogen fuel cells, a promising environmentally friendly technology, represents a relevant research task. In this work, we propose an approach to creating proton-conducting membranes from an industrial polyethylene terephthalate (PET) dielectric track-etched film. An N, P-containing ionic liquid was used as a modifying agent, whose polymerization was carried out directly in the PET membrane pores. The ionic liquid was obtained using a novel approach to the directed synthesis of organophosphorus compounds from elemental phosphorus via the Trofimov-Gusarova reaction developed at the A.E. Favorsky Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The ionic liquid properties were characterized by NMR and IR spectroscopy. The application of the obtained N, P-containing ionic liquid onto a PET membrane was shown to yield a material exhibiting the required mechanical parameters for operation as proton-conducting membranes. The novel proton-conducting

© Титова Ю.Ю., Чеснокова А.Н., Суханов А.С., Иванов Н.А., 2023

materials demonstrate a high proton conductivity of $77.76 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 353 K. The obtained proton-conducting membranes seem promising for application in hydrogen fuel cells, thus contributing to the development of effective alternative energy sources.

Keywords: ionic liquid, membrane, proton conductivity, fuel cell

Funding. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Baikal Research and Education Center (grant no. FZZS-2021-0007).

For citation: Titova Yu.Yu., Chesnokova A.N., Sukhanov A.S., Ivanov N.A. Novel proton-conducting materials based on a polyethylene terephthalate track-etched membrane modified with an N, P-containing ionic liquid. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):304-309. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-304-309>. EDN: CBAXRU.

ВВЕДЕНИЕ

Двигатели внутреннего сгорания транспортных средств и традиционная энергетика являются основными загрязнителями окружающей среды [1–3]. В связи с этим развитие альтернативных источников энергии становится актуальной задачей. Одним из перспективных экологически чистых источников энергии можно назвать водородные топливные элементы (ТЭ), осуществляющие прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую [4, 5]. Ключевой компонент таких систем – протонпроводящие мембраны, которые выполняют функции разделения электродов и обеспечивают транспорт протонов от анода к катоду [6–9]. Промышленные перфторированные мембраны являются дорогостоящими, что ограничивает широкое распространение ТЭ. Поэтому разработка альтернативных протонпроводящих материалов становится актуальной задачей.

Цель работы заключалась в разработке новых подходов к синтезу протонпроводящих мембран путем УФ-индуцированной полимеризации N,P-содержащей ионной жидкости с подвижным протоном в трековых порах мембраны из полиэтилентерефталата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонпроводящая мембрана была получена пропитыванием трековой ПЭТФ пленки ионной жидкостью (ИЖ), полученной на основе 1-винил-3H-имидазола и фосфорноватистой кислоты согласно работам [1–4].

Для проведения синтеза ИЖ в эквимольных количествах при комнатной температуре смешивали 1-винил-3H-имидазол и H_3PO_2 (Sigma-Aldrich). Взаимодействие между компонентами осуществлялось в течение 30 мин, о ходе процесса судили по данным мультijядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{15}N .

Далее полученную вязкую ИЖ равномерным слоем наносили на ПЭТФ пленку. Пропитанная ИЖ ПЭТФ пленка выдерживалась при УФ-излучении с длиной волны 265 нм в течение 30 мин. Затем полученные мембраны сушили при вакууме при $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 4 \text{ мм рт. ст.}$ в течение 48 ч.

ИК-спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре Excalibur HE 3100 Varian (Varian, США). ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре DPX 400 Bruker (Bruker, США).

Для определения протонной проводимости полученных образцов пленок использовали метод импедансной спектроскопии согласно исследованию [10]. Погрешность измерений ионной проводимости и

расчета энергии активации проводимости была равна погрешностям прибора и составляла 5–7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Придание протонпроводящих свойств промышленно производимым трековым полимерным пленкам путем их допирования ИЖ является одним из новых подходов для получения мембранных материалов для топливных элементов [11]. В качестве полимерной матрицы в данной работе использовали пленку из ПЭТФ, обладающую хорошими механическими характеристиками и широко применяемую в промышленности в качестве нано-, ультра-, микрофильтрационных мембран [12], в установках обратного осмоса [13, 14], а также в качестве мембран для получения наноструктур [15, 16] и в других областях.

1-Винилимидазол и фосфорноватистая кислота служили исходными компонентами для получения N,P-содержащей ИЖ. Методика синтеза ИЖ основана на подходе, развиваемом в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, для реализации направленного синтеза фосфорорганических соединений непосредственно из элементного фосфора (реакция Трофимова–Гусаровой) [17–20] по следующей схеме:

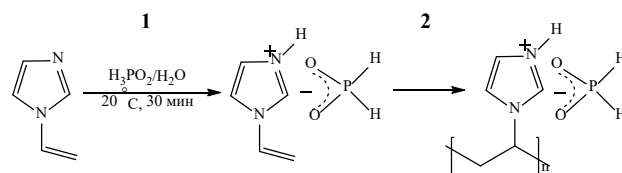
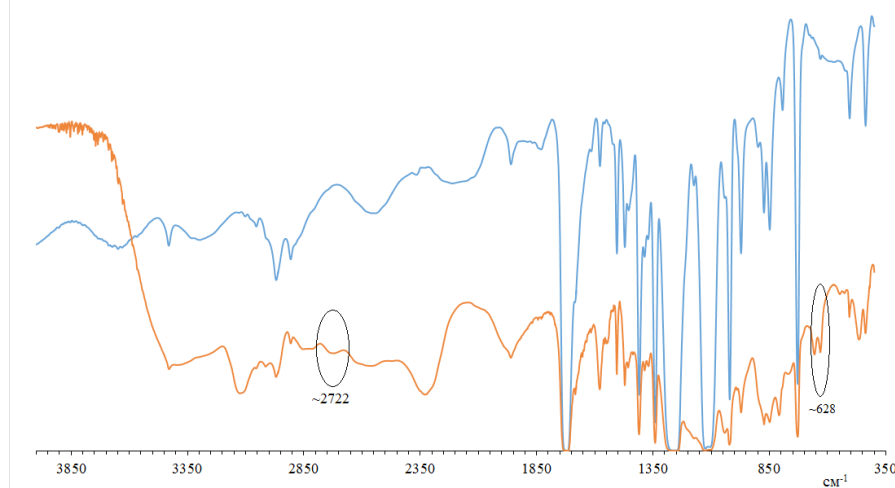


Схема синтеза N,P-содержащей ионной жидкости

Взаимодействие между компонентами проводили 30 мин, о завершении процесса судили по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{15}N . Так, в ^1H ЯМР-спектре наблюдалось появление новых сигналов в области 1–3 м.д., который соответствует продукту полимеризации винильного фрагмента, а в ^{15}N ЯМР-спектре – новый сигнал в области 200 м.д., который соответствует фрагменту N-H^+ . ^{31}P ЯМР-спектр свидетельствует о формировании H_2PO_2^- -фрагмента. Увеличение вязкости результирующего раствора обусловлено способностью 1-винил-3H-имидазола даже в таких мягких условиях к олиго- и/или полимеризации. Для ускорения процессов полимеризации осуществляли обработку мембраны, пропитанной ИЖ, с помощью УФ-излучения [21].



ИК-спектры полиэтилентерефталатной пленки (синий) и полиэтилентерефталатной пленки со слоем гипофосфита 1-винил-3H-имидазолия (красный)

IR spectra of a polyethylene terephthalate film (blue) and a polyethylene terephthalate film with a layer of 1-vinyl-3H-imidazolium hypophosphite (red)

Удельная электропроводность и энергия активации протонного переноса трековых ПЭТФ мембран, допированных N,P-содержащей ионной жидкостью, и коммерческих перфторированных мембран МФ-4СК

Specific conductivity and activation energy of proton transfer of track PET membrane doped with N,P-containing ionic liquid and commercial perfluorinated MF-4SK membrane

Температура, К	Экспериментальные мембраны		МФ-4СК	
	Протонная проводимость, мСм·см ⁻¹	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Протонная проводимость, мСм·см ⁻¹	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
303	29,16	18,37	13,9	18,63
313	25,92		22,3	
323	33,33		24,8	
333	46,66		27,9	
343	51,84		37,2	
353	77,76		44,6	

Доказательством существования на поверхности ПЭТФ пленки слоя гипофосфита 1-винил-3H-имидазолия служат результаты ИК-спектроскопии. Появление новых сигналов в области ~2722 и ~630 см⁻¹ соответствует образованию новой связи N-H и PO₂-фрагменту соответственно (рисунок)¹ [22].

Установлено, что мембраны с ИЖ на основе 1-винил-3H-имидазол и H₃PO₂ характеризуются высокой протонной проводимостью (таблица). Протонная проводимость экспериментальных образцов при 303 К в 2 раза выше по сравнению с коммерческой перфторированной мембраной МФ-4СК при близких значениях энергии активации протонного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый подход к синтезу протонпроводящих мембран, синтезированных на основе фосфорсодержащей винильной ИЖ (N,P-содержащей ИЖ) с подвижным протоном, а также трековых мембран из крупнотоннажного синтетического полимера (полиэтилентерефталат). Получены образцы мембран, потенциально перспективные для дальнейшего исследования в составе твердополимерных топливных элементов. Они обладают протонной проводимостью, в 2 раза превышающей коммерческие перфторированные мембраны МФ-4СК и сравнимой с ними энергией активации протонного переноса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nieuwlaar E. Life cycle assessment and energy systems, reference module in earth systems and environmental sciences. In: Reference module in Earth systems and environmental sciences. Elsevier, 2013. P. 647–654. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.01334-8>.

2. Breeze P. The environmental impact of energy storage technologies. In: Power system energy storage technologies. Academic Press, 2018. P. 79–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812902-9.00009-2>.

3. Letyagina E. On Assessing the impact of au-

¹Mistry B. Handbook of spectroscopic data: chemistry – UV, IR, PMR, CNMR and Mass spectroscopy. Oxford Book Company, 2009. 250 p.

tomotive transport on the environment of urban agglomerations using the Krasnoyarsk Territory as an example // *Transportation Research Procedia*. 2023. Vol. 68. P. 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2023.02.068>.

4. Maiti J., Kakati N., Lee S.H., Jee S.H., Viswanathan B., Yoon Y.S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 48–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.057>.

5. Dhanapal D., Xiao M., Wang S., Meng Y. A review on sulfonated polymer composite/organic-inorganic hybrid membranes to address methanol barrier issue for methanol fuel cells // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, no. 5. P. 668. <https://doi.org/10.3390/nano9050668>.

6. Oliveira P.N., Catarino M., Müller C.M.O., Brandão L., Tanaka P.D.A., Bertolino J.R., et al. Preparation and characterization of crosslinked PVAL membranes loaded with boehmite nanoparticles for fuel cell applications // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131, no. 8. P. 40148. <https://doi.org/10.1002/app.40148>.

7. Beydaghi H., Javanbakht M., Badiei A. Cross-linked poly(vinyl alcohol)/sulfonated nanoporous silica hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2014. Vol. 4. P. 97. <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0097-y>.

8. Gahlot S., Sharma P.P., Kulshrestha V., Jha P.K. SGO/SPES-based highly conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell application // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, no. 8. P. 5595–5601. <https://doi.org/10.1021/am5000504>.

9. Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Chesnokova A.N., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Kulshrestha V., et al. Sodium p-styrene sulfonate-1-vinylimidazole copolymers for acid-base proton-exchange membranes // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. Vol. 2, no. 2. P. 76–84. <https://doi.org/10.1134/S2517751620020079>.

10. Чеснокова А.Н., Жамсаранжапова Т.Д., Заркачевский С.А., Кулшреста В., Скорникова С.А., Макаров С.С. [и др.]. Влияние содержания цеолита на протонную проводимость и технические характеристики мембран на основе сшитого поливинилового спирта // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 2. С. 360–367. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-360-367>.

11. Седых Н.М., Сухов Б.Г., Чеснокова А.Н., Максименко С.Д., Иванов Н.А., Паперный В.А. [и др.]. Дизайн новых протонпроводящих материалов // *Материалы Юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске (г. Иркутск, 01–06 июня 2019 г.)*. Иркутск: ИГУ, 2019. С. 85–86.

12. Hanot H., Ferain E. Industrial applications of ion track technology // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2009. Vol. 267, no. 6. P. 1019–1022. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.02.011>.

13. Курахмедов А.Е., Иванов И.А., Александренко В.В., Козловский А.А., Архангельский Е., Зоревец М.В. Асимметричные трековые мембраны, получаемые методом двустороннего облучения на циклотроне ДЦ-60 // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. N 3. С. 155–164. <https://doi.org/10.1134/S2218117217030051>.

14. Manickam S.S., McCutcheon J.R. Model thin film composite membranes for forward osmosis: demonstrating the inaccuracy of existing structural parameter models // *Journal of Membrane Science*. 2015. Vol. 483. P. 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.017>.

15. Waheed A., Forsyth D., Watts A., Saad A.F., Mitchell G.R., Farmer M., et al. The track nanotechnology // *Radiation Measurements*. 2009. Vol. 44, no. 9-10. P. 1109–1113. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.055>.

16. Chakravarti S.K. Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: a review // *Radiation Measurements*. 2009. Vol. 44, no. 9-10. P. 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.028>.

17. Трофимов Б.А., Рахматулина Т.Н., Гусарова Н.К., Малышева С.Ф. Системы элементный фосфор-сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. N 12. С. 2619–2632.

18. Гусарова Н.К., Михалева А.И., Шмидт Е.Ю., Малькина А.Г. Химия ацетилена: новые главы. Новосибирск: Наука, 2013. 368 с.

19. Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Куимов В.А., Литвинцев Ю.И., Гоголева Н.М., Сухов Б.Г. [и др.]. Синтез новых протонпроводящих ионных жидкостей из 1-Н- и 1-алкилимидазолов и гипофосфористой кислоты // *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 52. N 10. С. 50–55.

20. Литвинцев Ю.И., Белогорлова Н.А., Малышева С.Ф. Новый подход к N,P-содержащим ионным жидкостям // *Современные проблемы химической науки и фармации: сб. материалов VI Всероссийской конференции с международным участием (г. Чебоксары, 23–24 ноября 2017 г.)*. Чебоксары: ЧГУ им. И.Н. Ульянова, 2017. С. 66.

21. Hawker C., Schlüter D.A., Sakamoto J. Synthesis of polymers: new structures and methods. Wiley-VCH, 2012. 1184 p.

22. Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С., Мухаметов Ф.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1990. 343 с.

REFERENCES

1. Nieuwlaar E. Life cycle assessment and energy systems, reference module in earth systems and environmental sciences. In: *Reference module in Earth systems and environmental sciences*. Elsevier; 2013, p. 647–654. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.01334-8>.

2. Breeze P. The environmental impact of energy storage technologies. In: *Power system energy storage technologies*. Academic Press; 2018, p. 79–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812902-9.00009-2>.

3. Letyagina E. On Assessing the impact of automotive transport on the environment of urban agglomer-

ations using the Krasnoyarsk Territory as an example. *Transportation Research Procedia*. 2023;68:505-510. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2023.02.068>.

4. Maiti J., Kakati N., Lee S.H., Jee S.H., Viswanathan B., Yoon Y.S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? *Journal of Power Sources*. 2012;216:48-66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.057>.

5. Dhanapal D., Xiao M., Wang S., Meng Y. A review on sulfonated polymer composite/organic-inorganic hybrid membranes to address methanol barrier issue for methanol fuel cells. *Nanomaterials*. 2019;9(5):668. <https://doi.org/10.3390/nano9050668>.

6. Oliveira P.N., Catarino M., Müller C.M.O., Brandão L., Tanaka P.D.A., Bertolino J.R., et al. Preparation and characterization of crosslinked PVAL membranes loaded with boehmite nanoparticles for fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(8):40148. <https://doi.org/10.1002/app.40148>.

7. Beydaghi H., Javanbakht M., Badiei A. Cross-linked poly(vinyl alcohol)/sulfonated nanoporous silica hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2014;4:97. <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0097-y>.

8. Gahlot S., Sharma P.P., Kulshrestha V., Jha P.K. SGO/SPES-based highly conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(8):5595-5601. <https://doi.org/10.1021/am5000504>.

9. Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Chesnokova A.N., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Kulshrestha V., et al. Sodium p-styrene sulfonate-1-vinylimidazole copolymers for acid-base proton-exchange membranes. *Membranes and Membrane Technologies*. 2020;2(2):76-84. <https://doi.org/10.1134/S2517751620020079>.

10. Chesnokov A.N., Zhamsaranzhapova T.D., Zakarchevskiy S.A., Kulshrestha V., Skornikova S.A., Markarov S.S., et al. Effect of zeolite content on proton conductivity and technical characteristics of the membranes based on crosslinked polyvinyl alcohol. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(2):360-367. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-360-367>.

11. Sedykh N.M., Sukhov B.G., Chesnokova A.N., Maksimenko S.D., Ivanov N.A., Papernyi V.L., et al. Design of new proton-conducting materials. In: *Materialy Yubileinoi mezhdunarodnoi molodezhnoi konferentsii po lyuminestsentsii i lazernoi fizike, posvyashchennoi 50-letiyu pervoi shkoly po lyuminestsentsii v Irkutske = Materials of the Anniversary International Youth Conference on Luminescence and Laser Physics, dedicated to the 50th anniversary of the first luminescence school in Irkutsk*. 01–06 June 2019, Irkutsk. Irkutsk: IGU; 2019, p. 85-86. (In Russian).

12. Hanot H., Ferain E. Industrial applications of ion track technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2009;267(6):1019-1022. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.02.011>.

13. Kurakhmedov A.E., Ivanov I.A., Aleksandrenko V.V., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Arkhangel'sky E. Asymmetrical track-etched membranes prepared by double-sided irradiation on the DC-60 cyclotron. *Membrany i membrannye tekhnologii = Petroleum Chemistry*. 2017;7(3):155-164. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S2218117217030051>.

14. Manickam S.S., McCutcheon J.R. Model thin film composite membranes for forward osmosis: demonstrating the inaccuracy of existing structural parameter models. *Journal of Membrane Science*. 2015;483:70-74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.017>.

15. Waheed A., Forsyth D., Watts A., Saad A.F., Mitchell G.R., Farmer M., et al. The track nanotechnology. *Radiation Measurements*. 2009;44(9-10):1109-1113. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.055>.

16. Chakarvarti S.K. Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: a review. *Radiation Measurements*. 2009;44(9-10):1085-1092. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.028>.

17. Trofimov B.A., Rakhmatulina T.N., Gusarova N.K., Malysheva S.F. Elemental phosphorus-strong base systems in the synthesis of organophosphorus compounds. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*. 1991;60(12):2619-2632. (In Russian).

18. Gusarova N.K., Mikhaleva A.I., Shmidt E.Yu., Mal'kina A.G. *Chemistry of acetylene: new chapters*. Novosibirsk: Nauka; 2013. 368 p. (In Russian).

19. Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Litvintsev Yu.I., Gogoleva N.M., Sukhov B.G., et al. Synthesis of new proton-conducting ionic liquids from 1-H and 1-alkylimidazoles and hypophosphorous acid. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov Communications*. 2017;52(10):50-55. (In Russian).

20. Litvintsev Yu.I., Belogorlova N.A., Malysheva S.F. A new approach to N,P-containing ionic liquids. In: *Sovremennye problemy khimicheskoi nauki i farmatsii: sb. materialov VI Vserossiiskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem = Modern problems of chemical science and pharmacy: Sat. materials of the All-Russian conference with international participation*. 23–24 November 2017, Cheboksary. Cheboksary: ChGU im. I.N. Ul'yanova; 2017, p. 66. (In Russian).

21. Hawker C., Schlüter D.A., Sakamoto J. *Synthesis of polymers: new structures and methods*. Wiley-VCH; 2012. 1184 p.

22. Shagidullin R.R., Chernova A.V., Vinogradova V.S., Mukhametov F.S. *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. Moscow: Nauka; 1990. 343 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Титова Юлия Юрьевна,
д.х.н., заведующая лабораторией
функциональных наноматериалов,
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
ytitova60@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-0934-8930>

Чеснокова Александра Николаевна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉chesnokova@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0326-7224>

Суханов Александр Сергеевич,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
baizile@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1445-667X>

Иванов Николай Аркадьевич,
к.ф.-м.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
ivnik@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-9066-4174>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.05.2023.
Одобрена после рецензирования 15.06.2023.
Принята к публикации 15.06.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia Yu. Titova,
Dr. Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory
of Functional Nanomaterials,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ytitova60@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-0934-8930>

Alexandra N. Chesnokova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉chesnokova@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0326-7224>

Alexander S. Sukhanov,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
baizile@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1445-667X>

Nikolai A. Ivanov,
Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Associate Professor,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
ivnik@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-9066-4174>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 30.05.2023.
Approved after reviewing 15.06.2023.
Accepted for publication 15.06.2023.

Краткие сообщения

УДК 577.114

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-310-317>

EDN: URUPYY



Отбор травянистого целлюлозосодержащего сырья, пригодного для биотехнологической переработки

Е.К. Гладышева✉, В.В. Будаева, Е.А. Скиба, Е.И. Кашеева, В.Н. Золотухин

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
г. Бийск, Российская Федерация

Аннотация. Использование целлюлозосодержащего растительного сырья для производства биопродуктов является одним из ключевых вопросов устойчивого экономического развития. Травянистое целлюлозосодержащее сырье – наиболее распространенный и легковозобновляемый ресурс. Данная работа посвящена отбору травянистого целлюлозосодержащего сырья, пригодного для биотехнологической переработки, исследованы следующие источники: тростник, мискантус сорта Сорановский, водяной гиацинт, салат Айсберг, суданская трава, шелуха овса, солома льна-межеумка. Предварительная химическая обработка сырья проведена классическим методом щелочной делигнификации при атмосферном давлении, полученные субстраты превращены в раствор редуцирующих сахаров методом ферментативного гидролиза. Установлено, что методом щелочной делигнификации исходного сырья возможно получить продукты с массовым содержанием целлюлозы по Кюршнеру от 82,9 до 93,1%, что является хорошим показателем для дальнейшего ферментативного гидролиза. По результатам ферментативного гидролиза продуктов щелочной делигнификации выявлено, что наибольшую реакционную способность к ферментативному гидролизу имели продукты щелочной делигнификации мискантуса сорта Сорановский, салата Айсберг и шелухи овса: концентрация редуцирующих веществ составила 25,0; 28,4 и 26,9 г/л (выход редуцирующих веществ от массы субстрата составил 75,0; 85,2 и 80,7%) соответственно. Таким образом, высокая реакционная способность этих видов сырья позволяет рекомендовать их для дальнейшей биотехнологической переработки. Для других видов сырья необходима оптимизация стадии щелочной делигнификации для повышения реакционной способности к ферментативному гидролизу.

Ключевые слова: травянистое целлюлозосодержащее сырье, продукт щелочной делигнификации, ферментативный гидролиз, компонентный состав, редуцирующие вещества

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (госрегистрация темы проекта 121061500030-3).

Для цитирования: Гладышева Е.К., Будаева В.В., Скиба Е.А., Кашеева Е.И., Золотухин В.Н. Отбор травянистого целлюлозосодержащего сырья, пригодного для биотехнологической переработки // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 310–317. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-310-317>. EDN: URUPYY.

Brief communication

Selection of herbaceous cellulose-containing raw materials for biotechnological processing

Evgeniya K. Gladysheva✉, Vera V. Budaeva, Ekaterina A. Skiba,
Ekaterina I. Kashcheeva, Vladimir N. Zolotuhin

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS, Biysk, Russian Federation

Abstract. The use of cellulose-containing plant materials for obtaining bioproducts comprises a relevant research direction in the field of sustainable economic development. Herbaceous cellulose-containing raw materials are among the most widespread and easily renewable resources. In this study, we set out to identify herbaceous cellulose-containing raw materials suitable for biotechnological processing among the following plants: cane, miscanthus (Soranovsky variety), water hyacinth, iceberg lettuce, Sudan grass, oat husk, flax straw (*Linum usitatissimum* L.). Preliminary chemical treatment of raw materials was carried out by the conventional method of alkaline delignification at atmospheric pressure. The obtained substrates were converted into a solution of reducing sugars by enzymatic hydrolysis. The method of alkaline delignification of initial raw materials was found to be suitable for obtaining products with the cellulose mass content of 82.9–93.1% by the Kurschner method. This conversion rate can be considered a good indicator for further enzymatic hydrolysis. According to the results of enzymatic

hydrolysis of alkaline delignification products, the highest reactivity to enzymatic hydrolysis was demonstrated by the alkaline delignification products of miscanthus (Soranovsky variety), iceberg lettuce and oat husk. For these plants, the concentration of reducing substances reached 25.0, 28.4 and 26.9 g/l, under the yield of reducing substances from the substrate mass of 75.0, 85.2 and 80.7%, respectively. Therefore, the high reactivity of these plant materials makes them prospective candidates for further biotechnological processing. Other investigated plant materials require optimization of the alkaline delignification stage to increase their reactivity to enzymatic hydrolysis.

Keywords: herbaceous cellulose-containing raw materials, alkaline delignification product, enzymatic hydrolysis, component composition, reducing agents

Funding. The work was completed under the auspices of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no.121061500030-3).

For citation: Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Skiba E.A., Kashcheeva E.I., Zolotuhin V.N. Selection of herbaceous cellulose-containing raw materials for biotechnological processing. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):310-317. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-310-317>. EDN: URUPYY.

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является одним из наиболее распространенных доступных природных полимеров, встречающихся в структурных тканях клеточных стенок всех высших растений и некоторых водорослей [1]. Основными преимуществами целлюлозосодержащего сырья являются его возобновляемость, биоразлагаемость, биосовместимость, доступность, экологичность [1–4].

Как правило, травянистое целлюлозосодержащее сырье представляет собой матрицу, состоящую из трех полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, минеральных и других компонентов, которые плотно связаны между собой, создавая усиленную гидрофобную сеть с высокой прочностью и жесткостью клеточной стенки [5]. По этой причине предварительная обработка сырья является важным этапом разрушения естественной структуры клеточной стенки растения для обеспечения доступа к полисахаридам гидролитических ферментов [6]. В качестве метода предварительной химической обработки в данной работе выбрана обработка щелочью. Щелочная делигнификация прошла многочисленные исследования, она является одним из самых распространенных способов разрушения сырьевой матрицы и выделения полисахаридов и считается классическим способом предобработки для травянистого сырья [7–10].

В данной статье исследуются щелочная делигнификация и ферментативный гидролиз семи видов травянистого целлюлозосодержащего сырья Российской Федерации с целью обоснования выбора сырья, целесообразного для дальнейшей биотехнологической переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья в данной работе были исследованы актуальные для России источники, признанные также во всем мире: тростник (*Phragmites australis*) [11] (ООО «Лотос Холдинг», Республика Калмыкия); мискантус сахароцветковый (*Miscanthus sacchariflorus*) [12] сорт Сорановский (СибНИИРС – филиал ИЦиГ СО РАН, п. Мичуринский, Новосибирская область); водный гиацинт (*Eichhornia crassipes*) [13] (ЦБС СО РАН, г. Новосибирск); салат Айсберг (*Lactuca sativa*) [14] (ООО «Прованс», г. Тюмень); суданская трава, сор-

го (*Sorghum × drummondii*) [15] (СибНИИРС – филиал ИЦиГ СО РАН, г. Новосибирск); шелуха овса (*Avena sativa* L.) [16] (ООО «Диарит», г. Тамбов); солома льна-межеумка (*Linum usitatissimum* L.) [17] (ЗАО «СЭУС», Алтайский край).

Щелочная делигнификация проводилась обработкой сырья раствором 4%-го NaOH при температуре от 92 до 96 °С и атмосферном давлении в течение от 1 до 6 ч с последующим отжимом на вакуум-фильтре и промывкой до нейтральной реакции [18]. В сырье и полученных продуктах щелочной делигнификации (ПЩД) определяли компонентный состав классическими «мокрыми» методами [19]. Ферментативный гидролиз образцов ПЩД проводился в 0,1 М ацетатном буферном растворе (рН 4,6); начальная концентрация субстрата – 30,0 г/л в расчете на сухое вещество, температурный режим – (46±2) °С, скорость перемешивания – 150 об/мин, продолжительность процесса – 72 ч; ферментные препараты: «Целлолюкс-А (0,054 г/г субстрата) и «Ультрафло Коре» (0,165 г/г субстрата). Концентрация редуцирующих веществ (РВ) в процессе ферментативного гидролиза определялась спектрофотометрически на спектрофотометре Agilent Cary-60 (Agilent, Малайзия) с использованием динитросалицилового реактива [20]. Все реактивы приобретены в АО «Вектон» (г. Санкт-Петербург, Россия). Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлен компонентный состав сырья и образцов ПЩД, полученных из него.

Максимальная массовая доля целлюлозы по Кюршнеру содержится в соломе льна-межеумка (51,9%), минимальные – в водяном гиацинте (26,0%) и салате Айсберг (17,1%). Для остальных источников сырья содержание целлюлозы по Кюршнеру варьирует от 36,5 до 49,2%. Максимальная массовая доля пентозанов содержится в шелухе овса (29,3%), достаточно высокая – в мискантусе (24,2%), минимальная – в салате Айсберг (5,2%). Наибольшую массовую долю кислотонерастворимого лигнина содержит тростник (23,8%), наименьшую – салат Айсберг (6,0%). Наибольшую массовую долю золы содержит

Компонентный состав сырья и образцов продуктов щелочной делигнификации, полученных из него

Component composition of raw materials and samples of alkaline delignification products purchased from it

Сырье	Массовая доля, %					Выход, %
	Целлюлоза по Кюршнеру	Пентозаны	Лигнин*	Зола	ЖВФ**	
Сырье						
Тростник	42,7	18,5	23,8	6,6	1,1	–
Мискантус сорта Сорановский	49,2	24,2	16,9	3,7	1,0	–
Водяной гиацинт	26,0	11,4	11,7	25,4	1,2	–
Салат Айсберг	17,1	5,2	6,0	11,3	1,9	–
Суданская трава	43,1	18,7	16,5	6,4	1,3	–
Шелуха овса	36,5	29,3	19,2	6,2	2,2	–
Солома льна-межеумка	51,9	14,7	20,8	2,7	2,9	–
Продукты щелочной делигнификации						
Тростник	88,4	3,5	7,6	1,0	1,2	28,0
Мискантус сорта Сорановский	93,1	4,0	5,4	0,5	1,9	38,0
Водяной гиацинт	82,9	1,4	18,6	7,5	2,3	14,3
Салат Айсберг	83,6	3,0	15,0	0,2	–	28,0
Суданская трава	91,6	7,5	5,9	2,1	2,4	33,3
Шелуха овса	86,7	7,0	5,4	1,1	–	34,7
Солома льна-межеумка	90,1	3,5	15,3	3,1	1,9	48,6

Примечание. * – кислотонерастворимый лигнин; ** – жировосковая фракция.

водяной гиацинт (25,4%), наименьшую – мискантус (3,7%). Все виды сырья характеризуются низким содержанием жировосковой фракции, наибольшее значение 2,9% наблюдается для соломы льна-межеумка, что связано с масличной природой этой культуры.

Следует отметить, что водяной гиацинт и салат Айсберг характеризуются минимальной суммой гидролизующих веществ (37,4 и 22,3%). Несмотря на это, оба этих вида сырья являются перспективными для дальнейшей биотехнологической переработки вследствие их воспроизводства в промышленных масштабах. В процессе выращивания и поставки в торговлю салата Айсберг образуется около 50% отсортированной и непригодной для дальнейшего применения фракции, подлежащей утилизации [14]. Водяной гиацинт является инвазивным водным сорняком, который быстро растет на поверхности водных сред и сильно истощает питательные вещества [13]. Кроме компонентов, представленных в таблице, в состав водяного гиацинта и салата Айсберг входят минеральные и белковые вещества [21, 22]. Таким образом, все виды сырья являются перспективными целлюлозосодержащими культурами.

Анализ компонентного состава образцов ПЩД показал, что в результате химической обработки возрастает содержание массовой доли целлюлозы и снижаются массовые доли пентозанов, кислотонерастворимого лигнина и золы. Массовую долю целлюлозы по Кюршнеру выше 90% имели образцы ПЩД, полученные из мискантуса, суданской травы и соломы льна-межеумка. В других образцах ПЩД массовая доля целлюлозы по Кюршнеру находилась в

диапазоне от 82,9 до 88,4%, этот факт является необходимым условием для успешного проведения ферментативного гидролиза [23, 24]. Содержание кислотонерастворимого лигнина в образцах ПЩД снижается в 1,4–3,5 раза, за исключением образцов ПЩД водяного гиацинта и салата Айсберг. Салат Айсберг и гиацинт были собраны в активную фазу роста и имели высокую влажность. Увеличение массовой доли кислотонерастворимого лигнина в образцах ПЩД из этих видов сырья в процессе предобработки обусловлено специфической природой лигнина. Описано, что лигнин сырья, характеризующегося высокой влажностью в момент сбора, не растворим в растворе гидроксида натрия в процессе делигнификации [25]. Процесс щелочной делигнификации всех видов сырья, за исключением соломы льна-межеумка, приводит к снижению массовой доли золы: для салата Айсберг в 65 раз, для остальных видов сырья в 3–7 раз. Сравнение выхода образцов ПЩД, полученных из разных источников сырья, показало, что наибольшим выходом характеризуется образец ПЩД, полученный из соломы льна-межеумка (48,6%), наименьшим выходом – ПЩД водяного гиацинта (14,3%).

На рисунке представлена зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментативного гидролиза образцов ПЩД. Выявлено, что образцы ПЩД мискантуса, салата Айсберг и шелухи овса обладали наибольшей реакционной способностью. Через 72 ч концентрация РВ в них составила 25,0; 28,4 и 26,9 г/л (выход РВ от массы субстрата составил 75,0; 85,2 и 80,7%) соответственно. Следует отметить, что образец ПЩД мискантуса характеризовался особой кинетической зависимостью: резкий рост concentra-

ции РВ в первые 24 ч гидролиза до 25,0 г/л (выход РВ 75,0%) и затем замедление процесса. Прирост РВ в течение всего процесса гидролиза образцов ПЩД салата Айсберг и шелухи овса происходил более равномерно.

Высокая реакционная способность к ферментативному гидролизу образцов ПЩД мискантуса, салата Айсберг и шелухи овса не согласуется с компонентным составом ПЩД. Предварительная обработка методом щелочной делигнификации направлена на выделение целлюлозы и удаление значительного количества лигнина и частично гемицеллюлоз [6, 7]. Исходя из этого, высокой реакционной способностью к ферментативному гидролизу, кроме ПЩД мискантуса, должны обладать ПЩД суданской травы и соломы льна-межеумка.

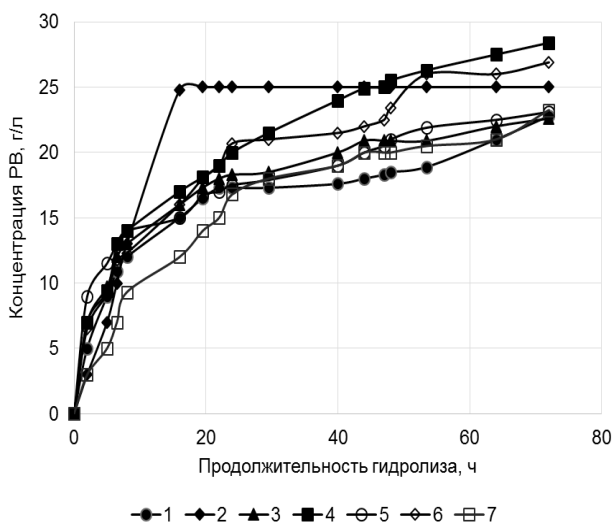
Высокое содержание кислотонерастворимого лигнина может оказывать негативное влияние при проведении ферментативного гидролиза из-за возможной адсорбции ферментных препаратов на лигнине [26]. Однако на примере ПЩД салата Айсберг это не подтверждается, т.к. при массовом содержании лигнина 15% наблюдается высокая реакционная способность субстрата к гидролизу. Реакционная

способность к ферментативному гидролизу исследованных субстратов не объясняется ни компонентным составом сырья, ни компонентным составом ПЩД. Ее можно объяснить зависимостью от природы (морфологии) субстрата, предполагающего доступность целлюлозных волокон для фермента [23], что, в свою очередь, может быть обусловлено диаметром волокна, разрыхленностью волокна, морфологическими особенностями органов растений (например, плоские листья салата или калиброванные природой тонкие пластинки шелухи овса). Таким образом, успешная щелочная делигнификация и высокая доля целлюлозы в субстрате недостаточны для прогнозирования успешности результатов ферментативного гидролиза. Заключительный анализ совокупности стадий щелочной делигнификации и ферментативного гидролиза с целью обоснования выбора сырья, целесообразного для дальнейшей биотехнологической переработки, возможен после проведения полного цикла исследований. Получение продуктов микробиологического синтеза на средах ферментативных гидролизатов также непредсказуемо, поскольку среды могут содержать природные ингибиторы для чувствительных продуцентов [27].

Остальные виды сырья – тростник, суданская трава, шелуха овса, солома льна-межеумка – после проведенного ферментативного гидролиза позволили получить выход РВ от 68,2 до 80,7%, что является вполне приемлемым, а оптимизация стадии щелочной делигнификации позволит повысить реакционную способность к ферментативному гидролизу для этих видов сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы выявлено, что все семь видов исследуемых растений являются перспективными целлюлозосодержащими культурами. Установлено, что методом щелочной делигнификации исходного сырья (тростник, мискантус сорта Сорановский, водяной гиацинт, салат Айсберг, суданская трава, шелуха овса, солома льна-межеумка) возможно получить продукты щелочной делигнификации с массовым содержанием целлюлозы по Кюршнеру от 82,9 до 93,1%, что является хорошим показателем для дальнейшего ферментативного гидролиза. Показано, что наибольшую реакционную способность к ферментативному гидролизу имели продукты щелочной делигнификации мискантуса сорта Сорановский, салата Айсберг и шелухи овса: концентрация РВ составила 25,0; 28,4 и 26,9 г/л (выход РВ от массы субстрата составил 75,0; 85,2 и 80,7% соответственно). Для других видов сырья необходима оптимизация стадии щелочной делигнификации для повышения реакционной способности к ферментативному гидролизу.



Зависимость концентрации редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза образцов продуктов щелочной делигнификации: 1 – тростник; 2 – мискантус; 3 – водяной гиацинт; 4 – салат Айсберг; 5 – суданская трава; 6 – шелуха овса; 7 – солома льна-межеумка

Relationship between RS concentration and duration of enzymatic hydrolysis of alkaline delignification products: 1 – reed; 2 – miscanthus; 3 – water hyacinth; 4 – iceberg lettuce; 5 – Sudan grass; 6 – oat husk; 7 – flax straw

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lu H., Yadav V., Bilal M., Iqbal H.M. Bioprospecting microbial hosts to valorize lignocellulose biomass–Environmental perspectives and value-added bioproducts // Chemosphere. 2022. Vol. 288. P. 132574. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132574>.
2. El-Gendi H., Taha T.H., Ray J.B., Saleh A.K. Recent advances in bacterial cellulose: a low-cost effective production media, optimization strategies and applications // Cellulose. 2022. Vol. 29. P. 7495–7533. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04697-1>.

3. Son J., Lee K.H., Lee T., Kim H.S., Shin W.H., Oh J.-M., et al. Enhanced production of bacterial cellulose from *Miscanthus* as sustainable feedstock through statistical optimization of culture conditions // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2022. Vol. 19, no. 2. P. 866. <https://doi.org/10.3390/ijerph19020866>.
4. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Тигунцева Н.П. Термохимическое ожигание соломы пшеницы в среде суб- и сверхкритического тетралина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 1. С. 160–166. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-160-166>.
5. van der Crujisen K., Al Hassan M., van Erven G., Dolstra O., Trindade L.M. Breeding targets to improve biomass quality in miscanthus // Molecules. 2021. Vol. 26, no. 2. P. 254. <https://doi.org/10.3390/molecules26020254>.
6. Baksi S., Saha D., Saha S., Sarkar U., Basu D., Kuniyal J.C. Pre-treatment of lignocellulosic biomass: review of various physico-chemical and biological methods influencing the extent of biomass depolymerization // International Journal of Environmental Science and Technology. 2023. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04838-4>.
7. Naeem M., Imran M., Latif S., Ashraf A., Hussain N., Boczkaj G., et al. Multifunctional catalyst-assisted sustainable reformation of lignocellulosic biomass into environmentally friendly biofuel and value-added chemicals // Chemosphere. 2023. Vol. 330, no. 6. P. 138633. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138633>.
8. Bhatia S.K., Jagtap S.S., Bedekar A.A., Bhatia R.K., Patel A.K., Pant D., et al. Recent developments in pre-treatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges // Bioresource Technology. 2020. Vol. 300. P. 122724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>.
9. Козлов И.А., Гарипов Р.М. Катализ и его роль в процессах глубокой переработки растительной биомассы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 1. С. 188–191. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-188-191>.
10. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Александров А.А., Печеный Е.А., Нуриев Н.К., Ямашев Т.А. [и др.]. Управление яркостью травянистой целлюлозы на стадии ее отбелки // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. N 2. С. 49–55.
11. Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Lomovsky O.I., Ryabchikova E.I., Lomovsky O.I. The effect of thermomechanical pretreatment on the structure and properties of lignin-rich plant biomass // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 4. P. 995. <https://doi.org/10.3390/molecules25040995>.
12. Капустянчик С.Ю. Особенности развития и формирования биомассы мискантуса в лесостепи Новосибирского Приобья // Достижения науки и техники АПК. 2017. Т. 31. N 12. С. 28–31.
13. Hronich J.E., Martin L., Plawsky J., Bungay H.R. Potential of *Eichhornia crassipes* for biomass refining // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2008. Vol. 35, no. 5. P. 393–402. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0333-x>.
14. Procentese A., Raganati F., Olivieri G., Russo M.E., Marzocchella A. Pre-treatment and enzymatic hydrolysis of lettuce residues as feedstock for bio-butanol production // Biomass and Bioenergy. 2017. Vol. 96. P. 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.11.015>.
15. Abdelhalim T.S., Kamal N.M., Hassan A.B. Nutritional potential of wild sorghum: Grain quality of Sudanese wild sorghum genotypes (*Sorghum bicolor* L. Moench) // Food Science and Nutrition. 2019. Vol. 7, no. 4. P. 1529–1539. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1002>.
16. Chopda R., Ferreira J.A., Taherzadeh M.J. Biorefining oat husks into high-quality lignin and enzymatically digestible cellulose with acid-catalyzed ethanol organosolv pretreatment // Processes. 2020. Vol. 8, no. 4. P. 435. <https://doi.org/10.3390/pr8040435>.
17. Gismatulina Yu.A. Intermediate flax straw-derived cellulose // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2022. Vol. 15, no. 3. P. 377–386. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0301>.
18. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pretreatments of non-woody cellulosic feedstocks for bacterial cellulose synthesis // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 10. P. 1645. <https://doi.org/10.3390/polym11101645>.
19. Gismatulina Y.A., Budaeva V.V., Kortusov A.N., Kashcheyeva E.I., Gladysheva E.K., Mironova G.F., et al. Evaluation of chemical composition of *Miscanthus × giganteus* raised in different climate regions in Russia // Plants. 2022. Vol. 11, no. 20. P. 2791. <https://doi.org/10.3390/plants11202791>.
20. Miller G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar // Analytical Chemistry. 1959. Vol. 31, no. 3. P. 426–428. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>.
21. de Souza Araújo D.F., da Silva A.M.R.B., de Andrade Lima L.L., da Silva Vasconcelos M.A., Andrade S.A.C., Sarubbo L.A. The concentration of minerals and physicochemical contaminants in conventional and organic vegetables // Food Control. 2014. Vol. 44. P. 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.04.005>.
22. Akinwande V.O., Mako A.A., Babayemii O.J. Biomass yield, chemical composition and the feed potential of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*, Mart. Solms-Laubach) in Nigeria // International Journal of Agri-Science. 2013. Vol. 3, no. 8. P. 659–666.
23. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Yu.A., Mironova G.F., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Skiba E.A., et al. Properties and hydrolysis behavior of celluloses of different origin // Polymers. 2022. Vol. 14. P. 3899. <https://doi.org/10.3390/polym14183899>.
24. Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Determination of surface accessibility of the cellulose substrate according to enzyme sorption // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 7. P. 1201. <https://doi.org/10.3390/polym11071201>.
25. Höller M., Lunze A., Wever C., Deutschle A.L., Stücker A., Frase N., et al. Meadow hay, *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry // Industrial Crops and Products. 2021. Vol. 167. P. 113548. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113548>.

26. Gu Y., Guo J., Nawaz A., ul Haq I., Zhou X., Xu Y. Comprehensive investigation of multiples factors in sulfuric acid pretreatment on the enzymatic hydrolysis of waste straw cellulose // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 340. P. 125740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125740>.

27. Ha D.T., Kanarsky A.V., Kanarskaya Z.A., Shcher-

bakov A.V., Shcherbakova E.N., Pranovich A.V. Impact of cultivation conditions on xylanase production and growth in *paenibacillus mucilaginosus* // *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020. Vol. 10, no. 3. P. 459–469. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-459-469>.

REFERENCES

1. Lu H., Yadav V., Bilal M., Iqbal H.M. Bioprospecting microbial hosts to valorize lignocellulose biomass – Environmental perspectives and value-added bioproducts. *Chemosphere*. 2022;288:132574. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132574>.

2. El-Gendi H., Taha T.H., Ray J.B., Saleh A.K. Recent advances in bacterial cellulose: a low-cost effective production media, optimization strategies and applications. *Cellulose*. 2022;29:7495-7533. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04697-1>.

3. Son J., Lee K.H., Lee T., Kim H.S., Shin W.H., Oh J.-M., et al. Enhanced production of bacterial cellulose from *Miscanthus* as sustainable feedstock through statistical optimization of culture conditions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022;19(2):866. <https://doi.org/10.3390/ijerph19020866>.

4. Evstaf'ev S.N., Fomina E.S., Tiguntceva N.P. Thermochemical liquefaction of wheat straw in sub- and supercritical tetralin. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(1):160-166. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-160-166>.

5. van der Cruysen K., Al Hassan M., van Erven G., Dolstra O., Trindade L.M. Breeding targets to improve biomass quality in miscanthus. *Molecules*. 2021;26(2):254. <https://doi.org/10.3390/molecules26020254>.

6. Baksi S., Saha D., Saha S., Sarkar U., Basu D., Kuniyal J.C. Pre-treatment of lignocellulosic biomass: review of various physico-chemical and biological methods influencing the extent of biomass depolymerization. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04838-4>.

7. Naeem M., Imran M., Latif S., Ashraf A., Hussain N., Boczkaj G., et al. Multifunctional catalyst-assisted sustainable reformation of lignocellulosic biomass into environmentally friendly biofuel and value-added chemicals. *Chemosphere*. 2023;330(6):138633. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138633>.

8. Bhatia S.K., Jagtap S.S., Bedekar A.A., Bhatia R.K., Patel A.K., Pant D., et al. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresource Technology*. 2020;300:122724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>.

9. Kozlov I.A., Garipov R.M. Catalysis and its impact in the processes of deep processing of plant biomass. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(1):188-191. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-188-191>.

10. Momzyakova K.S., Deberdeev T.R., Aleksandrov A.A., Pechenyi E.A., Nuriev N.K., Yamashev T.A., et al. Brightness control of herbal cellulose at the stage of its bleaching. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2021;24(2):49-55. (In Russian).

11. Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Lomovsky O.I., Ryabchikova E.I., Lomovsky O.I. The effect of thermomechanical pretreatment on the structure and properties of lignin-rich plant biomass. *Molecules*. 2020;25(4):995. <https://doi.org/10.3390/molecules25040995>.

12. Kapustyanchik S.Yu. Peculiarities of development and biomass formation of miscanthus in the forest – steppe of the Novosibirsk Ob region. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex*. 2017;31(12):28-31. (In Russian).

13. Hronich J.E., Martin L., Plawsky J., Bungay H.R. Potential of *Eichhornia crassipes* for biomass refining. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2008;35(5):393-402. (In Russian). <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0333-x>.

14. Procentese A., Raganati F., Olivieri G., Russo M.E., Marzocchella A. Pre-treatment and enzymatic hydrolysis of lettuce residues as feedstock for bio-butanol production. *Biomass and Bioenergy*. 2017;96:172-179. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.11.015>.

15. Abdelhalim T.S., Kamal N.M., Hassan A.B. Nutritional potential of wild sorghum: Grain quality of Sudanese wild sorghum genotypes (*Sorghum bicolor* L. Moench). *Food Science and Nutrition*. 2019;7(4):1529-1539. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1002>.

16. Chopda R., Ferreira J.A., Taherzadeh M.J. Biorefining oat husks into high-quality lignin and enzymatically digestible cellulose with acid-catalyzed ethanol organosolv pretreatment. *Processes*. 2020;8(4):435. <https://doi.org/10.3390/pr8040435>.

17. Gismatulina Yu.A. Intermediate flax straw-derived cellulose. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2022;15(3):377-386. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0301>.

18. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pretreatments of non-woody cellulosic feedstocks for bacterial cellulose synthesis. *Polymers*. 2019;11(10):1645. <https://doi.org/10.3390/polym11101645>.

19. Gismatulina Y.A., Budaeva V.V., Kortusov A.N., Kashcheyeva E.I., Gladysheva E.K., Mironova G.F., et al. Evaluation of chemical composition of *Miscanthus × giganteus* raised in different climate regions in Russia. *Plants*. 2022;11(20):2791. <https://doi.org/10.3390/plants11202791>.

20. Miller G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chem-*

istry. 1959;31(3):426-428. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>.

21. de Souza Araújo D.F., da Silva A.M.R.B., de Andrade Lima L.L., da Silva Vasconcelos M.A., Andrade S.A.C., Sarubbo L.A. The concentration of minerals and physicochemical contaminants in conventional and organic vegetables. *Food Control*. 2014;44:242-248. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.04.005>.

22. Akinwande V.O., Mako A.A., Babayemii O.J. Biomass yield, chemical composition and the feed potential of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*, Mart. Solms-Laubach) in Nigeria. *International Journal of Agri-Science*. 2013;3(8):659-666.

23. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Yu.A., Mironova G.F., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Skiba E.A., et al. Properties and hydrolysis behavior of celluloses of different origin. *Polymers*. 2022;14:3899. <https://doi.org/10.3390/polym14183899>.

24. Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Determination of surface accessibility of the cellulose substrate according to enzyme sorption.

Polymers. 2019;11(7):1201. <https://doi.org/10.3390/polym11071201>.

25. Höller M., Lunze A., Wever C., Deutschle A.L., Stücker A., Frase N., et al. Meadow hay, *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry. *Industrial Crops and Products*. 2021;167:113548. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113548>.

26. Gu Y., Guo J., Nawaz A., ul Haq I., Zhou X., Xu Y. Comprehensive investigation of multiples factors in sulfuric acid pretreatment on the enzymatic hydrolysis of waste straw cellulose. *Bioresource Technology*. 2021;340:125740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125740>.

27. Ha D.T., Kanarsky A.V., Kanarskaya Z.A., Shcherbakov A.V., Shcherbakova E.N., Pranovich A.V. Impact of cultivation conditions on xylanase production and growth in *paenibacillus mucilaginosus*. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):459-469. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-459-469>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гладышева Евгения Константиновна,
к.т.н., научный сотрудник лаборатории
био конверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
evg-gladysheva@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6567-9662>

Будаева Вера Владимировна,
к.х.н., доцент, заведующая лабораторией
био конверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
budaeva@ipcet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1628-0815>

Скиба Екатерина Анатольевна,
к.т.н., доцент, старший научный сотрудник
лаборатории био конверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
eas08988@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8897-347X>

Кашеева Екатерина Ивановна,
к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории
био конверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
massl@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-1593-7982>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Evgeniya K. Gladysheva,
Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Laboratory of Bioconversion,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
evg-gladysheva@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6567-9662>

Vera V. Budaeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associated Professor,
Head of the Laboratory of Bioconversion,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
budaeva@ipcet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1628-0815>

Ekaterina A. Skiba,
Cand. Sci. (Engineering), Associated Professor, Senior
Researcher,
Laboratory of Bioconversion,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
eas08988@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8897-347X>

Ekaterina I. Kashcheeva,
Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher,
Laboratory of Bioconversion,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
massl@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-1593-7982>

Золотухин Владимир Николаевич,
к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории
био конверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
ipcet@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9630-6332>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 18.04.2023.
Одобрена после рецензирования 27.05.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Vladimir N. Zolotuhin,
Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher,
Laboratory of Bioconversion,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
ipcet@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9630-6332>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 18.04.2023.
Approved after reviewing 27.05.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.

Уважаемые читатели!

Приглашаем Вас к активному творческому сотрудничеству по научным направлениям:

- Химические науки
- Физико-химическая биология
- Химическая технология

Журнал «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» включен в перечень рецензируемых научных изданий (Перечень ВАК) и следующие базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), ВИНИТИ РАН, система Российского индекса научного цитирования, представлен в электронной библиотеке «Cyberleninka», Directory of Open Access Journals (DOAJ) и описан в Ulrich's Periodicals Directory.

Публикациям журнала присваивается DOI (Digital object identifier).

Редколлегия

Dear readers!

We would like to invite you to creative cooperation in the fields:

- Chemical Sciences
- Physical-Chemical and General Biology
- Chemical Technology

The Journal «Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya» is included in the list of journals which are regarded as academic publications by the State Commission for Academic Degrees and Titles (VAK). The Journal also is indexing in Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), VINITI Database (Referativnyi Zhurnal), Russian Science Citation Index, included in the digital scientific library Cyberleninka, Directory of Open Access Journals (DOAJ) and is described in Ulrich's Periodicals Directory.

Publications are assigned a DOI (Digital object identifier).

Editorial Board

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия и биотехнология
Том 13 N 2 (45) 2023

12+

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
Applied chemistry and biotechnology
Volume 13 No. 2 (45) 2023

Редактор Л.М. Щепина
Перевод на английский язык: М.В. Стрелецкая, Н.Г. Попова,
Anastasia Stocis, Thomas Beavitt, Е.А. Привалова
Верстка В.В. Макаров

Дата выхода в свет 30.06.2023. Формат 60 x 90 / 8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 20.5.
тираж 500 экз. Зак. 60. Поз. плана 5н.

Отпечатано в типографии издательства
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Адрес типографии:
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 81/12А

Издание распространяется бесплатно
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83