

ISSN 2227-2925 (print)
ISSN 2500-1558 (online)

Том 10 N 1

2020



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

**Прикладная химия
и биотехнология**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия
и биотехнология

Том 10 N 1 2020



ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия и биотехнология
Том 10 N 1 2020

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:

Евстафьев С.Н. д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и пищевой технологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Заместитель главного редактора:

Пожидаев Ю.В. д.х.н., профессор кафедры химии и пищевой технологии 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 Корее), (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)

Метнер Франк-Юрген доктор наук, профессор, заведующий кафедрой пивоварения Берлинского технического университета (г. Берлин, Германия)

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)

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)

Цыренов В.Ж. д.б.н., профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ, заведующий кафедрой биотехнологии Восточно-Сибирского государственного университета технологии и управления (г. Улан-Удэ, Россия)

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 Иркутский национальный исследовательский технический университет

Подписной индекс в каталоге Агентства ЗАО ИД «Экономическая газета»

«Объединенный каталог. Пресса России. Газеты и журналы» - 41903 (ОК + ЭК)

Адрес Агентства ЗАО ИД «Экономическая газета»: (499) 152-09-89; izdatcat@ideg.ru

Адрес учредителя и издателя:

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

Адрес редакции:

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Д-215

E-mail: biochem@istu.edu

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
Applied chemistry and biotechnology
Volume 10 N 1 2020

EDITORIAL BOARD

Editor in Chief :

Sergei N. Evstaf'ev

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

Deputy Editor:

Yuriy N. Pozhidaev

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Irkutsk National Research Technical University, Professor of Chemistry and Food Technology 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)

Frank-Juergen Methner

Dr., Professor, Berlin Institute of Technology, Head of Brewing Science Department (Berlin, Germany)

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)

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

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

Boris A. Ulyanov

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)

Vladimir Zh. Tsyrenov

Dr. Sci. (Biology), Professor, Honored Worker of Science and Engineering of the Russian Federation, East Siberia State University of Technology and Management, Head of Biotechnology Department (Ulan-Ude, Russia)

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

Ph.D. (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 index in the Catalogue of the Russian Press "Pochta Rossii" is – 24682.

Address of the founder and publisher:

83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

Editorial address:

D-215, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation,

E-mail: biochem@istu.edu

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Мамонтова С.Г., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Канева Е.В. Особенности синтеза три- и тетрабората лития в субсолидусной области.....	6
Урумов А.С., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола.....	14
Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (<i>Equisetum Equisetaceae</i>).....	21
Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером.....	29

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Зиганшин Д.Д., Егоршина А.А., Лукьянцев М.А., Сироткин А.С. Глубинное культивирование микромицета <i>Trichoderma asperellum</i> ВКПМ F-1323 в опытно-промышленных условиях.....	39
Дегтярева И.А., Бабынин Э.В., Мотина Т.Ю., Султанов М.И. Полногеномное секвенирование штамма <i>Staphylococcus warneri</i> , изолированного из загрязненной нефтью почвы.....	48
Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю., Галка А.Г., Костров А.В. Влияние гелиевой холодной плазмы на каталитическую активность некоторых дегидрогеназ эритроцитов крови крыс.....	56
Везо О.С., Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю. Метод рефрактометрии в исследовании полиморфных превращений животных жиров и их купажей.....	63
Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. Восстановление видового состава биоценоза аэрируемых сооружений после длительного простоя.....	77
Баженова Б.А., Жамсаранова С.Д., Замбулаева Н.Д., Забалуева Ю.Ю., Герасимов А.В., Сынгеева Э.В. Пути повышения сохранности природных антиоксидантов в мясных изделиях.....	84
Сысоева М.А., Уразлина Л.Н., Хабибрахманова В.Р., Григорьева Т.В., Сысоева Е.В. Выделение штамма <i>Inonotus obliquus</i> и интенсификация роста культуры при твердофазном культивировании.....	95

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты мета-фенилендиамина.....	107
Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Алтынов А.А., Бальжанова А.Т., Белинская Н.С., Киргина М.В. Выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива с позиции его выхода и физико-химических свойств.....	114
Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Термолизная переработка отходов гидролизного производства.....	124
Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И. Адсорбционное извлечение никеля(II) из водных растворов техногенного характера.....	133
Макарова Н.В., Валиулина Д.Ф., Еремеева Н.Б. Сравнительные исследования методов извлечения биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами из косточек винограда (<i>Vitis vinifera</i> L.).....	140
Паничева Л.П., Сидоровская Е.А., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А., Громан А.А., Нуриева О.А., Щербаков Г.Ю., Кольцов И.Н. Определение эквивалентного алканового углеродного числа западносибирских нефтей как стадия оптимизации ПАВ-полимерных композиций для химического заводнения.....	149
Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т., До В.Т. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам.....	159

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Прозорова Г.Ф., Кузнецова Н.П., Коржова С.А. Химическая модификация функциональных сополимеров.....	169
--	-----

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Mamontova S.G., Dergin A.A., Nepomnyashchikh A.I., Kaneva E.V. Aspects of lithium tri- and tetraborate synthesis in the subsolidus region	6
Urumov A.V., Shaglaeva N.S., Podgorbunskaya T.A., Bayandin V.V. Vinylidene chloride- and styrene-based sulphonate-containing copolymers.....	14
Arefieva O.D., Pirogovskaya P.D., Zemnukhova L.A., Kovekhova A.V. Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (<i>Equisetum Equisetaceae</i>).....	21
Aslamova V.S., Shalunc L.V., Grabel'nykh V.A., Aslamov A.A. Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with a sulphur-containing polymer.....	29

PHYSICAL-CHEMICAL BIOLOGY

Ziganshin D.D., Egorshina A.A., Luk'yantsev M.A., Sirotkin A.S. Pilot submerged cultivation of <i>Trichoderma asperellum</i> RNCIM F-1323 micromycete.....	39
Degtyareva I.A., Babynin E.V., Motina T.Yu., Sultanov M.I. Full-genome sequencing of the <i>Staphylococcus warneri</i> strain isolated from oil-contaminated soil.....	48
Martusevich A.K., Soloveva A.G., Krasnova S.Yu., Galka A.G., Kostrov A.V. Effect of cold helium plasma on the catalytic activity of certain erythrocyte dehydrogenases of rat blood.....	56
Vezo O.S., Nechiporenko A.P., Plotnikova L.V., Nechiporenko U.Yu. Refractometry study of polymorphic transformations in animal fats and their blends.....	63
Kulkov V.N., Soloponov E.Yu. Restoring biocenotic species composition in aerated structures following prolonged downtime.....	77
Bazhenova B.A., Zhamsaranova S.D., Zambulaeva N.D., Zabalueva Y.Y., Gerasimov A.V., Syngeeva E.V. Methods for improving the preservation of natural antioxidants in meat products.....	84
Sysoeva M.A., Urazlina L.N., Khabibrakhmanova V.R., Grigoryeva T.V., Sysoeva E.V. Isolation of the <i>Inonotus obliquus</i> chaga mushroom strain and intensification of a culture growth during solid-phase cultivation.....	95

CHEMICAL TECHNOLOGY

Aliyev E.H., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Chyragov F.M. Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments.....	107
Belozertseva N.E., Bogdanov I.A., Altynov A.A., Balzhanova A.T., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. Selection of the most beneficial raw materials for the synthesis of biodiesel from a standpoint of its yield and physicochemical properties.....	114
Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V. Thermolysis waste processing in hydrolysis production.....	124
Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I. Adsorption extraction of nickel (II) from industrial aqueous solutions.....	133
Makarova N.V., Valiulina D.F., Ereemeeva N.B. Comparative studies of extraction methods of biologically-active substances with antioxidant properties from grape seed (<i>Vitis vinifera</i> L.).....	140
Panicheva L.P., Sidorovskaya E.A., Tret'yakov N.Yu., Volkova S.S., Turnaeva E.A., Groman A.A., Nurieva O.A., Shcherbakov G.Yu., Koltsov I.N. Determination of equivalent alkane carbon number for West Siberian oils as a stage of optimisation in surfactant-polymer compositions for chemical flooding.....	149
Yakovleva A.A., Nguyen Th.Tr., Do T.V. Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater	159

BRIEF COMMUNICATION

Prozorova G.F., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A. Chemical modification of functional copolymers.....	169
---	-----

Original article / Оригинальная статья

УДК 549.731:546.05

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-6-13>

Aspects of lithium tri- and tetraborate synthesis in the subsolidus region

© Svetlana G. Mamontova, Alexander A. Dergin, Alexander I. Nepomnyashchikh, Ekaterina V. Kaneva

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: The present work is focused at studying the transformation patterns for the crystalline structure of phases formed during the synthesis of polycrystalline lithium tri- and tetraborate. In the field of lithium triborate (LiB_3O_5) and tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system, LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ polycrystalline powders were synthesised. In terms of precursors, lithium carbonate (Li_2CO_3) and boric acid (H_3BO_3) were selected. Two synthesis methods were tested including precipitation from solution and solid-phase synthesis. As a result, the direct sintering of a mechanically-grinded stoichiometric precursor mixture is shown to be the optimal method for crystallising LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. The crystallisation patterns of lithium borates were studied in a temperature range of 500–850 °C with sampling carried out every 50 °C. Individual phase portraits were established presenting a set of process characteristics depending on the level of substance particle organisation and subsolidus crystallisation from the initial reagent mixture of lithium tri- and tetraborate at the phase, local and structural levels. In a lithium triborate stoichiometric mixture, the maximum conversion of crystalline phases is observed in the region of 500–600 °C, while, for lithium tetraborate, the temperature maximum is in the range of 600–700 °C. The sequence of phase transformations remains almost unchanged and occurs according to the following scheme: starting reagents > intermediate metastable phases > final borates. The local level of phase portraits characterises the interaction of coordination polyhedra forming the crystal lattice of the studied phases. Solid-phase synthesis of crystalline LiB_3O_5 from the Li_2CO_3 and H_3BO_3 takes place as a result of $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ transition with the $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$ scheme realised in obtaining $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. At the crystal structure level, such transitions correspond to transformations of the monoclinic lattice of the Li_2CO_3 and H_3BO_3 primary phases into the LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ rhombic and tetragonal structure, respectively. In this case, an intermediate step of this transformation consists in formation of the LiBO_2 trigonal chain metaborate and metastable $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$.

Keywords: borate synthesis, lithium triborate, lithium tetraborate, $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system, solid-phase synthesis, phase portrait of crystallization

Acknowledgments: The data presented were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use "Isotope Geochemical Research", SB RAS. The study was carried out as a part of the State assignment IX.25.3.2 "Crystal and amorphous functional materials with predictable properties" (0350-2019-0002).

Information about the article: Received August 31 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Mamontova SG, Dergin AA, Nepomnyashchikh AI, Kaneva EV Aspects of lithium tri- and tetraborate synthesis in the subsolidus region. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):6–13. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-6-13>

Особенности синтеза три- и тетрабората лития в субсолидусной области

С.Г. Мамонтова, А.А. Дергин, А.И. Непомнящих, Е.В. Канева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Целью работы являлось исследование закономерностей преобразования кристаллической структуры фаз, образующихся в процессе синтеза поликристаллических три- и тетрабората лития. В области существования трибората лития (LiB_3O_5) и тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) системы

$\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ синтезированы поликристаллические порошки LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. В качестве исходных реагентов выбраны карбонат лития (Li_2CO_3) и борная кислота (H_3BO_3). Опробованы два способа синтеза: осаждение из раствора и твердофазный синтез. Показано, что оптимальным вариантом кристаллизации LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ является непосредственное спекание механически измельченной стехиометрической смеси исходных веществ. Специфика кристаллизации боратов лития исследовалась в температурном интервале от 500 до 850 °С. Пробоотбор проводился через каждые 50 °С. Установлены частные фазовые портреты, то есть совокупность характеристик процесса в зависимости от уровня организации частиц вещества, субсолидусной кристаллизации из исходной смеси реагентов три- и тетрабората лития на фазовом, локальном и структурном уровнях. На фазовом уровне в смеси со стехиометрией трибората лития максимум преобразования кристаллических фаз наблюдается в области 500–600 °С, для тетрабората лития температурный максимум находится в диапазоне 600–700 °С. Последовательность фазовых преобразований при этом остается практически неизменной и происходит по схеме: исходные вещества – промежуточные метастабильные фазы – конечные бораты. Локальный уровень фазовых портретов характеризует взаимодействие координационных полиэдров, образующих кристаллическую решетку исследованных фаз: твердофазный синтез кристаллического LiB_3O_5 из исходных Li_2CO_3 и H_3BO_3 происходит за счет перехода $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$, а при получении $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ реализуется схема $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$. На уровне кристаллической структуры таким переходам соответствуют преобразования моноклинной решетки первичных фаз Li_2CO_3 и H_3BO_3 в ромбическую и тетрагональную структуру LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ соответственно. Промежуточной ступенью такого преобразования являются тригональный цепочечный метаборат LiBO_2 и метастабильный $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$.

Ключевые слова: синтез боратов, триборат лития, тетраборат лития, система $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, твердофазный синтез, фазовый портрет кристаллизации

Благодарности: Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту IX.25.3.2. «Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами» (0350-2019-0002).

Информация о статье: Дата поступления август 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Мамонтова С.Г., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Канева Е.В. Особенности синтеза три- и тетрабората лития в субсолидусной области. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 6–13. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-6-13>

INTRODUCTION

The $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system plays an important role in glass manufacturing technology. The compounds formed in this system are characterised by a number of unique properties [1, 2]. In particular, lithium triborate (LiB_3O_5) is a highly in-demand material used to create effective nonlinear media for converting laser radiation. Lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) presents a promising material for nonlinear detectors [3, 4]. It should be noted that the vast majority of experimental studies of this system were initially devoted to the production of single crystals [5]. However, the emphasis later shifted to the study of lithium-borate glasses. Recent publications confirm that lithium borate-based glasses doped with rare-earth elements – including praseodymium [6], samarium [7, 8], dysprosium [9], europium [10], as well as their combinations [11] – are among the most advanced thermoluminescent and scintillation materials. In connection with the manifestation of these properties, the topology and structure of lithium borates are of particular interest [12].

On the one hand, an important advantage of

glassy matrices consists in the relative simplicity of the technology for their derivation. On the other hand, the synthesis of these materials is hampered due to the complex nature of the phase transformations accompanying their crystallisation. Taking all the above into consideration, a need arises for the construction of an accurate phase diagram of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system and ternary systems constituting it. Such studies, which were begun in the 1950s [13, 14], are still ongoing [15–17]. However, a full thermodynamic description of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system is yet to be completed, including in the crystallisation region for the otherwise well-described compounds lithium triborate and lithium tetraborate.

As is known, the basic stage of thermodynamic research involves a consideration of the nature of phase formation during the interaction of system components. A mixture of lithium carbonate and boric acid is acknowledged to be the highest-yielding precursor for the synthesis of lithium borates in the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system [18]. Therefore, the present work was mainly focused on the synthesis of the most monophasic material of a given stoi-

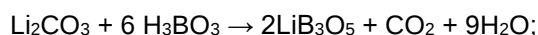
chiometry for obtaining glass with the required properties.

EXPERIMENTAL PART

Li_2CO_3 and H_3BO_3 of extra pure grade were used following complete desiccation at 100 °C. Phase interactions were studied in the temperature range of 300–850 °C.

Two methods for preparing the initial mixture for the synthesis of lithium borates were tested: precipitation of components from solution and solid-phase sintering of the mechanically agitated dry reagents. The criteria for determining these methods included their rapidity and the absence of impurities in the system.

For the *precipitation* of target compounds from the liquid phase, a saturated solution of boric acid in distilled water was prepared. Then it was heated to 60 °C and a calculated stoichiometric amount of lithium carbonate was added according to the reactions:



The completion of the reaction was monitored by the cessation of gas emission. The solution was evaporated followed by the drying of precipitate at 100 °C and a sampling for analysis. For subsequent solid-phase sintering, the dried precipitate was powdered in a porcelain mortar and transferred to alundum crucibles.

The preparation of the mixture for *solid-phase synthesis* and sintering included:

- grinding of the starting reagents;
- taking sample weights corresponding to stoichiometry of the target phases;
- mixing to obtain visual uniformity.

The resulting batch was also placed in crucibles.

The solid-phase synthesis of the target phases was carried out in air according to the technique for obtaining lithium triborate presented in [18]. In order to remove water, the mixture was heated from room temperature to 300 °C at a rate of 4 °C/min and left for 1 h. Then, after removing the crucibles from the furnace, the mixtures were re-mixed and heated at the same rate in the range of 400–850 °C (for LiB_3O_5 , the maximum temperature was 800 °C). For every 50 °C step, curing and sampling from each crucible was carried out for an hour followed by further heating.

X-ray diffraction analysis of the samples was carried out using a Bruker D8 Advance diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ -radiation, scintillation detector, Goebel mirror, $\Delta 2\theta = 0.02$ step mode). Data processing was performed using the DIFFRAC^{plus} software package. XRD reflections were identified using the PDF-2 powder diffractometry database (ICDD, 2007) and EVA software (Bruker, 2007).

RESULTS AND DISCUSSION

The main objective of this study consisted in obtaining monophasic lithium tri- and tetraborate for subsequent manufacture of glass products.

In the field of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, the studies of several authors were combined for the Li_2O – B_2O_3 phase diagram (Fig. 1). The basis formed by the well-known study [14] was supplemented by data presented in [15–17] and reduced to a single expression of component concentrations in weight percent. The melting points of lithium borates were taken into account according to the results given in [16] and interpreted by the authors on the basis of the Raman spectra. According to these data, LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ melts at 857 and 927 °C, respectively. Therefore, the coefficient of solid-phase synthesis ($K = T_{\text{synth}} / T_{\text{melt}}$) in present experiments was: $K(\text{LiB}_3\text{O}_5) = 0.93$, $K(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.92$.

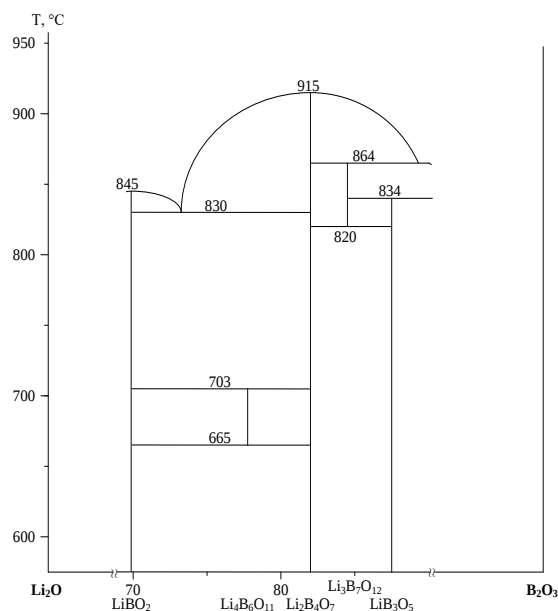


Fig. 1. State diagram of the system Li_2O – B_2O_3 in the region of existence of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (according to [13–17])

Рис. 1. Диаграмма состояния системы Li_2O – B_2O_3 в области существования LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (по данным [13–17])

X-ray diffraction analysis demonstrated the sequence and nature of phase transformations to be almost identical during phase crystallisation from stoichiometric mixtures of both lithium tri- and tetraborate. In addition, no differences in the phase formation pattern were detected during solid-phase synthesis using both mechanical agitation and chemical precipitation sample preparation methods. Nevertheless, the crystallisation of each compound under consideration is characterised by its own specifics. Let us consider these in more detail.

As a result of the chemical interaction of lithium carbonate with boric acid in an aqueous solu-

tion, mixtures of lithium borates with different component ratios were formed. According to the X-ray diffraction data, crystalline lithium tri- and tetraborate were present in the evaporated precipitate. However, further extraction and purification of the target compounds from the solution was a rather laborious process. In order to purify the phases by means their further crystallisation, the obtained precipitates were subjected to further solid-phase sintering.

A characteristic difference in the formation of lithium triborate compared with the tetraborate consists in the lower temperature region of the phase transformations resulting in target phase. The diffraction patterns of the stages in the solid-state synthesis illustrate the temperature ranges of the main phase transformations in the system. Thus, the maximum conversion of crystalline phases was recorded in the ranges of 500–600 and 600–700 °C in a lithium triborate (Fig. 2) and tetraborate (Fig. 3) mixtures, respectively. In both cases, a significant increase is observed in the amount of the target phase against the background of a sharp decrease in the proportion of the amorphous phase and intermediate compounds. It is noteworthy that $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, presented in a small quantity even in the final product of synthesis, comprised an essential component for the synthesis of lithium triborate.

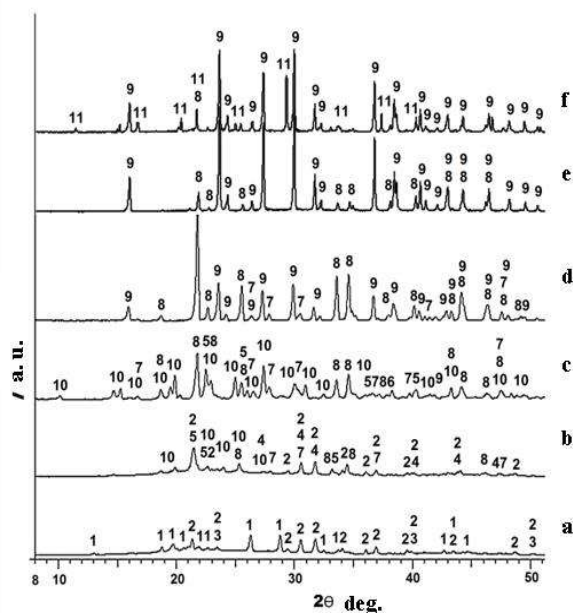


Fig. 2. Diffraction patterns of the main stages of lithium triborate solid-phase synthesis at the temperature, °C: 300 (a), 500 (b), 600 (c), 700 (d), 750 (e), 800 (f); 1 – $\text{Li}(\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7$; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – H_3BO_3 ; 4 – $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{LiB}(\text{OH})_4$; 6 – B_2O_3 ; 7 – LiBO_2 ; 8 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 9 – LiB_3O_5 ; 10 – $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; 11 – $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$

Рис. 2. Дифрактограммы основных этапов твердофазного синтеза трибората лития при температуре, °C: 300 (а), 500 (б), 600 (в), 700 (г), 750 (д), 800 (е); 1 – $\text{Li}(\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7$; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – H_3BO_3 ; 4 – $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{LiB}(\text{OH})_4$; 6 – B_2O_3 ; 7 – LiBO_2 ; 8 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 9 – LiB_3O_5 ; 10 – $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; 11 – $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$

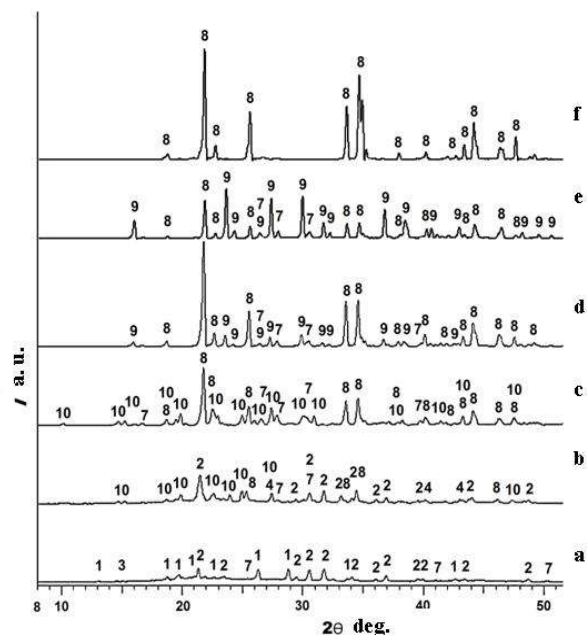


Fig. 3. Diffraction patterns of the main stages of lithium tetraborate solid-phase synthesis at the temperature, °C: 300 (a), 500 (b), 600 (c), 700 (d), 750 (e), 800 (f); 1 – $\text{Li}(\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7$; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – H_3BO_3 ; 4 – $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{LiB}(\text{OH})_4$; 6 – B_2O_3 ; 7 – LiBO_2 ; 8 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 9 – LiB_3O_5 ; 10 – $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; 11 – $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$

Рис. 3. Дифрактограммы основных этапов твердофазного синтеза тетрабората лития при температуре, °C: 300 (а), 500 (б), 600 (в), 700 (г), 750 (д), 800 (е); 1 – $\text{Li}(\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7$; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – H_3BO_3 ; 4 – $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{LiB}(\text{OH})_4$; 6 – B_2O_3 ; 7 – LiBO_2 ; 8 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 9 – LiB_3O_5 ; 10 – $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; 11 – $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$

Using the terminology for ranking the organisation levels of the particles making up the substance [19] of the studied part of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system, the local phase portrait of the crystal structure transformation is as follows. The monoclinic lattice of the primary phases, represented by the remains of hydrated $\text{Li}(\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7$ and the initial Li_2CO_3 , is converted into the rhombic and tetragonal lithium tri- and tetraborate structures, respectively. The intermediate stage of this transformation appears as both the $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, detected in a minimal amount only at a temperature of 650 °C in the form of a monoclinic and rhombic variation, and the trigonal chain metaborate LiBO_2 accompanying the crystallisation in terms of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in the high-temperature range of 700–750 °C.

Taking into account the detailed description of the lithium borate structures provided in [20] and assuming the crystallographic polyhedron to be the unit of transformation at the structural level, the local phase portrait of the subsolidus crystallisation of lithium triborate and tetraborate was established to consist in the $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ and $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$

transitions, respectively. On this basis, the presence of lithium metaborate can be assumed to be an intermediate step facilitating the transition from the monoclinic island structure of the starting materials (lithium carbonate and boric acid) to the more complex lithium tri- and tetraborate structures, respectively.

CONCLUSIONS

1. The mechanical grinding of Li_2CO_3 and H_3BO_3 precursor stoichiometric mixtures followed by sintering was experimentally established to represent an efficient method for the synthesis of lithium tri- and tetraborate. The precipitation of batch components from solution provided no significant improvement in the results of the experiment.

2. The synthesis of crystalline lithium borates in the subsolidus region is characterised by a set of individual phase portraits. At the

phase level, a higher temperature region of the maximum in phase transformation is observed for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ compared to LiB_3O_5 (600–700 °C and 500–600 °C, respectively) with a practically unchanged sequence of phase transformations according to the scheme: starting materials → intermediate metastable phases → final borates. At the local level, the interaction of coordination polyhedra of the starting Li_2CO_3 with H_3BO_3 is followed by the formation of either LiB_3O_5 or $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ due to the $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ and $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$ transitions, respectively. At the structural level, the occurring transformations are characterised by the transition of the monoclinic lattice of the Li_2CO_3 and H_3BO_3 primary phases into the LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ rhombic and tetragonal structures, respectively. In this case, the stage of lithium metaborate formation appears to be a prior condition for the crystallisation of more complex structures.

REFERENCES

1. Anjaiah J, Laxmikanth C, Veeraiah N, Kristaiah P. Luminescence properties of Pr^{3+} doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Luminescence*. 2015; 161:147–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.007>
2. Pawar PP, Munishwar SR, Gedam RS. Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties. *Solid State Sciences*. 2017;64:41–50. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009>
3. Laorodphan N, Kidkhunthod P, Khajonrit J, Montreeuppathum A, Chanlek N, Pinitsoontorn S, et al. Effect of B_2O_3 content on structure-function of vanadium-lithium-borate glasses probed by synchrotron-based XAS and vibrating sample magnetometry technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018; 497:56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.045>
4. Saidu A, Wagiran H, Saeed MA, Obayes HK, Bala A, Usman F. Thermoluminescence response of rare earth activated zinc lithium borate glass. *Radiation Physics and Chemistry*. 2018;144:413–418. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.004>
5. Neumair SC, Vanicek S, Wurst K, Hupertz H, Kaendl R, Többsens DM. High-pressure synthesis and crystal structure of the lithium borate $\text{HP-LiB}_3\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011; Vol. 184(9):2490–2497. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.011>
6. Sanyal B, Goswami M, Shobha S, Prakasan V, Chawla SP, Krishnan M, et al. Synthesis and characterization of Dy^{3+} doped lithium borate glass for thermoluminescence dosimetry. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017;475:184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.016>
7. Ramteke DD, Ganvira VY, Munishwar SR, Gedam RS. Concentration Effect of Sm^{3+} Ions on Structural and Luminescence Properties of Lithium Borate Glasses. *Physics Procedia*. 2015;76:25–30.
8. Kindrat II, Padlyak BV, Drzewiecki A. Luminescence properties of the Sm-doped borate glasses. *Journal of Luminescence*. 2015;166:264–275. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.051>
9. Mhareb MHA, Hashim S, Ghoshal SK, Alajerami YSM, Bqoor MJ, Hamdan AI, et al. Effect of Dy_2O_3 impurities on the physical, optical and thermoluminescence properties of lithium borate glass. *Journal of Luminescence*. 2016;177:366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.002>
10. Danilyuk PS, Volovich PN, Rizak VM, Puga PP, Gomoni AI, Krasilnits VN. X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in a glassy lithium tetraborate matrix. *Optics and Spectroscopy*. 2015;118(6):924–929. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15060089>
11. Rimbach AC, Steudel F, Ahrens B, Schweitzer S. Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Dy^{3+} doped lithium borate and lithium aluminoborate glass: Glass properties and photoluminescence quantum efficiency. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;499:380–386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.029>
12. Bødker MS, Mauro JC, Youngman RE, Smedskjaer MM. Statistical mechanical modeling of borate glass structure and topology: prediction of superstructural units and glass transition temperature. *Journal of physical chemistry b: biophysical chemistry, biomaterials, liquids, and soft matter*. 2019;123(5):1206–1213. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11926>
13. Rollet AP, Bouaziz R. The binary system: lithium oxide-boric anhydride. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*. 1955;240(25):2417–2419.
14. Sastry BSR, Hummel FA. Studies in Lithium Oxide Systems: I, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1958;41(1):7–17. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13496.x>
15. Meshalkin AB. Investigation of phase equi-

libria and assessment of thermodynamic properties of melts in binary borate systems. *Teplofizika i aeromekhanika* = Thermophysics and Aeromechanics. 2005;12(4):669–684. (In Russian)

16. Voron'ko YuK, Sobol' AA, Shukshin VE. Investigation of phase transformations in LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ during heating and melting by Raman spectroscopy. *Neorganicheskie materialy* = Inorganic Materials. 2013;49(9):991–997. (In Russian) <https://doi.org/10.7868/S0002337X13090200>

17. Bazarova ZhG, Nepomnyashchikh AI, Kozlov AA, Bogdan-Kurilo VD, Bazarov BG, Subanakov AK, et al. Phase Equilibria in the System Li_2O – MgO – B_2O_3 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007;52(12):1971–1973. <https://doi.org/10.1134/S003602360712025X>

18. Depci T, Özbayoğlu G, Yilmaz A. The effect of different starting materials on the synthesis of lithium triborate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2007;41:101–105.

19. Mikhailov MA, Mamontova SG, Zelentsov SZ, Demina TV, Belozerova OYu, Bogdanova LA. On the Coexistence of Chemically Similar Stable and Metastable Phases in the BeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 System. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018;12(4):756–760. <https://doi.org/10.1134/S1027451018040328>

20. Gorelik VS, Vdovin AV, Moiseenko VN. Raman and hyper-rayleigh scattering in lithium tetraborate crystals. *Journal of Russian Laser Research*. 2003;24(6):553–605. <https://doi.org/10.1023/B:JORR.0000004168.99752.0e>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Anjaiah J., Laxmikanth C., Veeraiah N., Kristaiah P. Luminescence properties of Pr^{3+} doped Li_2O – MO – B_2O_3 glasses // *Journal of Luminescence*. 2015. Vol. 161. P. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.007>

2. Pawar P.P., Munishwar S.R., Gedam R.S. Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties // *Solid State Sciences*. 2017. Vol. 64. P. 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009>

3. Laorodphan N., Kidkhunthod P., Khajonrit J., Montreeuppathum A., Chanlek N., Pinitsoontorn S., et al. Effect of B_2O_3 content on structure-function of vanadium-lithium-borate glasses probed by synchrotron-based XAS and vibrating sample magnetometry technique // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 497. P. 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.045>

4. Saidu A., Wagiran H., Saeed MA., Obayes H.K., Bala A., Usman F. Thermoluminescence response of rare earth activated zinc lithium borate glass // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 144. P. 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.004>

5. Neumair S.C., Vanicek S., Wurst K., Hupertz H., Kaendl R., Többs D.M. High-pressure synthesis and crystal structure of the lithium borate $\text{HP-LiB}_3\text{O}_5$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. Vol. 184. Issue 9. P. 2490–2497. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.011>

6. Sanyal B., Goswami M., Shobha S., Prakash V., Chawla S.P., Krishnan M., et al. Synthesis and characterization of Dy^{3+} doped lithium borate glass for thermoluminescence dosimetry // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 475. P. 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.016>

7. Ramteke D.D., Ganvira V.Y., Munishwar S.R., Gedam R.S. Concentration Effect of Sm^{3+} Ions on Structural and Luminescence Properties of Lithium Borate Glasses // *Physics Procedia*. 2015. Vol. 76. P. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.10.005>

8. Kindrat I.I., Padlyak B.V., Drzewiecki A. Lu-

minescence properties of the Sm-doped borate glasses // *Journal of Luminescence*. 2015. Vol. 166. P. 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.051>

9. Mhareb M.H.A., Hashim S., Ghoshal S.K., Alajerami Y.S.M., Bqoor M.J., Hamdan A.I., et al. Effect of Dy_2O_3 impurities on the physical, optical and thermoluminescence properties of lithium borate glass // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 177. P. 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.002>

10. Danilyuk P.S., Volovich P.N., Rizak V.M., Puga P.P., Gomoni A.I., Krasilnits V.N. X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in a glassy lithium tetraborate matrix // *Optics and Spectroscopy*. 2015. Vol. 118. Issue 6. P. 924–929. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15060089>

11. Rimbach A.C., Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Dy^{3+} doped lithium borate and lithium aluminoborate glass: Glass properties and photoluminescence quantum efficiency // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 499. P. 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.029>

12. Bødker M.S., Mauro J.C., Youngman R.E., Smedskjaer M.M. Statistical mechanical modeling of borate glass structure and topology: prediction of superstructural units and glass transition temperature // *Journal of physical chemistry b: biophysical chemistry, biomaterials, liquids, and soft matter*. 2019. Vol. 123. Issue 5. P. 1206–1213. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11926>

13. Rollet A.P., Bouaziz R. The binary system: lithium oxide-boric anhydride // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1955. Vol. 240. Issue 25. P. 2417–2419.

14. Sastry B.S.R., Hummel F.A. Studies in Lithium Oxide Systems: I, Li_2O – B_2O_3 // *Journal of the American Ceramic Society*. 1958. Vol. 41. Issue 1. P. 7–17. <https://doi.org/10.1111/j.11512916.1958.tb13496.x>

15. Мешалкин А.Б. Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных боратных системах // *Теп-*

лофизика и аэромеханика. 2005. Т 12. N 4. С. 669–684.

16. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукшин В.Е. Исследование фазовых превращений в LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при нагревании и плавлении методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. N 9. С. 991–997. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13090200>

17. Bazarova Zh.G., Nepomnyashchikh A.I., Kozlov A.A., Bogdan-Kurilo V.D., Bazarov B.G., Subanakov A.K., et al. Phase Equilibria in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 52. Issue 12. P. 1971–1973. <https://doi.org/10.1134/S003602360712025X>

18. Depci T., Özbayoğlu G., Yilmaz A. The ef-

fect of different starting materials on the synthesis of lithium triborate // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2007. Vol. 41. P. 101–105.

19. Mikhailov M.A., Mamontova S.G., Zelentsov S.Z., Demina T.V., Belozeroва O.Yu., Bogdanova L.A. On the Coexistence of Chemically Similar Stable and Metastable Phases in the $\text{BeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. Vol. 12. Issue 4. P. 756–760. <https://doi.org/10.1134/S1027451018040328>

20. Gorelik V.S., Vdovin A.V., Moiseenko V.N. Raman and hyper-rayleigh scattering in lithium tetraborate crystals // Journal of Russian Laser Research. 2003. Vol. 24. Number 6. P. 553–605. <https://doi.org/10.1023/B:JORR.0000004168.99752.0e>

Contribution

Svetlana G. Mamontova, Alexander A. Dergin, Alexander I. Nepomnyashchikh, Ekaterina V. Kaneva carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Svetlana G. Mamontova, Alexander A. Dergin, Alexander I. Nepomnyashchikh, Ekaterina V. Kaneva have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Svetlana G. Mamontova,
Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Researcher,
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry
SB RAS,
1a Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
✉ e-mail: svelta@igc.irk.ru

Alexander A. Dergin,
Postgraduate Student,
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry
SB RAS,
1a Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: dergin@igc.irk.ru

Alexander I. Nepomnyashchikh,
Dr. Sci. (Physics and Mathematics),
Chief Researcher
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry
SB RAS,
1a Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: ainep@igc.irk.ru

Критерии авторства

Мамонтова С.Г., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Канева Е.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Мамонтова С.Г., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Канева Е.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Мамонтова Светлана Григорьевна,
к.г.-м.н., научный сотрудник,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН,
664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
Российская Федерация,
✉ e-mail: svelta@igc.irk.ru

Дергин Александр Александрович,
аспирант,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН,
664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
Российская Федерация,
e-mail: dergin@igc.irk.ru

Непомнящих Александр Иосифович,
д.ф.-м.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
Российская Федерация,
e-mail: ainep@igc.irk.ru

Ekaterina V. Kaneva,
Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Senior Researcher,
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry
SB RAS,
1a Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: kaneva@igc.irk.ru

Канева Екатерина Владимировна,
к.г.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
Российская Федерация,
e-mail: kaneva@igc.irk.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 547.542.21:678.8

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола

© А.С. Урумов, Н.С. Шаглаева, Т.А. Подгорбунская, В.В. Баяндин

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

Резюме: Поливинилхлорид и поливинилиденхлорид не имеют коммерческого применения в чистом виде из-за высокой температуры размягчения (185–200 °С) и отсутствия подходящего растворителя для получения покрытия (пленки) из растворов. Поэтому винилхлорид и винилиденхлорид используются в основном для получения сополимеров, которые имеют более низкую температуру текучести и лучшую растворимость, чем гомополимеры. Полимерные материалы на основе сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида находят самое широкое применение, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению их производства. В последнее время интенсивно развиваются исследования по прививке мономера на полимерную основу сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида путем образования на ней свободных радикалов в результате реакции переноса атома хлора на иницирующий агент с последующим сульфированием. Мембраны, полученные из растворов привитых сополимеров, имеют высокие значения протонной проводимости, поэтому их использование в топливных элементах является перспективным. Для создания таких мембран необходимо проведение исследований по синтезу сополимеров винилиденхлорида и замещению атомов хлора в этих сополимерах на сульфокислотные группы. В рамках данной работы радикальной сополимеризацией получены сополимеры винилиденхлорида со стиролом и исследовано замещение атомов хлора в синтезированном сополимере на сульфокислотные группы. Состав и строение сополимеров охарактеризованы с помощью данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Значения констант сополимеризации свидетельствуют о большей реакционной способности стирола по сравнению с винилиденхлоридом. Установлено, что реакция взаимодействия сополимера винилиденхлорида и стирола с сульфидом натрия сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев. Образующиеся в результате элимирования двойные связи в макромолекуле приводят к пространственным структурам модифицированного сополимера.

Ключевые слова: винилиденхлорид, стирол, радикальная сополимеризация, константы сополимеризации, дегидрохлорирование, сульфирование

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00342).

Информация о статье: Дата поступления 25 марта 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Урумов А.С., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10, N 1. С. 14–20. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

Vinylidene chloride- and styrene-based sulphonate-containing copolymers

Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya,
Victor V. Bayandin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: Bare polyvinyl chloride (PVC) and polyvinylidene chloride are not commercially used due to their high softening point (185–200 °C) and the absence of a suitable solvent for obtaining coatings (films) from their solu-

tions. Therefore, vinyl chloride and vinylidene chloride are mainly applied in the production of copolymers having a lower pour point and better solubility as compared to homopolymers. Polymer materials based on copolymers of vinyl chloride and vinylidene chloride are widely used in a number of industrial applications. Recent research has been focused on monomer grafting onto a vinyl chloride and vinylidene chloride copolymer base by the formation of free radicals as a result of the transfer reaction of a chlorine atom to an initiating agent followed by sulphonation. Membranes obtained from solutions of grafted copolymers possess high proton conductivity values resulting in their perspective application for fuel cell manufacture. In order to obtain such membranes, it is necessary to carry out studies on the synthesis of vinylidene chloride copolymers and the substitution of chlorine atoms with sulphonic acid groups in these copolymers. In the framework of this work, vinylidene chloride and styrene copolymers were obtained by radical copolymerisation. The substitution of chlorine atoms by sulphonic acid groups in the synthesised copolymer was studied. The composition and structure of the copolymers were characterised using elemental analysis and IR spectroscopy data. The copolymerisation values indicate a greater reactivity of styrene in comparison with vinylidene chloride. The interaction of a vinylidene chloride copolymer and styrene with sodium sulphide is accompanied by dehydrochlorination of vinylidene chloride units. The spatial modified copolymer structures are generated by double bonds formed as a result of elimination in a macromolecule.

Keywords: vinylidene chloride, styrene, radical copolymerisation, copolymerisation constants, dehydrochlorination, sulphonation

Acknowledgement: This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-08-00342/19).

Information about the article: Received March 25, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Urumov AV, Shaglaeva NS, Podgorbunskaya TA, Bayandin VV. Vinylidene chloride- and styrene-based sulphonate-containing copolymers. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):14–20. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденхлорид не находит широкого распространения из-за высокой температуры размягчения и близости ее к температуре разложения, что затрудняет его переработку в изделия.¹ Нерастворимость поливинилиденхлорида в органических растворителях также ограничивает области его применения. Сополимеризация винилиденхлорида с мономерами различной структуры позволяет устранить эти недостатки [1–10]. Сопolíмеры винилиденхлорида обладают такими ценными свойствами, как газонепроницаемость, огне-, тепло-, бензо-, маслостойкость и др.¹ Они используются для формирования химически стойких высокопрочных волокон, производства искусственной кожи, упаковки пищевых продуктов, пропитки бумаги и картона. В последние годы возрос интерес к привитым сополимерам на основе винилиденхлорида и винилхлорида или других мономеров, что обусловлено возможностью их применения в качестве протонообменных мембран для топливных элементов [11–18]. Разработан метод прививки винилиденхлорида на поверхности или в объеме перфторированной мембраны (МФ-4СК) с последующим дегидро-

хлорированием привитого полимера. В результате этого формируются углеродные частицы в форме карбиноподобной фазы с сопряженными связями [17]. Полученные модифицированные мембраны обладают смешанной ион-электронной проводимостью. Введение углеродной фазы создает в материале мембраны дополнительно к существующей новую систему каналов, в которых коэффициенты самодиффузии близки к соответствующим характеристикам растворов КОН. В работе [18] получены протонообменные мембраны на основе прививки 4-сульфостирола к поливинилхлориду путем образования на поверхности полимера свободных радикалов в результате реакции переноса атома хлора на иницирующий агент с последующим сульфированием. Протонная проводимость данных мембран при комнатной температуре достигает 0,093 См·см⁻¹. Сопolíмеры винилиденхлорида, содержащие два активных атома хлора у одного и того же углерода, отличаются легкостью вступления в реакции замещения и поэтому являются перспективными объектами для получения привитых сополимеров.

¹ Wessling RA, Gibbs DS, Obi BE, Beyer DE, Delassus PT, Howell BA. Vinylidene Chloride Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley and Sons, 2002, vol. 4, p. 458–510. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst391>

До настоящего момента реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в сополимерах на основе винилиденхлорида на функциональные группы не изучены. Эти обстоятельства определяют актуальность данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилиденхлорид – коммерческий продукт фирмы «Aldrich», использовали без дополнительной очистки. Стирол – промышленный мономер, очищали многократной перегонкой. Очистку динитрила азобисизомасляной кислоты проводили перекристаллизацией из этанола. В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид и гексан, которые очищали перегонкой.

Вязкость растворов полимеров определяли методом разбавления в капиллярном вискозиметре Убеллоде при 25 °С.

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы «Thermo Finnigan».

ИК-спектры сополимеров получены на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr и в вазелиновом масле, а также на спектрометре IFS-25 (Bruker, Германия).

Сополимеризацию винилиденхлорида и стирола проводили в условиях свободнорадикального инициирования под действием динитрила азобисизомасляной кислоты при температуре 60 °С. Заполнение ампул осуществляли гравиметрическим способом. Дозирование винилиденхлорида проводили следующим образом: в ампулы загружали динитрил азобисизомасляной кислоты (инициатор) и стирол, затем ампулы охлаждали и приливали рассчитанное количество винилиденхлорида. Далее ампулы замораживали в жидком азоте, продували аргоном и отпаивали. Время сополимеризации – 6 ч. Охлажденные ампулы вскрывали. Полученные сополимеры растворяли в диметилсульфоксиде и осаждали гексаном. После многократного переосаждения сополимеры отфильтровывали и высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола, содержащего 39,33 мол. % звеньев винилиденхлорида, сульфитом натрия осуществляли в четырехгорлой колбе, снаб-

женной мешалкой, холодильником, капилляром для аргона и термометром. К 2 г сополимера, растворенного в 44 мл диметилсульфоксида, постепенно добавляли 2,5 г сухой соли сульфита натрия. Реакцию проводили при температуре 80 °С. Реакционную смесь выдерживали 6 ч в токе аргона при перемешивании. Выпавший осадок сульфированного сополимера отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме при 40 °С до постоянной массы. Выход продукта реакции составил 82 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радикальной сополимеризацией винилиденхлорида со стиролом получены порошкообразные продукты, содержащие звенья сомономеров (полоса поглощения связи C–Cl при 680 см⁻¹, полоса монозамещенного бензольного кольца – 710 см⁻¹) и не содержащие остаточных двойных связей (отсутствие полос 859, 946, 1585 см⁻¹).

Как видно из таблицы, увеличение содержания винилиденхлорида в исходной смеси приводит к понижению выхода сополимера и характеристической вязкости продуктов реакции.

Необходимо отметить, что константы относительной реакционной способности винилиденхлорида и стирола, приведенные в Энциклопедии химической технологии¹ и в работе [19], отличаются. Данное расхождение в значениях констант сополимеризации ($r_{\text{винилиденхлорида}} = 0,1$; $r_{\text{стирола}} = 1,16$) можно объяснить неидентичностью условий проведения реакции сополимеризации. Константы сополимеризации мономеров, вычисленные из зависимости состава сополимера от содержания исходной смеси, указывают на меньшую активность винилиденхлорида по сравнению со стиролом в данном процессе и удовлетворительно согласуются с величинами, приведенными в¹.

Сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола, содержащего 39,33 мол. % звеньев винилиденхлорида, сульфитом натрия осуществляли в системе NaOH – диметилсульфоксид при мольном соотношении сополимер : NaOH, равном 1 : 0,5. Концентрация сополимера в диметилсульфоксиде составляла 4 %, соотношение сополимера и соли – эквимольное.

Сополимеризация винилиденхлорида со стиролом

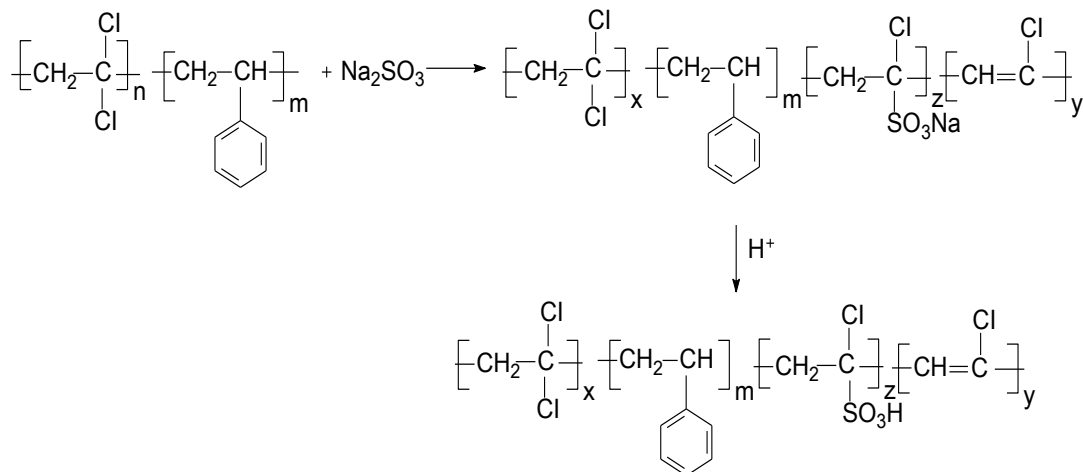
Copolymerization of vinylidene chloride with styrene

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		Выход, %	[η], дл/г
M ₁	M ₂	m ₁	m ₂		
90	10	62,20	37,80	49,8	0,19
80	20	59,18	40,82	58,9	0,20
60	40	39,33	60,67	66,5	0,23
50	50	30,15	69,85	77,2	0,30
40	60	25,08	74,92	82,0	0,39

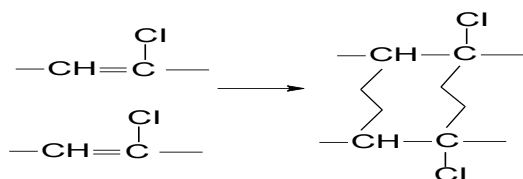
Примечание. M₁, m₁ – винилиденхлорид; M₂, m₂ – стирол, [η] – характеристическая вязкость.

Содержание серы в продукте реакции составляло 5,87 %. При проведении сульфирования сополимера наблюдалось выпадение его из реакционной смеси. Согласно данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, макромолекулы модифицированных сополимеров содержат

винилиденхлоридные и стирольные звенья, винилиденхлоридные звенья, в которых атомы хлора замещены на сульфатную группу, а также винилхлоридные блоки, образующиеся вследствие частичного дегидрохлорирования винилиденхлорида:



Образование нерастворимого сульфированного сополимера объясняется протеканием реакции сшивки между дегидрохлорированными звеньями винилиденхлорида:



В литературе можно обнаружить данные, подтверждающие приведенную выше реакцию. Авторами работы [20] было установлено, что при нуклеофильном замещении атомов хлора в поливинилхлориде выделяющийся хлористый водород ускоряет процесс элиминирования, что подавляет реакцию замещения, и поэтому наб-

людается выпадение полимера из реакционной смеси, которое является следствием интенсивного протекания реакции сшивки.

ВЫВОДЫ

Радикальной сополимеризацией получены сополимеры винилиденхлорида со стиролом. В настоящей работе впервые показано, что сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола приводит к новым функциональным высокомолекулярным соединениям – сульфокатионитам.

Вычислены константы сополимеризации: $\Gamma_{\text{винилиденхлорида}} = 0,1$, $\Gamma_{\text{стирола}} = 1,16$.

Осуществлено сульфирование полученного сополимера сульфидом натрия и показано, что замещение атомов хлора в сополимере сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Velasquez E., Pembouong G., Rieger J., Stoffelbach F., Boyron O., Charleux B., et al. Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46. Issue 3. P 664–673. <https://doi.org/10.1021/ma302339x>
2. Delafresnaye L., Dugas P.-Y., Dufils P.-E., Chaduc I., Vinas J., Lansalot M., et al. Synthesis of clay-armored poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate) latexes by Pickering emulsion polymerization and their film-forming properties // *Polymer Chemistry*. 2017. Vol. 8. Issue 40. P. 6217–6232. <https://doi.org/10.1039/c7py00902j>
3. Subbu C., Rajendran S., Kesavan K., Premila R. The physical and electrochemical properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticiz-

- ers // *Ionics*. 2016. Vol. 22. Issue 2. P. 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1535-7>
4. Garnier J., Dufils P.-E., Vinas J., Vanderveken Y., Van Herk A., Lacroix-Desmazes P. Synthesis of poly(vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97. Issue 2. P. 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2011.10.019>
5. Hwang T., Pu L., Kim S.W., Oh Y.-S., Nam J.-D. Synthesis and barrier properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)/SiO₂ hybrid composites by sol-gel process // *Journal of Membrane Science*. 2009. Vol. 345. Issue 1-2. P. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.029>

6. Hsieh T.-H., Ho K.-S., Bi H.T., Hung J.-K., Han Y.-K., Yang S.-S., et al. Preparation and thermal and thermo-oxidative stability of vinylidene chloride-co-vinyl chloride copolymer/ synthetic hectorite nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 113. Issue 5. P. 3171–3180. <https://doi.org/10.1002/app.29916>
7. Laredo G.C., Castillo J., Cano J.L. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption processes using a PVDC-PVC carbon molecular sieve // *Fuel*. 2014. Vol. 135. P. 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.014>
8. Laredo G.C., Can J.L., Castillo J., Hernandez J.A., Marroquin J.O. Octane enhancement by the selective separation of branched and linear paraffins in naphthas using a PVDC-PVC carbon molecular sieve // *Fuel*. 2014. Vol. 117. P. 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.036>
9. Mathew C.M., Kesavan K., Rajendran S. Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes // *Polymer International*. 2015. Vol. 64. Issue 6. P. 750–757. <https://doi.org/10.1002/pi.4846>
10. Fu C., Zhang T.-X., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y. Double-layer coating films prepared from water-borne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. Issue 12. P. 4534–4543. <https://doi.org/10.1021/ie403396e>
11. Zhao F., Yin Y., Zhang D., Ning P., Fu M., Yao D., et al. Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride–methyl acrylate–glycidyl methacrylate copolymer // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2017. Vol. 22. Issue 4. P. 338–347. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1295596>
12. Zhilyaeva N., Mironova E., Ermilova M., Orekhova N., Dyakova M., Shevlyakova N., et al. Facilitated transport of ethylene through the polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes. The role of humidity // *Separation and Purification Technol.* 2018. Vol. 195. P. 170–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
13. Golubenko D.V., Safronova E.Yu., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Pourcelly G., et al. Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. Issue 4. P. 380–381. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.020>
14. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., et al. Influence of the water state on the ion conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 197. P. 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.015>
15. Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н. Кинетика формирования нанокompозита методом термической полимеризации стирола в поливинилиденфторидной матрице // *Химическая физика*. 2015. Т. 34. N 4. С. 87–91. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040020>
16. Zhang Z., Chalkova E., Fedkin M., Wang C., Lvov S.N., Komarneni S., et al. Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene Graft Copolymers for Proton Exchange Membrane // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. Issue 23. P. 9130–9139. <https://doi.org/10.1021/ma801277m>
17. Abdrashitov E.E., Bokun V.Ch., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N. Investigation of poly(vinylidene chloride) distribution in perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SK upon UV- and γ-initiated graft polymerization // *High Energy Chemistry*. 2008. Vol. 42. Issue 6. P. 419–425. <https://doi.org/10.1134/S0018143908060015>
18. Choi J.K., Kim Y.W., Koh J.H., Kim J.H. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes // *Polymers for Advanced Technologies*. 2008. Vol. 19. P. 915–921. <https://doi.org/10.1002/pat.1060>
19. Doak K.W. Copolymerization. VI. The Copolymerization of Chloroethylenes with other monomers // *Journal of the American Chemical Society*. 1948. Vol. 70. Issue 4. P. 1525–1527. <https://doi.org/10.1021/jaO1184a068>
20. Shaglaeva N.S., Sultangareev R.T., Zabanova E.A., Lebedeva O.V., Trofimova K.S. Nucleophilic substitution of chlorine atoms in polyvinyl chloride // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008. Vol. 81. Issue 1. P. 131–134. <https://doi.org/10.1134/S1070427208010291>
1. Velasquez E, Pembouong G, Rieger J, Stofelbach F, Boyron O, Charleux B, et al. Poly (vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers. *Macromolecules*. 2013;46(3):664–673. <https://doi.org/10.1021/ma302339x>
2. Delafresnaye L, Dugas P-Y, Dufils P-E, Chaduc I, Vinas J, Lansalot M, et al. Synthesis of clay-armored poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate) latexes by Pickering emulsion polymerization and their film-forming properties. *Polymer Chemistry*. 2017; 8(40):6217–6232. <https://doi.org/10.1039/c7py00902j>
3. Subbu C, Rajendran S, Kesavan K, Premila R.

REFERENCES

The physical and electrochemical properties of poly (vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticizers. *Ionics*. 2016;22(2):229–240. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1535-7>

4. Garnier J, Dufils P-E, Vinas J, Vander-veken Y, Van Herk A, Lacroix-Desmazes P. Synthesis of poly (vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(2):170–177. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019>

5. Hwang T, Pu L, Kim SW, Oh Y-S, Nam J-D. Synthesis and barrier properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)/SiO₂ hybrid composites by sol-gel process. *Journal of Membrane Science*. 2009; 345(1-2):90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.029>
6. Hsieh T-H, Ho K-S, Bi HT, Hung J-K, Han Y-K, Yang S-S, et al. Preparation and thermal and thermo-oxidative stability of vinylidene chloride-co-vinyl chloride copolymer/ synthetic hectorite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;113(5):3171–3180. <https://doi.org/10.1002/app.29916>
7. Laredo GC, Castillo J, Cano JL. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption processes using a PVDC-PVC carbon molecular sieve. *Fuel*. 2014;135:459–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.014>
8. Laredo GC, Can JL, Castillo J, Hernandez JA, Marroquin JO. Octane enhancement by the selective separation of branched and linear paraffins in naphthas using a PVDC-PVC carbon molecular sieve. *Fuel*. 2014;117:660–666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.036>
9. Mathew CM, Kesavan K, Rajendran S. Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes. *Polymer International*. 2015;64(6):750–757. <https://doi.org/10.1002/pi.4846>
10. Fu C, Zhang T-X, Cheng F, Cui W-Z, Chen Y. Double-layer coating films prepared from waterborne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014;53(12):4534–4543. <https://doi.org/10.1021/ie403396e>
11. Zhao F, Yin Y, Zhang D, Ning P, Fu M, Yao D, et al. Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride–methyl acrylate–glycidyl methacrylate copolymer. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2017;22(4): 338–347. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1295596>
12. Zhilyaeva N, Mironova E, Ermilova M, Orekhova N, Dyakova M, Shevlyakova N, et al. Facilitated transport of ethylene through the polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes. The role of humidity. *Separation and Purification Technology*. 2018;195:170–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
13. Golubenko DV, Safronova EYu, Ilyin AB, Shevlyakova NV, Tverskoi VA, Pourcelly G, et al. Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene. *Mendeleev Communications*. 2017;27(4):380–381. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.020>
14. Golubenko DV, Safronova EY, Ilyin AB, Shevlyakova NV, Tverskoi VA, Dammak L, et al. Influence of the water state on the ion conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;197:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.015>
15. Abdrashitov EF, Kritskaya DA, Bokun VCh, Ponomarev AN. Kinetics of nanocomposite formation by thermal polymerization of styrene in a polyvinylidene fluoride matrix. *Khimicheskaya fizika = Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015;34(4):87–91. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040020>
16. Zhang Z, Chalkova E, Fedkin M, Wang C, Lvov SN, Komarneni S, et al. Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene Graft Copolymers for Proton Exchange Membrane. *Macromolecules*. 2008;41(23): 9130–9139. <https://doi.org/10.1021/ma801277m>
17. Abdrashitov EE, Bokun VCh, Kritskaya DA, Ponomarev AN. Investigation of poly(vinylidene chloride) distribution in perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SK upon UV- and γ-initiated graft polymerization. *High Energy Chemistry*. 2008;42(6): 419–425. <https://doi.org/10.1134/S0018143908060015>
18. Choi JK, Kim YW, Koh JH, Kim JH. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008;19:915–921. <https://doi.org/10.1002/pat.1060>
19. Doak KW. Copolymerization. VI. The Copolymerization of Chloroethylenes with other monomers. *Journal of the American Chemical Society*. 1948;70(4):1525–1527. <https://doi.org/10.1021/ja01184a068>
20. Shaglaeva NS, Sultangareev RT, Zabanova EA, Lebedeva OV, Trofimova KS. Nucleophilic substitution of chlorine atoms in polyvinyl chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008;81(1): 131–134. <https://doi.org/10.1134/S1070427208010291>

Краткие авторства

Урумов А.В., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Урумов А.В., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Contribution

Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya, Victor V. Bayandin carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya, Victor V. Bayandin have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of 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.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Урумов Андрей Васильевич,
аспирант кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ e-mail: aurum1975@yandex.ru

Шаглаева Нина Савельевна,
д.х.н., профессор кафедры
химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

Подгорбунская Татьяна Анатольевна,
к.х.н., доцент кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: tpodgor@istu.edu

Баяндин Виктор Владимирович,
к.х.н., доцент кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: bayandinvv@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Andrey V. Urumov,
Postgraduate Student,
Chemical Technology Department
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: aurum1975@yandex.ru

Nina S. Shaglaeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chemical Technology Department
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

Tatiana A. Podgorbunskaya,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: tpodgor@istu.edu

Victor V. Bayandin,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: bayandinvv@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 546.284'31 + 543.429.22

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*)

© О.Д. Арефьева^{*,**}, П.Д. Пироговская^{*,**}, Л.А. Земнухова^{*}, А.В. Ковехова^{*,**}

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

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

Резюме: В статье приведены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности четырех кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого (*E. Arvense* L.) различными способами: окислительным обжигом; окислительным обжигом с предварительной обработкой водой или растворами соляной кислоты концентрацией 0,1 или 1,0 моль/л. Показано, что содержание диоксида кремния в образцах изменяется от 33 до 98 % в зависимости от условий переработки сырья. Предварительная обработка сырья раствором кислоты перед обжигом приводит к образованию золы с большим содержанием оксида кремния. Основными примесями элементами являются кальций, калий, магний, алюминий и железо. Образцы, полученные термическим методом и с предварительной обработкой водой, характеризуются большим количеством оксидов щелочноземельных металлов и калия. Дана сравнительная характеристика состояния поверхности полученных зольных образцов методами pH-метрии и Гаммета. Метод pH-метрии позволяет оценить интегральную кислотность поверхности, метод Гаммета основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов и используется для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам. Определены значения pH водной суспензии образцов, которые имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от схемы переработки тканей растения. Установлено, что поверхность образцов характеризуется наличием льюисовских кислотных ($pK_a +16,8$), бренстедовских основных ($pK_a +7,15$; $+9,45$) и кислотных ($pK_a +2,5$) активных центров, количество которых определяется их составом. Большое содержание льюисовских кислотных центров в золе связано с атомами кремния. Число центров Бренстеда зависит от схемы обработки хвоща. На поверхности образцов, полученных окислительным обжигом и предварительно обработанных водой, количество бренстедовских активных центров при $pK_a +2,5$ и $pK_a +9,45$ выше по сравнению с золой, выделенной после гидролиза соляной кислотой. Дана сравнительная характеристика кривых распределения кислотно-основных центров кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого и рисовой соломы, указывающая на их сходство.

Ключевые слова: хвощ (*Equisetum*), зола, аморфный кремнезем, кислотно-основные свойства

Информация о статье: Дата поступления 13 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*). Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 21–28. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (*Equisetum Equisetaceae*)

O.D. Arefieva^{*, **}, P.D. Pirogovskaya^{*,**}, L.A. Zemnukhova^{*}, A.V. Kovekhova^{*,**}

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

^{**}Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

Abstract: The results of a study into the acid-base surface properties of four silicon-containing ash samples obtained from the above-ground part of the field horsetail plant species (*E. arvense* L.) are presented. The samples were derived according to various schemes, comprising oxidative roasting both with and without preliminary treatments involving water and solutions of hydrochloric acid having a concentration of 0.1 and 1.0 mol/l. It was shown that the content of silicon dioxide in the samples varies from 33 to 98 % depending on the conditions of processing of raw materials. Preliminary processing of the raw material with an acid solution prior to roasting results in the formation of ash having a high silicon oxide content. The main impurity elements are calcium, potassium, magnesium, aluminum and iron. Samples prepared without preliminary treatment, as well as those treated with water, are characterised by a large amount of alkaline earth metal- and potassium oxides. A comparative characteristic of the surface condition of the obtained ash samples is given using pH measurements and the Hammett acidity function method. The pH measurements allow the integral acidity of the surface to be evaluated, while the Hammett method, based on the selective adsorption of acid-base indicators, is used to study the distribution of surface centres by acid-base properties. The pH values of the aqueous suspensions of neutral, alkaline or acidic samples are determined depending on the plant tissue processing scheme. It was found that the surface of the samples is characterised by the presence of Lewis acid- ($pK_a + 16.8$), Brønsted basic- ($pK_a + 7.15$; $+9.45$) and acid- ($pK_a + 2.5$) active sites, the amount of which is determined by the composition of the samples. The high content of Lewis acid sites in the ash is associated with silicon atoms. The number of Brønsted sites depends on the horsetail treatment scheme. On the surface of samples obtained by oxidative roasting and those pretreated with water, the number of Brønsted active sites at $pK_a + 2.5$ and $pK_a + 9.45$ is higher compared to ash isolated following hydrolysis with hydrochloric acid. A comparative characteristic of the distribution curves of acid-base centres of silicon-containing ash samples obtained from the above-ground parts of field horsetail and rice straw is given, indicating their similarity.

Keywords: horsetail (*Equisetum*), ash, amorphous silica, acid-base properties

Information about the article: Received November 05, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Arefieva OD, Pirogovskaya PD, Zemnukhova LA, Kovekhova AV. Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (*Equisetum Equisetaceae*). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):21–28. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

ВВЕДЕНИЕ

Кремний в растительном мире играет важную роль. Он упрочняет стебли кремнефильных растений и участвует в их росте и развитии [1]. Функции кремния в растениях являются сложными и многогранными и, как правило, связаны с механической защитой [2]. Этот элемент сохраняет и улучшает целостную структуру растительных культур и может повысить устойчивость и восприимчивость растений к заболеваниям и засухе [3]. В качестве матрицы для осаждения биогенного кремнезема выступает полисахарид каллоза [4, 5], который связан с осажденным диоксидом кремния (SiO_2) и обеспечивает защиту растений от мучнистой росы, поскольку биогенный кремнезем представляет собой физический барьер для входа патогена [6]. Существование уникальной связи между $\text{Si}(\text{OH})_4$ и каллозой обеспечивает защиту и от грибковой инфекции [7].

Среди наземных растений много кремния накапливают злаковые, прежде всего рис, овес, которым посвящено много исследований [8–14]. Высоким содержанием кремния отличаются также и хвощи, изученные в меньшей степени. Кремнефильные растения могут служить сырьем

для получения различных материалов, в том числе и сорбентов разного назначения.

Свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества, они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности [15]. Характеристикой, отражающей реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все функциональные параметры твердого вещества [16]. Согласно современным представлениям, поверхность адсорбентов бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность центров Бренстеда и Льюиса основного и кислотного типа [16–19].

Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел можно исследовать индикаторным методом в спектрофотометрическом варианте¹. Данный метод был применен для исследования поверхностей различных твердых тел. Например, в работе [15] были оценены донорно-акцепторные свойства поверхности сегнетоэлектрика на основе твердого раствора $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$ при

¹ Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 283 с.

механохимическом диспергировании в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Индикаторный метод позволил установить влияние модификации хелатами на характеристики кислотно-основных свойств силикагелей, которые определяются природой металла и лиганда в структуре комплекса, а также структурно-сорбционными свойствами носителя [20]. Исследование поверхностных свойств бентонита позволило объяснить процесс отверждения эпоксидной композиции. Показано, что обработка бентонитовой глины октадециламмоний хлоридом значительно сказывается на кислотно-основном характере поверхности органо-бентонита, придавая ей основной характер, и способствует увеличению скорости отверждения эпоксидной композиции [21, 22]. Определена природа и количества активных центров на поверхности сферогранулированных материалов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия, что имеет важное значение для кислотно-основного бифункционального анализа, процессов сорбции и ионного обмена [23].

С помощью индикаторного метода также установлено, что присутствие на поверхности наполнителей сильных кислотно-основных центров позволяет получить наполненные материалы с повышенным взаимодействием на границе раздела фаз связующее–наполнитель, что является одним из главных факторов, определяющих свойства композиционных материалов [24].

Цель настоящей работы – исследование кислотно-основного состояния поверхности кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого (*E. arvense* L.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала для исследования использовали надземную часть хвоща полевого (*E. arvense* L., коммерческий препарат ООО «Здоровье»).

Золу получали окислительным обжигом ничем не обработанного сырья и сырья после предварительного гидролиза водой или растворами соляной кислоты различной концентрации по разным схемам (табл. 1). Гидролиз сырья проводили в соотношении Т:Ж=1:13 при нагревании до 90 °С в течение 1 ч и перемешивании. Остаток сырья отфильтровывали, высушивали и прокаливали в муфельной печи WiseTherm FX-03 (Daihan Scientific, Южная Корея) при 650 °С до постоянной массы.

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методами рН-метрии¹ и адсорбции индикаторов Гаммета из водной среды (метод Гаммета)².

Таблица 1

Схемы получения золы
из надземной части хвоща

Table 1

Schemes of ash obtaining
from the aerial part of horsetail

Номер образца	Условия получения
1	Прокаливание при 650 °С – схема 1
2	Гидролиз сырья водой, далее – по схеме 1
3	Гидролиз сырья 0,1 М раствором HCl, далее – по схеме 1
4	Гидролиз сырья 1,0 М раствором HCl, далее – по схеме 1

Метод рН-метрии позволяет оценить интегральную кислотность поверхности образцов. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, являются значения рН суспензий образцов золы после их контакта с водой от 10 до 900 с. Измерение рН среды проводили на рН-метре SevenCompact (MettlerToledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab.

Метод Гаммета основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pK_a . В данной работе для изучения распределения поверхностных центров использовали 21 индикатор (бриллиантовый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, бромфеноловый красный, дифениламин, кристаллический фиолетовый, *м*-динитробензол, *м*-нитроанилин, метиловый красный, метиловый оранжевый, нильский голубой, *о*-нитроанилин, *п*-нитроанилин, *п*-нитрофенол, пирокатехин, тимоловый синий, тропеолин О, фенол, феноловый красный, фуксин, хризоидин) со значениями pK_a в интервале от -0,29 до +16,80. Оптическую плотность в видимой области измеряли на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США), в ультрафиолетовой области – на УФ-спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония).

Ранее нами был исследован химический и фазовый составы золы, полученной из надземной части трех видов хвощей, произрастающих в разных районах Приморского края: лесного (*Equisetum sylvaticum* L.), зимующего (*Equisetum hyemale* L.) и полевого (*Equisetum arvense* L.) [25].

Показано, что выход золы (5,5–18,8 %) и содержание основного вещества – SiO_2 (33–98 %), зависит от таксономической принадлежности и условий переработки растений.

¹ Иконникова К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. 85 с.

² Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 283 с.

В табл. 2 приведена характеристика золы исследуемого хвоща полевого, полученной по разным схемам (методы анализа описаны в работе [25]). Предварительная обработка сырья раствором кислоты перед обжигом (образцы № 3, 4) приводит к образованию золы с большим содержанием оксида кремния. Образцы, полученные термическим методом (№ 1) и с предварительной обработкой водой (№ 2), характеризуются большим количеством оксидов щелочноземельных металлов и калия. Следует отметить, что в образцах № 1 и 2 также присутствует углерод.

Кривые изменения pH водных суспензий образцов золы № 1 и 2 сходны (рис. 1). Значения pH суспензий имеют щелочную реакцию среды (11,28 и 11,31), обусловленную боль-

шим содержанием оксидов калия и кальция. Реакция среды образца № 3 менее щелочная (pH = 10,05), поскольку в процессе кислотного гидролиза исходного сырья 0,1 М раствором соляной кислоты происходит выщелачивание оксидов кальция и калия в раствор. В образце № 4, полученном после гидролиза 1 М раствором соляной кислоты, содержится незначительное количество этих оксидов, что существенно влияет на кислотно-основные свойства поверхности. Установившееся значение pH указывает на кислотное состояние поверхности образца (pH = 4,37). Таким образом, в зависимости от схемы переработки тканей растения значения pH водной суспензии образцов золы изменяются от основных до кислотных.

Таблица 2

Характеристика золы, полученной из надземной части хвоща полевого

Table 2

Characteristics of ash obtained from the aerial part of horsetail

Номер образца	Фазовое состояние	Химический состав, %								
		SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	Собщая	Cl
1	Аморфно-кристаллическое	32,92	26,58	20,27	7,56	1,78	0,12	0,64	3,98	4,93
2	Аморфно-кристаллическое	50,03	27,33	10,89	4,86	0,68	0,23	0,95	2,05	2,57
3	Аморфно-кристаллическое	87,84	8,06	0,82	0,41	0,88	0,46	0,78	0,40	н/о
4	Аморфно-кристаллическое	98,33	0,23	0,11	н/о	0,94	0,12	0,19	0,01	н/о

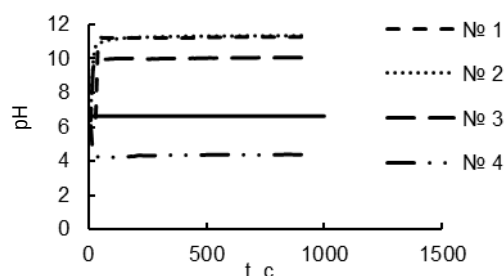


Рис. 1. Значение pH водной суспензии золы хвоща (номер образца по табл. 1)

Fig. 1. pH of horsetail ash aqueous suspension (number is according to Table 1)

Распределение кислотно-основных центров (q , ммоль/л) на поверхности образцов золы хвоща носит немонотонный и неоднородный характер и проявляется в дискретности с достаточно четкой дифференциацией полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающие определенному значению pK_a (рис. 2). В спектрах всех образцов преобладают четыре полосы, описывающие активные центры: кислотные льюисовские центры ($pK_a + 16,80$); бренстедовские кислотные ($pK_a + 2,50$) и основные ($pK_a + 7,15$; $pK_a + 9,45$) центры. Большое количество льюисов-

ских кислотных центров может быть связано с атомами кремния [26]. Различное их количество в образцах зависит от элементного и фазового составов золы.

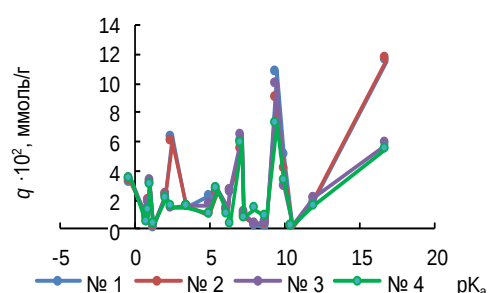


Рис. 2. Кислотно-основные центры Гаммета на поверхности золы хвоща (номер по табл. 1)

Fig. 2. Acid-basic Hammet centers on the horsetail ash surface (number is according to Table 1)

Появление центров Бренстеда в спектрах можно объяснить как гидратацией поверхности кремнезема, так и присутствием углерода и его соединений с разными функциональными группами, образующимися при окислительном обжиге [26, 27]. Количество центров Бренстеда в золе зависит от схемы обработки хвоща.

На поверхности образцов № 1 и 2, в которых присутствуют углерод (на наличие которого качественно указывает цвет золы) и кристаллические фазы, количество активных центров при $pK_a +2,5$ и $pK_a +9,45$ выше по сравнению с образцами № 3 и 4. Такие изменения можно объяснить значительным снижением содержания в них углерода (цвет образцов – белый) и оксидов кальция и калия. Согласно графикам, представленным на рис. 2, поверхность образцов № 3 и 4, содержащих наибольшее количество SiO_2 , является менее активной.

Если сравнивать кривые распределения кислотно-основных центров кремнийсодержащих образцов золы, полученных из надземной части хвоща полевого и рисовой соломы [28], то они сходны между собой (в pK_a спектрах всех образцов присутствуют четыре полосы:

$pK_a +16,80$; $+2,50$; $+7,15$; $+9,45$). Отличие заключается в количестве льюисовских кислотных центров в золе хвоща, полученной по схеме 1, которая содержит меньше центров Льюиса, возможно, из-за наличия в них кристаллической формы диоксида кремния (см. табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные сведения о кислотно-основных свойствах кремнийсодержащих образцов золы надземной части хвоща полевого (*E. Arvense* L.) свидетельствуют о том, что ее поверхность является активной. Поэтому остаток сырья, образующийся после извлечения биологически активных органических компонентов, можно использовать для разработки растительных сорбентов различного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Vol. 4. Issue 2. P. 111–120.
2. Epstein E. Silicon: its manifold roles in plants // Annals of Applied Biology. 2009. Vol. 155. Issue 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00343.x>
3. Sakr N. Silicon control of bacterial and viral diseases in plants // Journal of plant protection research. 2016. Vol. 56. Issue 4. P. 331–336. <https://doi.org/10.1515/jppr-2016-0052>
4. Brugiére T., Exley C. Callose – associated silica deposition in *Arabidopsis* // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2017. Issue 39. P. 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.08.005>
5. Law C., Exley C. New insight into silica deposition in horsetail (*Equisetum arvense*) // BMC Plant Biology. 2011. Vol. 11. P. 112. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-11-112>
6. Fautex F., Chain F., Belzile F., Menzies J.G., Bélanger R.R. The protective role of silicon in the *Arabidopsis*-powdery mildew pathosystem // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. Vol. 103. Issue 46. P. 17554–17559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606330103>
7. Guerriero G., Law C., Stokes I., Moore K.L., Exley C. Rough and tough. How does silicic acid protect horsetail from fungal infection? // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2018. Vol. 47. P. 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.015>
8. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. Vol. 78. Issue 2. P. 319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>
9. Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A., Sokol'nitskaya T.A., Barinov N.N., Bot-sul A.I. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste // Inorganic Materials. 2006. Vol. 42. Issue 1. P. 24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>
10. Zemnukhova L.A., Panasenkov A.E., Fedorishcheva G.A., Maiorov V.Y., Tsoi E.A., Shapkin N.P., Artem'yanov A.P. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. Issue 1. P. 75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>
11. Della V.P., Kühn I., Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production // Materials Letters. 2002. Vol. 57. Issue 4. P. 818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)
12. Shen J., Liu X., Zhu S., Zhang H., Tan J. Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash // Materials Letters. 2011. Vol. 65. Issue 8. P. 1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.034>
13. Lu P., Hsieh Y.-L. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw // Powder Technology. 2012. Vol. 225. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.002>
14. Witton T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template // Materials Letters. 2008. Vol. 62. Issue 10-11. P. 1476–1479. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.004>
15. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 56–62.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания / пер. с англ. А.А. Кубасова, Б.В. Романовского. М.: Мир, 1973. 184 с.
17. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела / пер. с англ. А.Я. Шу-

льмана. М.: Мир, 1980. 488 с.

18. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.

19. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.

20. Пахнута Е.А., Слизов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. N 7-8. С. 1228–1232. <https://doi.org/10.7868/s0044453714080226>

21. Осипчик В.С., Яковлева Р.А., Данченко Ю.М., Качоманова М.П., Быков Р.А., Посохова И.А. Исследование влияния поверхностных свойств бентонита на процессы отверждения эпоксиаминных композиций // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. N 6 (74). С. 40–43.

22. Тхун Ф.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Изучение поверхностных свойств наполненных композитов на основе эпиксидного олигомера // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. N 3 (119). С. 96–101.

23. Сорочкина Е.А., Смотраев Р.В., Калашников Ю.В., Груздева Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности сферических гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // Вопросы химии и химической технологии. 2013. N 6. С. 102–104.

24. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Беляева Е.В., Логинова Н.А. [и др.]. Изучение влияния модификации стеклянных микросфер на свойства синтактичных пен на основе олигометилсилоксана // Пластические массы. 2015. N 5-6. С. 36–39.

25. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Полякова Н.В., Панасенко А.Е., Камаева А.Ю. Кремнийсодержащие соединения в составе хвощей (*Equisetum Equisetaceae*) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>

26. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика, физика, химия. 2008. Вып. 10. N 7. С. 65–68.

27. Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Вып. 14 (162). С. 155–159.

28. Арефьева О.Д., Борисова П.Д., Земнухова Л.А. Кислотно-основные свойства поверхности аморфного диоксида кремния из соломы риса // Приоритетные направления развития науки и технологий: докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф. (Тула, 23 декабря 2017 г.). Тула: Инновационные технологии, 2017. С. 17–20.

REFERENCES

1. Sheikh AS. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview. *International Journal of Agricultural Sciences*. 2014;4(2):111–120.

2. Epstein E. Silicon: its manifold roles in plants. *Annals of Applied Biology*. 2009;155(2): 155–160. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00343.x>

3. Sakr N. Silicon control of bacterial and viral diseases in plants. *Journal of plant protection research*. 2016;56(4):331–336. <https://doi.org/10.1515/jppr-2016-0052>

4. Brugiere T, Exley C. Callose – associated silica deposition in *Arabidopsis*. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2017;39:86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.08.005>

5. Law C, Exley C. New insight into silica deposition in horsetail (*Equisetum arvense*). *BMC Plant Biology*. 2011;11:112. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-11-112>

6. Fautex F, Chain F, Belzile F, Menzies JG, Bélanger RR. The protective role of silicon in the *Arabidopsis*-powdery mildew pathosystem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006;103(46): 17554–17559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606330103>

7. Guerriero G, Law C, Stokes I, Moore KL, Exley C. Rough and tough. How does silicic acid protect horsetail from fungal infection? *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018;47:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.015>

8. Zemnukhova LA, Fedorishcheva GA, Egorov AG, Sergienko VI. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78(2): 319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>

9. Zemnukhova LA, Egorov AG, Fedorishcheva GA, Sokol'nitskaya TA, Barinov NN, Botsul AI. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste. *Inorganic Materials*. 2006; 42(1):24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>

10. Zemnukhova LA, Panasencko AE, Fedorishcheva GA, Maiorov VY, Tsoi EA, Shapkin NP, Artem'yanov AP. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Inorganic Materials*. 2014;50(1):75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

11. Della VP, Kühn I, Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 2002;57(4):818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)

12. Shen J, Liu X, Zhu S, Zhang H, Tan J. Ef-

fects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. *Materials Letters*. 2011;65(8):1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.034>

13. Lu P, Hsieh Y-L. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology*. 2012;225:149–155. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.002>

14. Witton T, Chareonpanich M, Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template. *Materials Letters*. 2008;62(10-11):1476–1479. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.004>

15. Zakharova NV, Sychev MM, Korsakov VG, Myakin SV. Evolution of donor-acceptor centers of the surface of ferroelectrics upon dispersion. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* = Condensed Matter and Interphases. 2011;13(1):56–62. (In Russian)

16. Tanabe K. *Solid acids and bases*. Moscow: Mir; 1973. 184 p. (In Russian)

17. Morrison SR. *The chemical physics of surfaces*. New York etc., 1977. (Russ. ed.: Morrison SR. *Khimicheskaya fizika poverkhnosti tverdogo tela*. Moscow: Mir; 1980. 488 p.)

18. Paukshtis EA. *Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis*. Novosibirsk: Nauka; 1992. 255 p. (In Russian)

19. Sychev MM, Minakova TS, Slizhov YuG, Shilova OA. *Acid-base characteristics of the solids surface and control of the properties of materials and composites*. St. Petersburg: Khimizdat; 2016. 276 p. (In Russian)

20. Pakhnutova EA, Slizhov YuG. Acid-base surface properties of gas chromatographic sorbents with grafted layers of metal chelates. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014;88(7-8):1228–1232. (In Russian) <https://doi.org/10.7868/s0044453714080226>

21. Osipchik VS, Yakovleva RA, Danchenko YuM, Kachomanova MP, Bykov RA, Posokhova IA. Study of the effect of the bentonite surface properties on the curing processes of epoxyamine compositions. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2007; 21(6):40–43. (In Russian)

22. Thuan FK, Kostromina NV, Osipchik VS. Study of the surface properties of filled composites based on epoxy oligomer. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2011;25(3):96–101. (In Russian)

23. Sorochkina EA, Smotraev RV, Kalashnikov YuV, Gruzdeva EV. Acid-base surface properties of spherical granular sorbents based on hydrated zirconium and aluminum oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2013;6:102–104. (In Russian)

24. Osipchik VS, Kostromina NV, Olikhova YuV, Ivachkina VN, Belyaeva EV, Loginova NA, et al. Study of the influence of modified glass microspheres on the properties of syntactic foams based on oligomethylsiloxane. *Plasticheskie massy*. 2015;5-6:36–39. (In Russian)

25. Zemnukhova LA, Arefieva OD, Kovekhova AV, Polyakova NV, Panasenkov AE, Kamaeva AY. Silicon-containing compounds in horsetail (*Equisetum Equisetaceae*) composition. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(2):159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>

26. Antoshkina EG, Smolko VA. Determination of acid-base centers on the surface of quartz sand grains of some Russian deposits. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Matematika, fizika, khimiya*. = Bulletin of SUSU. 2008;10(7):65–68. (In Russian)

27. Plekhova EL, Lesishina YuO, Dmitruk AF. Acidic and basic centers of adsorption on the surface of porous carbon materials from phytosources. *Nauchnye trudy Donetskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010;14:155–159. (In Russian)

28. Arefieva OD, Borisova PD, Zemnukhova LA. Acid-base surface properties of amorphous silica from rice straw. In: *Priority areas for the development of science and technology: Proceedings of the XXII International Scientific and Technical Conference*. 23 December 2017, Tula. Tula: Innovatsionnye tekhnologii, 2017, p. 17–20. (In Russian)

Критерии авторства

Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Olga D. Arefieva, Polina D. Pirogovskaya, Liudmila A. Zemnukhova, Anna V. Kovekhova carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Olga D. Arefieva, Polina D. Pirogovskaya, Liudmila A. Zemnukhova, Anna V. Kovekhova have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Арефьева Ольга Дмитриевна,

к.пед.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Пироговская Полина Дмитриевна,

магистрант,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
инженер,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Земнухова Людмила Алексеевна,

д.х.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Ковехова Анна Васильевна,

к.х.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga D. Arefieva

Cand. Sci. (Pedagogy), Associate Professor,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St, Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Polina D. Pirogovskaya,

Master Student,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St., Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Engineer,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Liudmila A. Zemnukhova,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chief Scientist,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022,
Russian Federation,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Anna V. Kovekhova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associated Professor,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St., Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 66.067.8.081.3+ 66.011

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером

© В.С. Асламова*, Л.В. Шалунц**, В.А. Грабельных***, А.А. Асламов****

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

** Центр охраны окружающей среды ВСЖД – филиал ОАО «РЖД», г. Иркутск, Российская Федерация

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

**** Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, Российская Федерация

Резюме: В настоящей статье представлены результаты обработки экспериментальных данных методом регрессионного анализа. Данные получены при изучении процесса сорбции ионов цинка из модельных водных растворов с помощью цеолита (тип клиноптилолитовый, Холинское месторождение), который был модифицирован серосодержащим полимером. Отмечены различия в ИК-спектрах цеолита, модифицированного серосодержащим полимером, до и после сорбции Zn^{2+} из водного раствора. Изучено влияние на адсорбционную емкость модифицированного цеолита следующих технологических параметров: величины pH, начальной концентрации ионов Zn в растворе, температуры и времени сорбции. Показано, что адсорбционная активность модифицированного цеолита Холинского месторождения не может быть аппроксимирована классическими уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, поскольку механизм сорбции ионов $Zn(II)$ является комплексно-координационным. Выявлено, что уравнением Фрейндлиха описывается только 40 % экспериментальных данных адсорбции ионов цинка модифицированным цеолитом, а уравнением Ленгмюра – 71 %. Поэтому для обработки результатов измерения использован регрессионный анализ. Найдены нелинейные регрессионные модели, достоверно описывающие отмеченные закономерности сорбции и десорбции. Кинетические кривые при разных температурных режимах раствора описываются экспоненциальными моделями. Рассмотрена адсорбционная активность к ионам цинка различных сорбентов: активированного угля, природного и модифицированного цеолитов. Сопоставление выявило существенные преимущества модифицированного цеолита: модификация поверхности цеолита серосодержащим полимером позволила увеличить его сорбционную способность в 4,5 раза по сравнению с природным цеолитом и в 9 раз по сравнению с активированным углем.

Ключевые слова: адсорбция, модифицированный цеолит, цинк, серосодержащий полимер, металл-содержащие технологические среды, регрессионные модели

Информация о статье: Дата поступления 10 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А., Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 29–38. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with with a sulphur-containing polymer

Vera S. Aslamova*, Liana V. Shalunc**, Valentina A. Grabel'nykh***, Alexander A. Aslamov****

* Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russian Federation

** Center of environmental protection of East-Siberian Railway – branch of OJSC “RRW”, Irkutsk, Russian Federation

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

**** Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

Abstract: This article presents regression analysis results of experimental data obtained from a study of the sorption of zinc ions from standardised aqueous solutions using zeolite (clinoptilolite type, Kholinski deposit) modified with a sulphur-containing polymer. Differences in the IR spectra of the modified zeolite were registered before and after sorption of Zn^{2+} from an aqueous solution. The effect of the following technological parameters on the adsorption capacity of the modified zeolite was studied: pH, initial concentration of Zn ions in solution, temperature and sorption time of the studied zinc ion extraction. It was shown that the adsorption activity of the modified zeolite of the Kholinsky deposit cannot be approximated by the classical Freundlich and Langmuir equations, since the Zn (II) ion sorption mechanism is complexly coordinated. It was found that the Freundlich equation describes only 40% of the experimental data on the adsorption of zinc ions by a modified zeolite, while the Langmuir equation describes 71%. Accordingly, regression analysis was used to process the measurement results. The found nonlinear regression models reliably describe the observed patterns of sorption and desorption. Kinetic curves of the solution at different temperature conditions are described by exponential models. Adsorption activity toward zinc ions of activated carbon-, as well as natural- and modified-zeolite sorbents was studied. The comparison revealed significant advantages on the part of the modified zeolite: modification of the zeolite surface with a sulphur-containing polymer made it possible to increase its sorption ability by 4.5 times compared to natural zeolite and 9 times compared to activated carbon.

Keywords: adsorption, modified zeolite, sulphur-containing polymer, metal-containing process media, regression models

Information about the article: Received October 10, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Aslamova VS, Shalunc LV, Grabelnykh VA, Aslamov AA. Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with with a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):29–38. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные процессы в системе «твердое – жидкость» являются одними из наиболее сложных с точки зрения математического моделирования процессов химической технологии. Теоретически разработана ионообменная адсорбция¹ [1–7], тогда как теория адсорбционных процессов по комплексно-координационному механизму практически не обоснована. Математически трудно описать процесс по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов твердыми сорбентами, которые действуют по комплексно-координационному механизму адсорбции. Аналогичные процессы наблюдаются в гальванотехнике, аналитической химии, при очистке от тяжелых металлов производственных стоков цветной металлургии, химической промышленности и др.

Очистка промышленных технологических сред от соединений тяжелых металлов является одной из важнейших задач современного производства и относится к приоритетному

направлению науки, технологий и техники в сфере рационального природопользования. Так, основная доля в формировании общего объема промстоков Иркутской области, содержащих тяжелые металлы, принадлежит следующим предприятиям: предприятия по производству, передаче и распределению электроэнергии, газа, пара и горячей воды (марганец, медь, ртуть, цинк); производству химических веществ и химических продуктов – АО «Саянскхимпласт», ООО «Ангара-Реактив» (железо, медь, ртуть, цинк), ПАО «Коршуновский горно-обогатительный комбинат» (цинк, марганец, никель). Предприятия ЖКХ сбрасывают более 20 % сточных вод, содержащих железо, медь, цинк, хром².

Производственные сточные воды объектов ВСЖД (филиал ОАО «РЖД») содержат эмульгированные нефтепродукты и ионы таких тяжелых металлов, как цинк, медь, никель. Производственной экологической лабораторией ВСЖД ежегодно фиксируется превышение ПДК нике-

¹ Дубинин М.М. Адсорбция и пористость: учеб. пособие. М.: Изд-во ВХЗ, 1982. 172 с.

² Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2018 году» [Электронный ресурс] // Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Иркутской области. URL: <https://irkobl.ru/sites/ecology/picture/> (18.04.2019).

ля в промышленных стоках локомотивного депо «Иркутское» более чем в 15 раз, также периодически наблюдается превышение ПДК цинка.

При обезвреживании промышленных стоков от токсичных тяжелых металлов по интегральному критерию «цена очистки – ее качество» лидируют адсорбционные процессы с применением высокоселективных сорбентов, позволяющие извлекать тяжелые металлы практически полностью [8, 9]. Однако сорбционная емкость извлечения тяжелых металлов у широко используемых ионообменных смол, таких как катиониты КУ-2-8 и КБ-2-7П, существенно (более чем 100 раз) уменьшается в случае очистки промстоков с высоким содержанием солей жесткости [10]. Что касается аминокарбоксильных ионитов, то они малоэффективны в кислых средах [11].

Цеолиты, имея пористую структуру, обладают адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов, которая реализуется в основном за счет ионного обмена, но их адсорбционная активность невысока [8, 12, 13]. Для повышения сорбционной активности природных материалов, в том числе и цеолитов, проводят модифицирование их поверхности [14, 15]. Известно, что высокую эффективность очистки от тяжелых металлов обеспечивают сорбенты, содержащие атомы серы, с участием которых происходит связывание ионов тяжелых металлов по комплексно-координационному механизму [16–18]. С атомами серы ионы тяжелых металлов образуют устойчивые сульфиды тяжелых металлов, что является гарантией эффективности серосодержащих композиционных сорбентов, которые лучше всего синтезировать из доступных и дешевых природных материалов [8, 18–20]. Высокая адсорбционная емкость модифицированных серосодержащим полимером цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов продемонстрирована исследованиями [19–21]. Поэтому исследование адсорбции ионов цинка с подтверждением механизма и выявление математических закономерностей сорбции модифицированным природным цеолитом является актуальным и, несомненно, будет способствовать развитию теоретических представлений о протекании массообменных процессов, связанных с поглощением соединений цинка серосодержащими сорбентами.

Цель настоящей работы – исследование и описание регрессионными моделями закономерностей процесса извлечения ионов Zn(II) модифицированным цеолитом из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние модификации на структуру природных цеолитов и образование комплексов тяжелых металлов на поверхности модифици-

рованных цеолитов подтверждали характером ИК-спектров, полученных на ИК-Фурье спектрометре Vertex70 (Аналитический центр коллективного пользования СО РАН).

Методика экспериментального исследования сорбции из водных растворов ионов цинка следующая. Навеску сорбента массой (m) 0,2 г встряхивали 3 ч с исследуемым раствором соли объемом (V) 20 мл шейкером S-3.02.08.М. Концентрация оставшихся ионов цинка определялась анализатором жидкости Флюорат-02 флуориметрическим методом¹.

Величина сорбции (A , мг/г) оценивалась по изменению содержания ионов цинка в водном растворе:

$$A = V(C_0 - C_k) / m,$$

где C_0 и C_k – начальная и конечная концентрация ионов цинка в растворе соответственно, мг/л.

Процесс сорбции Zn^{2+} на модифицированном цеолите изучался в статических условиях на модельных растворах, которые готовили на дистиллированной воде по ГОСТ 6709-72. Для снятия изотерм сорбции в модельных растворах использовали метод постоянных навесок сорбента с различными концентрациями ионов Zn.

Содержание ионов H^+ в растворе (рН) определяли с помощью рН-метра (рН = 410) и регулировали добавлением 0,1 н раствора NaOH или HCl.

Для каждой концентрации Zn и величины рН в водном растворе проводилось не менее трех экспериментов по установлению величины сорбции. Каждая точка на графике – среднearифметическое значение трех опытов. Если отклонение результатов опытов составляло более 10 %, проводились дополнительные эксперименты.

Исследование регенерации сорбента проводили в насыщенных ионами цинка(II) модельных растворах в динамических условиях при $T = 20^\circ C$. Степень десорбции (E , %) Zn рассчитывали по формуле

$$E = 100 \% \frac{V \times C}{m \times A},$$

где V – пропущенный объем, мл; C – концентрация ионов Zn в пропущенном объеме, мг/л.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в пакете Statgraphics Plus.

По наибольшему значению коэффициента детерминации (R^2 , %) выявлялся вид регрессионной модели.

¹ Методика М 01-01-2010. ПНД Ф 14.1:2:4.183-02. МУК 4.1.1256-03. Определение цинка в воде. 2014 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.lumex.ru/metodics/14AR01.05.06-1.pdf> (10.08.2016).

Значение R^2 показывает, сколько процентов экспериментальных данных описывается найденным уравнением регрессии. Скорректированный коэффициент детерминации (R^2_c , %) использовался для оценки тесноты связи между независимой и зависимой переменными, а среднеквадратическая (σ) и абсолютная (Δ) ошибки – для оценки точности модели. По критерию Дарбина – Уотсона (DW) судили об отсутствии автокорреляции в опытных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ИК-спектры цеолита, модифицированного серосодержащим полимером, до и после сорбции Zn^{2+} из водного раствора. Различия в ИК-спектрах природного цеолита Холинского месторождения и модифицированного объяснены в работе [20].

В спектре сорбента, насыщенного ионами Zn^{2+} (рис. 1, б), подавляются полосы 2955 и 2903 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям C–H. Полоса 1401 cm^{-1} снижает свою интенсивность, что указывает на участие фрагмента C–S–C в координации с металлом [22]. Изменяется также структура полосы

1052 cm^{-1} , которая смещается на 20 cm^{-1} в коротковолновую область (1072 cm^{-1}) и претерпевает существенное уширение. Это указывает на изменение каркаса цеолита в процессе сорбции. Полоса 716 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C–S, также претерпевает значительные изменения и проявляется при 726 cm^{-1} , что дополнительно свидетельствует об участии атомов S в координации с ионами Zn^{2+} .

Кроме того, появляется полоса 3622 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям O–H, не связанным водородной связью, что может соответствовать десорбции воды с поверхности сорбента за счет ее вытеснения ионами Zn^{2+} .

На рис. 2 приведена аппроксимация экспериментальных изотерм адсорбции ионов Zn (точки на графике) при температуре 20 °C, pH = 3, уравнениями Фрейндлиха (рис. 2, а) и Ленгмюра (рис. 2, б). При этом уравнением Фрейндлиха описывается только 40 % экспериментальных данных изотерм адсорбции ионов Zn модифицированным цеолитом, а уравнением Ленгмюра – 71 %, что не удовлетворяет условиям адекватности модели.

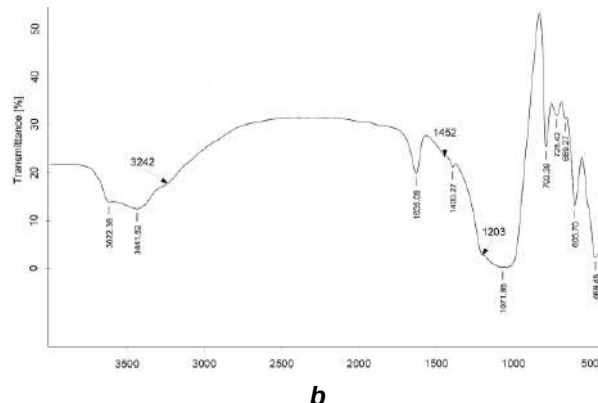
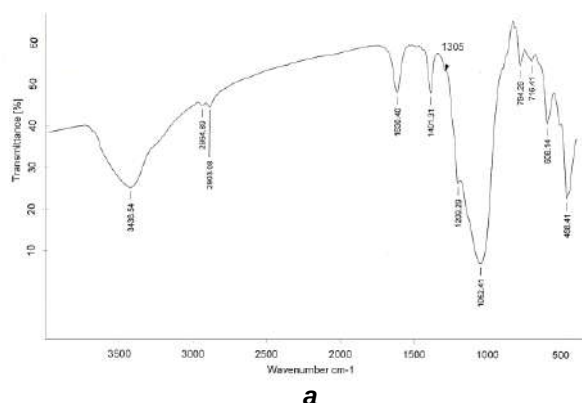
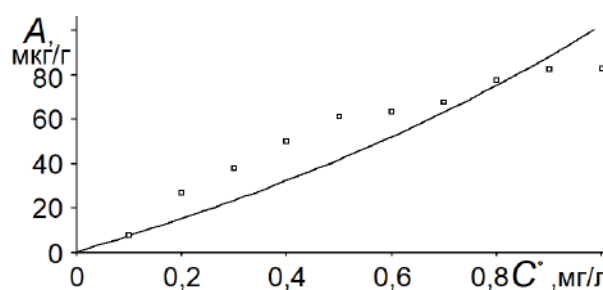
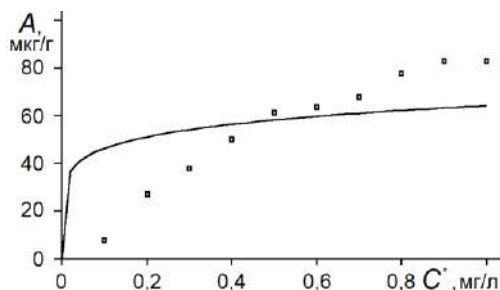


Рис. 1. ИК-спектры цеолита, модифицированного серосодержащим полимером (а), и цеолита после сорбции Zn^{2+} из водного раствора концентрации 1 мг/л в течение 3 ч (б)

Fig. 1. IR-spectra of a sulfur-containing polymer modified zeolite (a) and zeolite after Zn^{2+} sorption from an aqueous solution with a concentration of 1 mg / l for 3 hours (b)



$$A_{Zn} = 64,188 C_0^{1/7}, R^2 = 40,0\%$$

$$A_{Zn} = -225,25 \frac{-0,312 C_0}{1 - 0,312 C_0}, R^2 = 71,4\%$$

Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных изотерм адсорбции

Fig. 2. Approximations of experimental adsorption isotherms by the equation of Freundlich (a) and Langmuir (b)

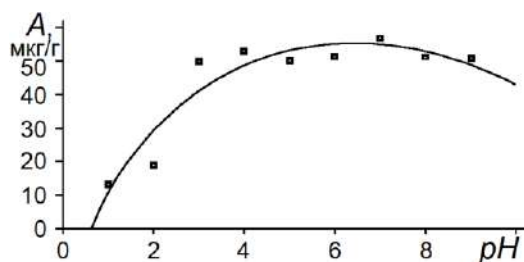


Рис. 3. Зависимость извлечения Zn^{2+} от pH водного раствора

Fig. 3. Relationship between Zn^{2+} extraction and aqueous solution pH

Влияние pH на адсорбционную активность (A , мкг/г) извлечения Zn^{2+} из водного раствора представлено на рис. 3 ($C_0 = 0,5$ мг/л), где точки – экспериментальные данные, линия – регрессионная зависимость влияния pH, описываемая моделью:

$$A = -53,608 + 64,816 \cdot pH^{0,4} - 0,663pH^2. \quad (1)$$

Критерии адекватности регрессии (1) приведены в табл. 1.

Таблица 1

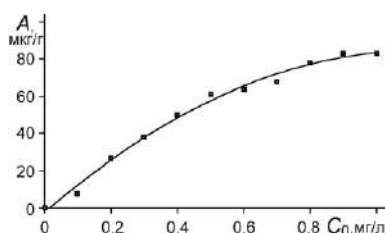
Критерии адекватности регрессионных моделей

Table 1

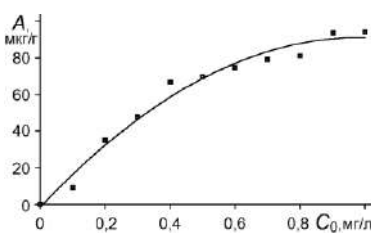
Adequacy criteria for the regression models

Номер модели	R^2 , %	R^2_c , %	DW	σ	Δ
(1)	87,70	83,60	2,73	6,49	4,3
(2)	99,17	98,96	1,61	2,97	2,06
(3)	97,87	97,33	1,51	5,26	3,79
(4)	99,13	98,92	2,09	3,56	2,35
(5)	98,30	97,16	2,04	1,40	0,90
(6)	99,51	99,18	2,29	1,87	1,13
(7)	98,23	97,04	2,68	4,01	2,39
(9)	99,87	99,85	2,44	1,53	1,02

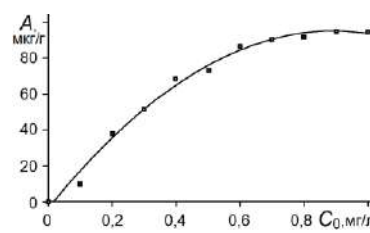
Об адекватности найденных регрессий экспериментальным данным можно судить по рис. 4, на котором представлен результат сопоставления расчетных значений величины адсорбции (A_p) по модели (1) с опытными данными ($A_э$).



a



b



c

Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Zn при температуре, °C: 20 (a), 40 (b), 60 (c)

Fig. 5. Zn ions adsorption isotherms at temperatures, °C: 20 (a), 40 (b), 60 (c)

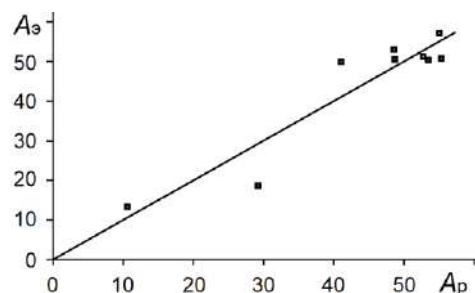


Рис. 4. Сопоставление расчетных значений (A_p) с опытными данными ($A_э$)

Fig. 4. Calculated values of adsorption (A_p) versus experimental ($A_э$) data

Из полученной зависимости (см. рис. 3) очевидно, что диапазон значений pH, обеспечивающий наибольшие значения сорбционной емкости по отношению к ионам цинка, составляет от 3 до 9, что соответствует результатам, представленным в работе [23]. При $pH > 9$ происходит гидролиз, что снижает величину сорбции. Из необходимого условия максимума функции (1) найдем оптимальное значение величины pH^* :

$$\frac{dA}{dpH} = 24,11 - 1,899 \cdot 2 \cdot pH = 0 \rightarrow pH^* = \frac{24,11}{1,899 \cdot 2} = 6,348.$$

Найдены зависимости адсорбционной активности (A , мкг/г) по отношению к ионам Zn от начальной концентрации металла (C_0 , мг/л) при разных температурах (время адсорбции – 3 ч, $pH = 7$):

$$20^\circ C \quad A = -2,174 + 153,582C_0 - 68,100C_0^2, \quad \frac{dA}{dC_0}(C_0 = 0,4 \frac{мг}{л}) = 153,582 - 136,2C_0 = 99,10 \text{ мг/л}. \quad (2)$$

$$40^\circ C \quad A = -1,212 + 187,732C_0 - 95,478C_0^2, \quad \frac{dA}{dC_0}(C_0 = 0,4 \frac{мг}{л}) = 187,732 - 190,956C_0 = 111,35 \text{ мг/л}. \quad (3)$$

$$60^\circ C \quad A = -3,518 + 219,761C_0 - 122,879C_0^2, \quad \frac{dA}{dC_0}(C_0 = 0,4 \frac{мг}{л}) = 219,761 - 245,758C_0 = 121,46 \text{ мг/л}. \quad (4)$$

Данные зависимости, адекватно описываемые параболами (2)–(4), графически представлены на рис. 5. Критерии адекватности приведены в табл. 1.

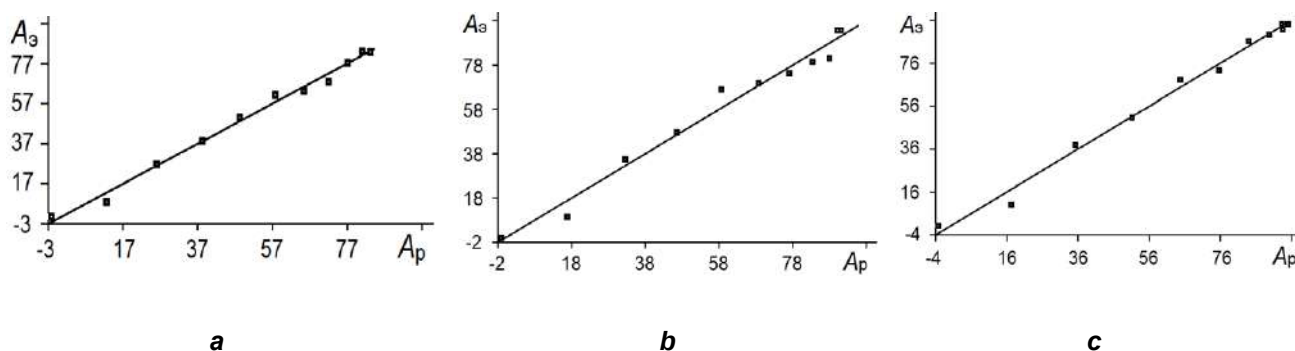


Рис. 6. Адсорбция ионов Zn: опытные данные ($A_{\text{Э}}$) и расчетные значения ($A_{\text{Р}}$):
а – модель (2); б – модель (3); с – модель (4)

Fig. 6. Zn ions adsorption: experimental data (A_{E}) and calculated values (A_{P}):
а – model (2); б – model (3); с – model (4)

Об адекватности найденных регрессий экспериментальным данным можно судить по рис. 6, на котором представлены расчетные значения величины адсорбции $A_{\text{Р}}$ по моделям (2)–(4).

Закономерности кинетики сорбции ионов Zn^{2+} от времени адсорбции (t , мин) при различных значениях C_0 и температуре 20°C описываются нелинейными моделями. Из необходимого условия максимизации сорбционной емкости ($dA/dC_0 = 0$) найдено оптимальное время сорбции t^* :

$$C_0 = 0,2 \text{ мг/л} \quad A = 0,697 + 3,612 \times t^{0,5} - 0,002 \times t^2, \quad (5)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 3,612 t^{-0,5} - 0,002 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{1,806}{0,004} \right)^{2/3} = 12,68 \text{ мин.}$$

$$C_0 = 0,5 \text{ мг/л} \quad A = 0,478 + 8,424 t^{0,5} - 0,003 t^2, \quad (6)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 8,424 t^{-0,5} - 0,003 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{4,212}{0,006} \right)^{2/3} = 78,99 \text{ мин.}$$

$$C_0 = 1,0 \text{ мг/л} \quad A = 0,117 + 7,80 t^{0,5} - 0,001 t^2, \quad (7)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 7,8 t^{-0,5} - 0,001 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{3,9}{0,002} \right)^{2/3} = 156,08 \text{ мин.}$$

Критерии адекватности моделей (5)–(7) указаны в табл. 1 и графически представлены на рис. 7.

Следует отметить, что адсорбционный процесс протекает довольно интенсивно: с увеличением значения C_0 с 0,2 до 0,5 мг/г адсорбционная активность возрастает с 20 до 55 мг/г. При низких значениях C_0 время достижения равновесия существенно сокращается, что может быть обусловлено влиянием уменьшения скорости диффузии ионов к поверхности сорбента. Однако значение равновесной адсорбционной емкости при этом существенно уменьшается.

На рис. 8 дано сопоставление рассчитанных по моделям (5)–(7) значений величины сорбции ($A_{\text{Р}}$) с экспериментальными данными ($A_{\text{Э}}$).

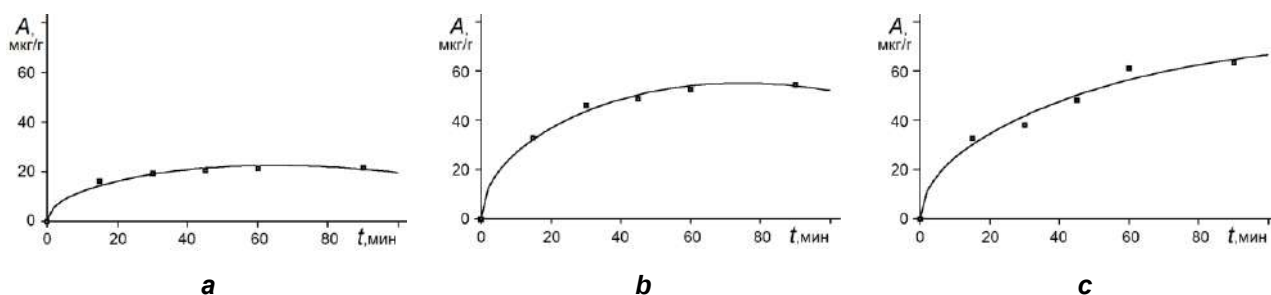


Рис. 7. Кинетика сорбции ионов Zn^{2+} при различной концентрации, мг/л: 0,2 (а); 0,5 (б); 1,0 (с)

Fig. 7. Sorption kinetics curves of Zn^{2+} ions at different C_0 , mg / l: 0.2 (a); 0.5 (b); 1.0 (c)

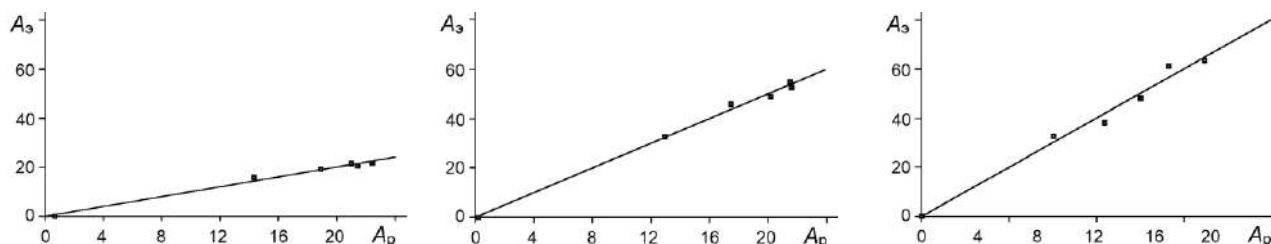


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных данных $A_{\text{Э}}$ с расчетными $A_{\text{Р}}$ по моделям: (5) – а; (6) – б; (7) – с

Fig. 8. Comparison of experimental A_{E} and calculated A_{P} data according to the models: (5) – а; (6) – б; (7) – с

Кинетические кривые $C_k = f(t)$ при разных температурных режимах раствора описываются экспоненциальными моделями, значения параметров и критериев достоверности которых указаны в табл. 2:

$$C_k = a \exp(-b \cdot t). \quad (8)$$

Таблица 2
Параметры кинетических кривых и критерии адекватности моделей (8)

Table 2
Kinetic curve parameters and model adequacy criteria (8)

Температура раствора, °C	a	b	R ² , %	R ² _{cr} , %	DW	σ	Δ
20	0,028	2,771	99,33	99,16	2,48	2·10 ⁴	1·10 ⁴
40	0,011	2,538	98,84	98,56	2,53	1·10 ⁴	8·10 ⁵
60	0,002	1,348	76,99	71,24	—	3·10 ⁴	2·10 ⁴

Первая производная кинетической кривой (8) имеет также экспоненциальный вид:

$$\frac{dC_k}{dt} = -a \cdot b \exp(-b \cdot t).$$

поэтому получить константу скорости сорбции не удалось.

На рис. 9 приведена кинетическая кривая при температуре водного раствора 20 °C. Регенерацию сорбента исследовали в динамических условиях при температуре 20 °C в колонке диаметром 12,3 мм, высотой 50 мм. Высота слоя адсорбента – 20 мм; навеска адсорбента – 2 г; объем, занимаемый слоем сорбента, – 2,4 мл; удельный объем – 1,2 мл/г. Элюентом служил 6%-й раствор соляной кислоты. Регенерация сорбента описывается линейной регрессией:

$$E = -3,314 + 1,055t. \quad (9)$$

Критерии адекватности регрессии (9) см. в табл. 1.

Экспериментально установлено, что время полной регенерации сорбента не превышает 100 мин. Сорбент переносит 6 циклов «сорбция – десорбция».

Из графиков, представленных на рис. 10, видно, что модификация поверхности цеолита серосодержащим полимером позволила увеличить его сорбционную способность в 4,5 раза по сравнению с природным цеолитом и в 9 раз

– по сравнению с активированным углем.

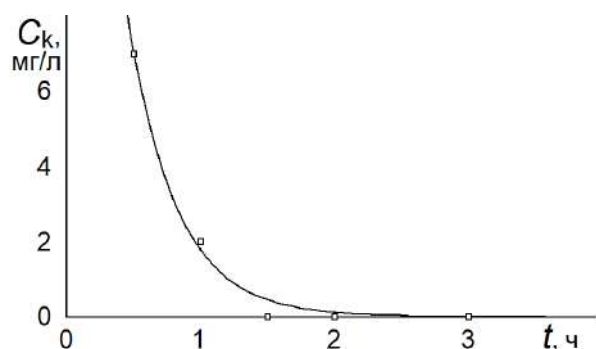


Рис. 9. Кинетическая кривая при температуре 20 °C, описываемая моделью $C_k = 0,028 \exp(-2,771t)$

Fig. 9. Kinetic curve at a temperature of 20 °C described by the model $C_k = 0,028 \exp(-2,771t)$

Кинетика сорбции ионов Zn для различных сорбентов представлена на рис. 10.

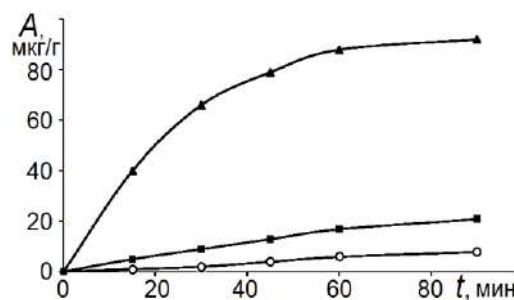


Рис. 10. Кинетика сорбции ионов Zn для сорбентов: активированный уголь (○), природный цеолит (■), модифицированный цеолит (▲)

Fig. 10. Kinetics of Zn ions sorption for sorbents: activated carbon (○), natural zeolite (■), modified zeolite (▲)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована адсорбционная способность модифицированного цеолита к ионам цинка на модельных растворах. Представленные экспериментальные результаты демонстрируют эффективное извлечение ионов цинка из водных сред.

Найденные модели регрессии могут быть использованы для расчета оптимальных параметров процесса извлечения соединений цинка(II) из технологических сред с применением цеолита, модифицированного серосодержащим полимером.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники; 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.

3. Колотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионнообменные системы. М.: Химия, 1986. 286 с.
4. Inamuddin I., Luqman M. Ion Exchange Tec-

hnology I: Theory and Materials. Springer Science & Business Media Springer. Dordrecht. Heidelberg. New York. London, 2012. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8>

5 Солдатов В.С. Волокнистые иониты для сорбции ионов тяжелых металлов // Теория и практика сорбционных процессов. 1991. N 21. С. 154–164.

6. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and wastewaters by ion-exchange method // Chemosphere. 2004. Vol. 56. Issue 2. P. 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

7. Yamazaki H., Inoue Y., Kikuchi N., Kurihara H. Ion-exchange properties and thermal stability of hydrous titanium(IV) – zirconium(IV) oxide ion exchanger // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. Vol. 64 Issue 2. P. 566–575.

8. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Каляева М.И. Композиционные сорбенты для извлечения тяжелых металлов: итоги последних лет // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. N 11. С. 101–113.

9. Ануров С.А., Белевич А.А., Яттара Б. Очистка сточных вод от тяжелых металлов минеральными поглотителями // Современные наукоемкие технологии. 2018. N 2. С. 9–14.

10. Скороходов В.И., Аникин Ю.В., Радионов Б.К. Сорбционное извлечение цветных металлов из шахтных вод // Цветные металлы. 2000. N 11-12. С. 71–73.

11. Ласкорин Б.Н., Голдобина В.А., Жукова Н.Г., Писаренко Л.Н. Сорбция меди различными ионитами из сернокислых рудных растворов и пульп // Цветные металлы. 1970. N 10. С. 20–27.

12. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

13. Обуздина М.В., Руш Е.А., Шалунц Л.В. Решение экологических проблем очистки сточных вод путем создания сорбента на основе цеолита // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. N 8. С. 20–25. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-8-20-25>

14. Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // Вестник ИрГТУ. 2010. N 4 (44). С. 134–138.

15. Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Т. 5. N 2 (62). С. 172–175.

16. Aslamova V.S., Chernysheva E.A., Grabel'nykh V.A., Levanova E.P., Russavskaya N.V. Re-

gression analysis of the regularities of extraction of zinc and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin // Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

17. Макаров А.В., Синеговская Л.М., Корчевин Н.А. Физико-химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах // Вестник ИрГТУ. 2013. N 2 (73). С. 147–154.

18. Пат. № 2475299. Российская Федерация. Способ получения серосодержащих сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, С.В. Терек [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ИрГУПС. № 2010153438/05; заявл. 27.12.2010, опубл. 20.02.2013. Бюл. № 5.

19. Пат. № 2624319. Российская Федерация. Способ получения сорбента для извлечения соединений тяжелых металлов из сточных вод / М.В. Обуздина, Е.А. Руш, А.В. Днепровская, Л.В. Шалунц, О.Н. Игнатова, Е.П. Леванова [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ИрГУПС. № 2016112068; заявл. 30.03.2016; опубл. 03.07.2017. Бюл. № 19.

20. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А. Моделирование процессов адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 351–359. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359>

21. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Руш Е.А. Регрессионные модели извлечения ионов никеля из водных растворов модифицированным цеолитом // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-31): сб. тр. XXXI Междунар. науч. конф.: в 12 т. (Санкт-Петербург, 10–14 сентября 2018 г.). Т. 10. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, 2018. С. 37–40.

22. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / пер. с англ. Н.М. Сергеева, Б.Н. Тарасевича. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.

23. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн Кхань Зуй, Абуова Г.Б., Утюбаева Н.В. Новый сорбент для очистки воды от ионов токсичных металлов // Естественные науки. 2009. N 4 (29). С. 150–158.

REFERENCES

1. Ashirov A. *Ion-exchange treatment of wastewater, solutions and gases*. Leningrad: Khimiya, 1983; 295 p. (In Russian)

2. Kel'tsev NV. *Basics of adsorption technology*. Moscow: Khimiya, 1984; 592 p. (In Russian)

3. Kolotov YuA, Zolotarev PP, El'kin GE. *The-*

oretical basis of ion exchange. Complex ion-exchange systems. Moscow: Khimiya, 1986; 286 p. (In Russian)

4. Inamuddin I, Luqman M. *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Springer Science & Business Media Springer. Dordrecht. Heidelberg. New York. London, 2012; 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8>

5. Soldatov BC. Fibrous ion exchangers for sorption of heavy metal ions. *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*. 1991;21:154–164. (In Russian)

6. Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004;56(2):91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

7. Yamazaki H, Inoue Y, Kikuchi N, Kurihara H. Ion-exchange properties and thermal stability of hydrous titanium(IV) – zirconium(IV) oxide ion exchanger. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1991;64(2):566–575.

8. Ikanina EV, Markov VF, Kalyaeva MI. Composite sorbents for recovery of heavy metals: the results of the recent years. *Butlerovskie soobshcheniya* = Butlerov Communications. 2016;48(11): 101–113. (In Russian)

9. Anurov SA, Belevich AA, Yattara B. Wastewater treatment from heavy metals by mineral scavengers. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* = Modern High Technologies. 2018;2:9–14. (In Russian)

10. Skorokhodov VI, Anikin YuV, Radionov BK. Sorption extraction of non-ferrous metals from shaft water. *Tsvetnye metally*. 2000;11–12:71–73. (In Russian)

11. Laskorin BN, Goldobina VA, Zhukova NG, Pisarenko LN. Sorption of copper by various ion exchangers from sulphate ore solutions and pulps. *Tsvetnye metally*. 1970;10:20–27. (In Russian)

12. Chelishchev NF. *Zeolites are a new type of mineral raw material*. Moscow: Nedra, 1987; 176 p. (In Russian)

13. Obuzdina MV, Rush EA, Shalunc LV. Solving environmental problems of wastewater treatment by creating a zeolite based sorbent. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* = Ecology and Industry of Russia. 2017;21(8):20–25. (In Russian) <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-8-20-25>

14. Domracheva VA, Vescheva EN. Modification of carbon sorbents to improve the efficiency of heavy metals extraction from sewage and technogenic entities. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2010; 4:134–138. (In Russian)

15. Shachneva EY, Polyakov OA. Sorption-photometric determination of lead and cadmium in industrial facilities. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta* = Bulletin of Kemerovo State University. 2015;(2-5):172–175. (In Russian)

16. Aslamova VS, Chernysheva EA, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV. Regression analysis of the regularities of extraction of zinc and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(4):174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

17. Makarov A, Sinegovskaya L, Korchevin N. Physico-chemical studies of heavy metal ions sorption by modified aluminum silicates. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2013;2:147–154. (In Russian)

18. Redinova AV, Ignatova ON, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV, Terek SV, et al. Method of producing sulphur-containing sorbents for removing heavy metals from waste water. Patent RF, no. 2475299; 2016. (In Russian)

19. Obuzdina MV, Rush EA, Dneprovskaya AV, Shalunts LV, Ignatova ON, Levanova EP, et al. Method of obtaining a sorbent to extract heavy metals from wastewater. Patent RF, no. 2624319, 2016. (In Russian)

20. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Grabel'nykh VA. Modelling the process of adsorption in the liquid-solid system: Regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by zeolite from the Kholinskoye deposit modified by a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(2):351–359. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359>

21. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Rush EA. Regression models for the extraction of nickel ions from aqueous solutions with modified zeolite. In: *Mathematical Methods in Engineering and Technology (MMTT-31): Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*. 10–14 September 2018, St. Petersburg. St. Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. 2018, vol. 10, p. 37–40. (In Russian)

22. Silverstein R, Webster F, Kiml D. Spectrometric identification of organic compounds. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2011; 557 p. (In Russian)

23. Alykov NM, Pavlova AV, Nguen Khan' Zuj, Abuova GB, Utyubaeva NV. New sorbent for cleaning water from toxic metal ions. *Estestvennye nauki* = Natural Sciences. 2009;4:150–158. (In Russian)

Критерии авторства

Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Асламова Вера Сергеевна,

д.т.н., профессор,
Иркутский государственный университет
путей сообщения,
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
e-mail: aslamovav@yandex.ru

Шалунц Лиана Валерьевна,

соискатель,
Центр охраны окружающей среды ВСЖД –
филиал ОАО «РЖД»,
664033, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 7,
Российская Федерация,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Грабельных Валентина Александровна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Асламов Александр Анатольевич,

к.т.н., доцент,
Ангарский государственный технический
университет
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru

Contribution

Vera S. Aslamova, Liana V. Shalunc, Valentina A. Grabel'nykh, Alexander A. Aslamov performed the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Vera S. Aslamova, Liana V. Shalunc, Marina V. Obuzdina, Valentina A. Grabel'nykh, Alexander A. Aslamov have equal author's rights and bear equal responsibility for the plagiarism.

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 AUTHORS

Vera S. Aslamova,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk State Transport University,
15 Chernyshevsky St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: aslamovav@yandex.ru

Liana V. Shalunc,

Applicant,
Center of environmental protection of East-Siberian railway – branch of JSC "RRW",
7 Karl Marx St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Valentina A. Grabel'nykh,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1 Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Alexander A. Aslamov,

Cand. Sci. (Chemistry), Associated Professor,
Angarsk State Technical University,
60 Tchaikovsky St., Angarsk 665835,
Russian Federation,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru

Original article / Оригинальная статья

УДК 606

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-39-47>

Pilot submerged cultivation of *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 micromycete

© Danis D. Ziganshin*, Anna A. Egorshina**, Mikhail A. Luk'yantsev**,
Alexander S. Sirotkin*

*Kazan National Research Technological University
Kazan, Russian Federation

**Organic park Ltd, Kazan, Russian Federation

Abstract: The study is aimed at developing a pilot industrial method for producing a biofungicide based on the fungus of *Trichoderma* genus. The cultivation was carried out by submerging in a pilot industrial bioreactor line with an inoculation bioreactor having a total volume of 10 litres and a working bioreactor with a total volume of 100 litres. Czapek's modified nutrient medium was used with yeast extract and molasses replacing sucrose, g/L: molasses – 20; yeast extract – 7; NaNO_3 – 2; K_2HPO_4 – 1; MgSO_4 – 0.5; KCl – 0.5; FeSO_4 – 0.01. Cultivation was carried out maintaining the following parameters: temperature – 27 ± 0.5 °C; culture medium mixing speed – 600 rpm; aeration intensity – 1 L of air per 1 L of culture medium per min. The inoculum was grown on a nutrient medium of a similar composition in rocking flasks with a total and a working volume of 750 and 100 mL, respectively. Inoculated flasks were incubated using an Innova 40R shaker incubator (New Brunswick, USA) at 200 rpm for 22–24 h until a dry biomass index of 6.5–7.5 g/L was achieved. Conidia concentration was calculated using a Goryaev camera. Liquid cultivation was selected due to its relatively short process time. In addition, unlike solid-phase, the submerged cultivation provides for the accumulation of numerous secondary metabolites having antagonistic activity against phytopathogens in the finished form of the preparation. The object of the study was the *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 strain with antagonistic activity against many phytopathogens. From a technical and economic point of view, the culture transfer to an inoculation bioreactor in an amount of 5 % vol. was established to be justified as a result of the experiments. The effect of various time values for cultivation in inoculation bioreactor on the growth rate of micromycetes in a working bioreactor was studied. The optimal time for transfer to a working bioreactor was determined to be within 20–24 h. At the end of the cultivation process, the conidia concentration was equal to $1.9 \cdot 10^8$ conidia/mL.

Keywords: submerged cultivation, *Trichoderma*, biofungicide, pilot cultivation

Information about the article: Received March 16, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Ziganshin D.D., Egorshina A.A., Luk'yantsev M.A., Sirotkin A.S. Pilot submerged cultivation of *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 micromycete. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):39–47. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-39-47>

Глубинное культивирование микромицета *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1323 в опытно-промышленных условиях

Д.Д. Зиганшин*, А.А. Егоршина**, М.А. Лукьянцев**, А.С. Сироткин*

* Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

** ООО «Органик парк», г. Казань, Российская Федерация

Резюме: Цель данного исследования – разработка опытно-промышленного метода получения био-фунгицида на основе гриба рода *Trichoderma*. Культивирование проводилось глубинным способом в опытно-промышленной линии ферментеров с ферментером-инокулятором общим объемом 10 л и рабочим ферментером общим объемом 100 л. В качестве питательной среды была использована

модифицированная среда Чапека с добавлением дрожжевого экстракта и заменой сахарозы на мелассу, г/л: меласса – 20; дрожжевой экстракт – 7; NaNO_3 – 2; K_2HPO_4 – 1; MgSO_4 – 0,5; KCl – 0,5; FeSO_4 – 0,01. Культивирование проводилось с поддержанием следующих параметров: температура – $27 \pm 0,5$ °C; скорость перемешивания культуральной среды – 600 об./мин; интенсивность аэрации – 1 л воздуха на 1 л питательной среды в мин. Инокулят выращивался на питательной среде аналогичного состава в качалочных колбах объемом 750 мл с рабочим объемом 100 мл. Инокулированные колбы инкубировались на шейкере-инкубаторе Innova 40R (New Brunswick, США) при 200 об./мин в течение 22–24 ч до достижения показателя сухой биомассы в пределах 6,5–7,5 г/л. Подсчет концентрации конидий осуществляли с использованием камеры Горяева. В качестве метода культивирования было выбрано жидкостное в связи с его относительно быстрым протеканием. Кроме того, в отличие от твердофазного культивирования глубинное позволяет аккумулировать в готовой товарной форме препарата многочисленные вторичные метаболиты, обладающие антагонистической активностью по отношению к фитопатогенам. В качестве объекта исследования выступал штамм *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1323, обладающий антагонистической активностью по отношению ко многим фитопатогенам. В результате проведенных экспериментов было установлено, что с технико-экономической точки зрения обосновано внесение культуры для засева ферментера-инокулятора в количестве 5 % об. Изучено влияние различной продолжительности культивирования в ферментере-инокуляторе на скорость роста микромицета в рабочем ферментере. Определено, что оптимальное время для пересева в рабочий ферментер находится в пределах 20–24 ч. По окончании процесса культивирования концентрация конидий составила $1,9 \cdot 10^8$ конидий/мл.

Ключевые слова: глубинное культивирование, *Trichoderma*, биофунгицид, опытно-промышленное культивирование

Информация о статье: Дата поступления 16 марта 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Зиганшин Д.Д., Егоршина А.А., Лукьянцев М.А., Сироткин А.С. Глубинное культивирование микромицета *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1323 в опытно-промышленных условиях. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 39–47. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-39-47>

INTRODUCTION

In all developed countries today, a tendency is observed towards the limitation of chemical pesticide use in agriculture. As a consequence, research effort is actively aimed at the development of biological products forming an alternative to chemical pesticides. As a general rule, these biological products are formed on the basis of natural strains of microorganisms having useful properties for application in agriculture. Families of biological products used as biopesticides currently presented on the market are described by researchers [1, 2].

One of the most promising directions in the development of biological protective agents consists in the creation of biofungicides based on microorganisms characterised by antagonistic activity against plant pathogens. Thus, many fungal cultures of the *Trichoderma* genus are distinguished by their effectiveness against diseases of legumes, grains and fruit crops caused by other fungi and bacteria, resulting in the expediency of developing biological products based on *Trichoderma* genus micromycetes [3–6].

Biological products created on the basis of *Trichoderma* genus fungi typically have a dry commodity form, for example: Sternifag SP and Gliokladin SP (Agrobiotechnology CJSC), RootShield (Green Methods, Cuba), GMax Tricon (Green Max AgroTech, India) and others. However, during the

preparation of a dry fungus product, a native solution is formed as a waste product with many secondary metabolites having antagonistic, cellulolytic and growth-promoting activity [7–10]. In this regard, a liquid commodity form of *Trichoderma* genus fungi is advisable in creation of biological products on their basis. At the same time, in order to create a stable biological product with a sufficient shelf life in this form, maximum conidium formation with simultaneous hydrolysis of the mycelium is necessary to be ensured during the cultivation [11]. Therefore, the present study was aimed at the development of the technology of submerged cultivation of the *Trichoderma* genus fungus for obtaining a biofungicide.

EXPERIMENTAL PART

The *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 strain (Organic Park LLC, Republic of Tatarstan, Russia) with antagonistic activity against many phytopathogens represented the object of the study [12].

The cultivation was carried out in a pilot industrial bioreactor line with an inoculation bioreactor having a total volume of 10 L and a working bioreactor having a total volume of 100 L (BI Bio, China).

During the cultivation, the following parameters were controlled: temperature – $27 \pm 0,5$ °C; cul-

ture medium mixing speed – 600 rpm; aeration intensity – 1 L of air per 1 L of culture medium per min. Continuous measurement was carried out using Mettler Toledo 405-dpas-sc-k8s/120 potentiometric sensors and InPro 6820/12/120 polarographic sensors (Switzerland) without adjusting the pH of the medium or the concentration of dissolved oxygen (pO_2).

A modified Czapek nutrient medium was used with yeast extract and molasses replacing sucrose, g/L: molasses – 20; yeast extract – 7; $NaNO_3$ – 2; K_2HPO_4 – 1; $MgSO_4$ – 0.5; KCl – 0.5; $FeSO_4$ – 0.01 [13].

The inoculum was grown on a nutrient medium of a similar composition in rocking flasks with a total and working volume of 750 and 100 mL respectively. Inoculated flasks were incubated by an Innova 40R shaker incubator (New Brunswick, USA) at 200 rpm for 22-24 h until a dry biomass index of 6.5-7.5 g/L was reached.

Determination of absolutely dry biomass was carried out according to a known method [14] using an Ohaus Advanturer Pro AV 264 C analytical balances (China) and an Eppendorf 5804 R centrifuge (Germany).

Micromycete conidia were calculated according to the standard method presented in [15] using a Goryaev camera with 50-fold sample dilution.

RESULTS AND DISCUSSION

The amount of culture required for inoculation was determined at the initial stage of the work. Culture volume values of 1, 5 and 10 % of the nutrient medium volume in the bioreactor were selected. Moreover, cultivation was carried out only in inoculation bioreactors without subculturing to working bioreactors.

Taking into account that, throughout the entire cultivation process, the bioreactors maintain a constant temperature, the intensity of mixing and aeration of the medium, as well as the concentration of dissolved oxygen, can be considered as one of the con-

trol parameters of cultivation, since the value of this parameter decreases with increasing concentration of viable cells actively consuming oxygen and increases following the start of conidia formation and hydrolysis of mycelium due to a decrease in concentration of aerobic cell culture. Thus, it is possible to estimate the growth phase of the microorganism according to the obtained concentration plots for dissolved oxygen. In this case, a weak or absent change dynamics in the oxygen concentration immediately following inoculation is a possible means of indicating the culture being in a lag phase associated with growth retardation following subculturing in fresh nutrient medium [16]. A short lag phase duration is evidence of the activity of the culture and the presence of young cells in it.

The dynamics of changes in the acidity of the culture fluid appear to be no less important for the analysis of the cultivation process. In the lag phase of the cultivation process, no change in pH value is observed or else it changes very slightly due to the low activity of microorganisms; this is also true of the concentration of dissolved oxygen. Subsequently, a sharp acidification of the medium occurs due to the active consumption of, first of all, glucose metabolised in aerobic respiration to acetyl-CoA entering the Krebs cycle with the formation of organic acids [17]. Excess acid is removed from the cell into the culture fluid, resulting in the acidification of the latter. A further increase in pH may indicate the use of synthesised acids in terms of a carbon source due to the exhaustion of glucose in the nutrient medium, as well as the synthesis of secondary metabolites, including antibiotic substances.

Figures 1 and 2 depict the changes in the medium acidity and the concentration of dissolved oxygen during cultivation. It should be noted that a decrease in the inoculum volume from 10 to 5 % slightly increases the lag phase of the cultivation process. A further decrease in the volume of the inoculum to 1% of the nutrient medium volume leads to an increase in the duration of the lag phase by 6 hours as compared to 10 % of the inoculum.

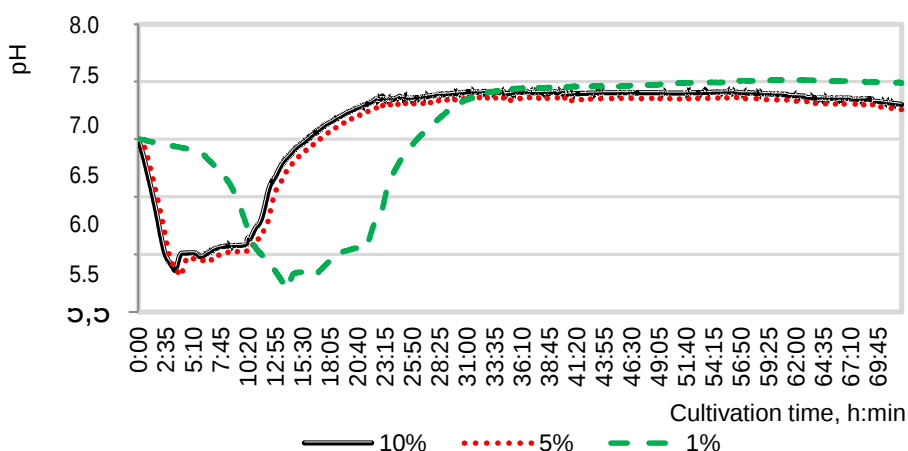


Fig. 1. pH change in the medium during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 1. Изменение pH среды в процессе культивирования *T. asperellum* ВКПМ F-1323

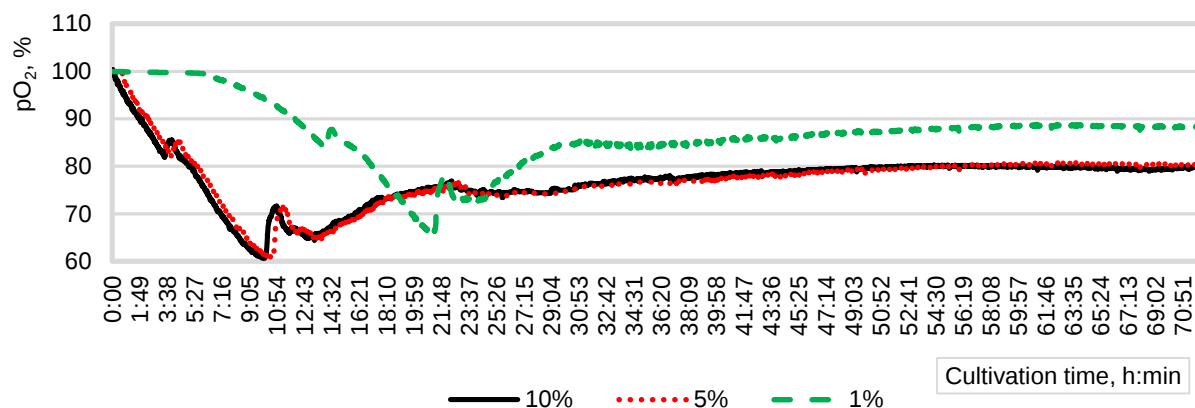


Fig. 2. Change in the concentration of dissolved oxygen pO_2 during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 2. Изменение концентрации растворенного кислорода pO_2 при культивировании *T. asperellum* ВКПМ F-1323

In Figure 3, the concentration of biomass during cultivation is shown. According to the data obtained, the difference in the values of absolutely dry biomass between the 10 and 5 % variants of the inoculum volume was within the statistical error throughout the entire measurement time. When using a 1 % inoculum volume, biomass accumulation occurred more slowly. Thus,

after 24 h of cultivation, the ADB value for 1 % of inoculum was on average by 27 % lower as compared to 10 % of inoculum. It is important to note that the total fermentation time directly depends on the rate of biomass accumulation, since a larger amount of biomass utilises the existing substrate faster; accordingly, the cultivation process is completed more quickly.

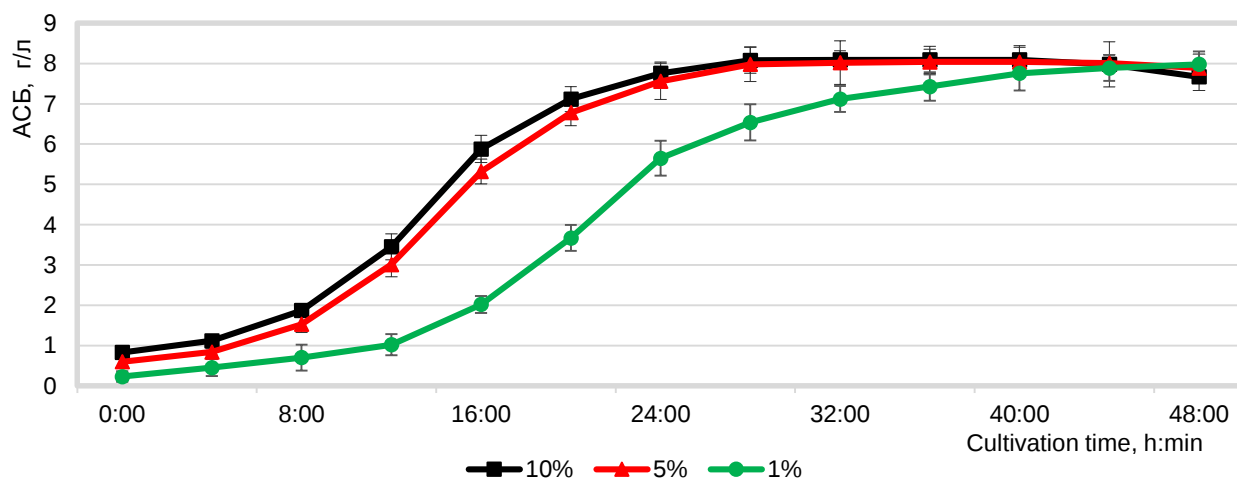


Fig. 3. Dependence of the absolutely dry biomass content on the inoculum volume during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 3. Зависимость содержания абсолютно сухой биомассы от объема инокулята в процессе культивирования *T. asperellum* ВКПМ F-1323

Thus, the accumulation of biomass by the *T. asperellum* micromycete in the inoculation bioreactor was established to occur faster in the case of an inoculum volume of 5–10 %, with no significant difference being observed between the amounts of 5 and 10 %. A decrease in the volume of the inoculum to 1 % negatively affects the rate of biomass accumulation. Therefore, from an economic point of view, a 5 % inoculum value is optimal.

At the next stage, the time optimal for the transfer of the culture from the inoculation to the working bioreactor was determined. The volume of the inoculum was set to 5 % of the nutrient medium volume in the working bioreactor. For the purposes of the study, cultivation times of 16, 20, 24 and 28 h were selected for the inoculation bioreactor.

Figures 4 and 5 depict changes in the medium acidity and the concentration of dissolved oxygen during the cultivation process.

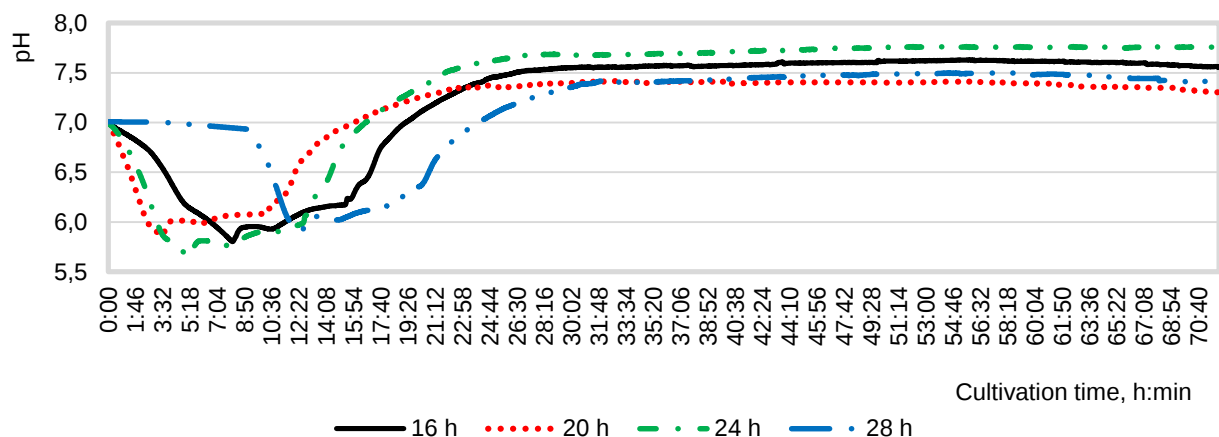


Fig. 4. pH change in the medium during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 4. Изменение pH среды при культивировании *T. asperellum* ВКПМ F-1323

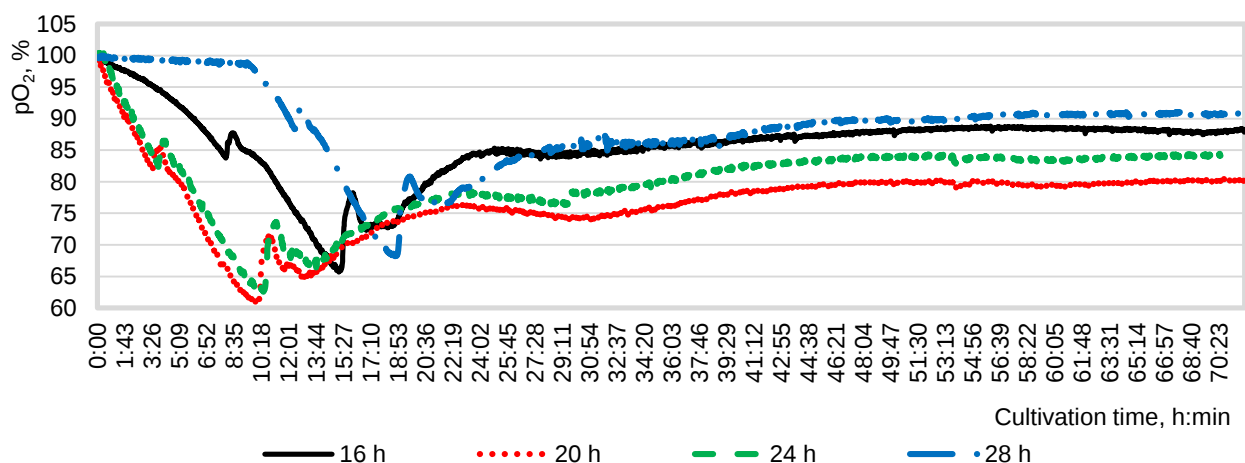


Fig. 5. Change in the concentration of dissolved oxygen during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 5. Изменение концентрации растворенного кислорода при культивировании *T. asperellum* ВКПМ F-1323

As can be seen from the data presented in Fig. 4 and 5, the optimal time range for subculturing is 20–24 h, while an increase in cultivation time in the inoculation bioreactor has a greater negative effect on the duration of the lag phase than its decrease in the working bioreactor. In the case of a short cultivation time (16 h) in the inoculation bioreactor, the lag phase duration in the working bioreactor can be assumed to increase due to insufficient biomass. At the same time, with an increase in cultivation time in the inoculation bioreactor to 28 h, the conidiation process starts to result in additional time required for the culture transition to the active growth phase following transfer to the working bioreactor.

In Figure 6, the change in the concentration of absolutely dry biomass during cultivation in the working bioreactor is provided.

As can be seen from the plots presented in Fig. 6,

when the inoculum is incubated before subculturing for 20–24 h, the most rapid biomass accumulation proceeds in the working bioreactor. Moreover, under these inoculum subculturing conditions, a steady decrease in the biomass concentration is observed after 48 h of cultivation; this is probably due to hydrolysis of the mycelium. In the case of inoculum incubation for 16 h, biomass accumulation was slower compared to the incubation time of 20–24 h. The slowest accumulation of biomass to its maximum values, starting only from the 48th day, was observed when the inoculum was incubated for 28 hours prior to subculturing.

The obtained data are comparable with changes in the acidity of the medium and the concentration of dissolved oxygen (see Fig. 4 and 5), as well as with the nature of the change in the concentration of conidia during cultivation (Fig. 7). The number of conidia was counted using a Goryaev camera.

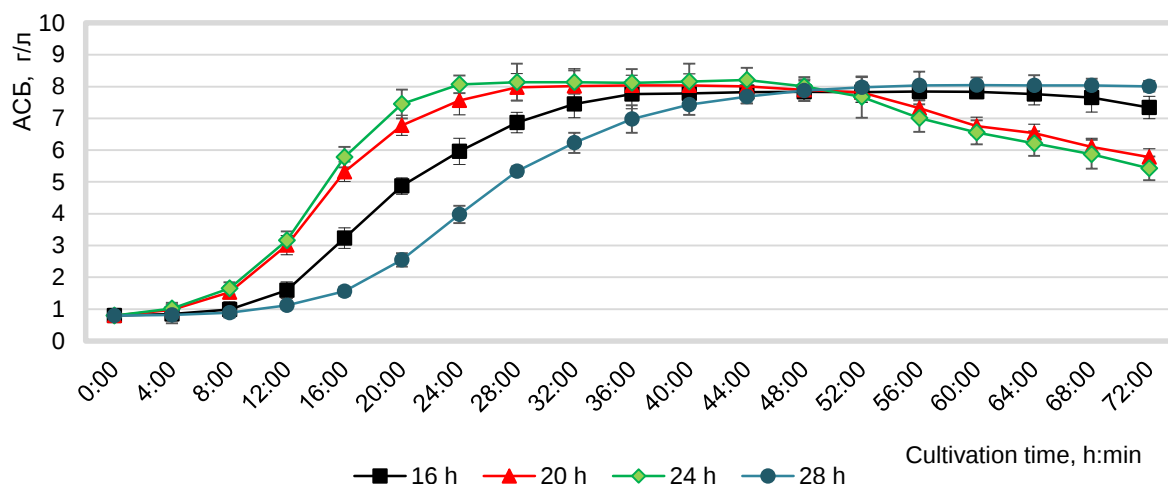


Fig. 6. Absolutely dry biomass concentration during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 6. Концентрация абсолютно сухой биомассы в процессе культивирования *T. asperellum* ВКПМ F-1323

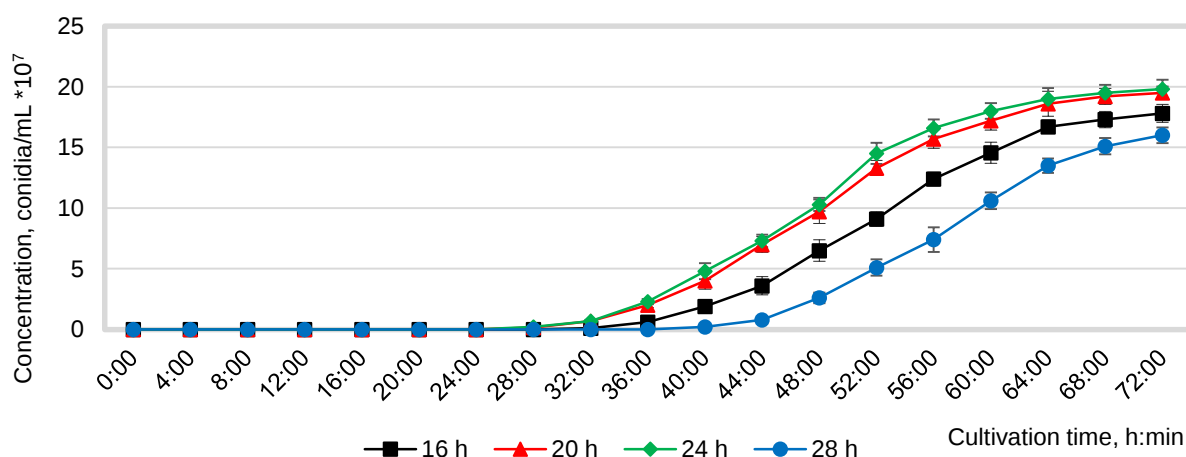


Fig. 7. Conidia concentration during the cultivation of *T. asperellum* RNCIM F-1323

Рис. 7. Изменение концентрации конидий в процессе культивирования *T. asperellum* ВКПМ F-132

From the moment of inoculating the working bioreactor to the start of the conidium formation process, the shortest time of 32 hours passed for cultivation times in the inoculation bioreactor of 20 and 24 hours with the difference between these two options was within the statistical error during the entire cultivation process. When the cultivation time in the inoculator is reduced to 16 hours, the conidiation process begins 4 hours later. Following 72 hours of cultivation in the working bioreactor, the concentration of conidia is lower by an average of 10 % compared with the 24-h cultivation of the inoculum. In the case of inoculum cultivation for 28 hours, the conidiation process begins later. In addition, at the end of the experiment, the concentration of conidia was 19.2 % lower compared to the best option.

CONCLUSION

According to the results of the experimental study of submerged cultivation of *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 under experimental industrial conditions, the following recommendations can be proposed:

- the amount of inoculum should be 5 % of the nutrient medium volume in the inoculation bioreactor;
- the cultivation time for *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 in the inoculation bioreactor should be between 20 and 24 hours;
- the optimal cultivation time for *Trichoderma asperellum* RNCIM F-1323 in the working bioreactor is 72 hours with a $1.9 \cdot 10^8$ conidia/mL conidia concentration or 1.9 times higher than the declared titer of the preparation.

REFERENCES

1. Damalas CA, Koutroubas SD. Current status and recent developments in biopesticide use. *Agriculture*. 2018;8(1). 13 p. <https://doi.org/10.3390/agriculture8010013>
2. Olson S. An analysis of the biopesticide market now and where it is going. *Outlooks on Pest Management*. 2015;26(5):203–206. https://doi.org/10.1564/v26_oct_04
3. Srivastava M, Vipul K, Mohamad S, Pandey S, Anuradha S. *Trichoderma* – a potential and effective bio fungicide and alternative source against notable phytopathogens: A review. *African Journal of Agricultural Research*. 2016;11(5):310–316. <https://doi.org/10.5897/AJAR2015.9568>
4. Waghunde RR, Shelake RM, Sabalpara AN. *Trichoderma*: A significant fungus for agriculture and environment. *African Journal of Agricultural Research*. 2016;11(22):1952–1965. <https://doi.org/10.5897/AJAR2015.10584>
5. Vos CM, De Cremer K, Cammue BP, De Coninck B. The toolbox of *Trichoderma* spp. in the biocontrol of *Botrytis cinerea* disease. *Molecular Plant Pathology*. 2015;16(4):400–412. <https://doi.org/10.1111/mpp.12189>
6. Sadykova VS, Kurakov AV, Kuvarina AE, Rogozhin EA. Antimicrobial activity of fungi strains of *Trichoderma* from Middle Siberia. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2015;51(3):355–361. <https://doi.org/10.1134/S000368381503014X>
7. Keszler A, Forgács E, Kótai L, Vizcaino JA, Monte E, García-Acha I. Separation and identification of volatile components in the fermentation broth of *Trichoderma atroviride* by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*. 2000;38(10):421–424. <https://doi.org/10.1093/chromsci/38>
8. Vinale F, Sivasithamparam K, Ghisalberti EL, Marra R, Woo SL, Lorito M. *Trichoderma*–plant–pathogen interactions. *Soil Biology and Biochemistry*. 2008;40(1):1–10. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.07.002>
9. Alimova FK. *Industrial use of mushrooms of the genus Trichoderma*. Kazan: Kazan State University; 2006. 209 p. (In Russian)
10. Mukherjee PK, Wiest A, Ruiz N, Keightley A, Moran-Diez ME, McCluskey K, et al. Two classes of new peptaibols are synthesized by a single non-ribosomal peptide synthetase of *Trichoderma virens*. *Journal of Biological Chemistry*. 2011;286(6):4544–4554. <https://doi.org/10.1074/jbc.M110.159723>
11. Ziganshin DD, Zakharov VV, Sirotkin AS, Egorshina AA, Lukyantsev MA. Influence of various sources of carbon on a micromycetes *trichoderma asperellum* opf-19 conidiation in the conditions of submerged cultivation. In: *Biotechnology: Biotechnologiya: state and development prospects*: Proceedings of IX International Congress. 20–22 February 2017, Moscow: Red Grupp, 2017:115–117. (In Russian)
12. Egorshina AA, Lukyantsev MA, Ziganshin DD, Lesyankina YuV, Lapina OI, Shajmulina GK, et al. *Fungus strain trichoderma asperellum for obtaining biological preparation of complex action for crop growing*. Patent RF, no. 2634415, 2016. (In Russian)
13. Egorshina AA, Lukyantsev MA, Ziganshin DD, Zakharov VV, Badrutdinov NV. *A method of obtaining a biological product for processing plants*. Patent RF, no. 2658430, 2016. (In Russian)
14. Sonnleitner B, Locher G, Fiechter A. Biomass determination. *Journal of Biotechnology*. 1992;25(1-2):5–22. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(92\)90107-K](https://doi.org/10.1016/0168-1656(92)90107-K)
15. Temershin DD, Novoselov AG, Gulyaeva YuN, Shuvaev EV. Observation of cultivation of brewer's yeast pure culture in shell-tube jet-injection camera. *Polzunovsky vestnik*. 2018;4:78–83. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.016663.132> (In Russian)
16. Schultz D, Kishony R. Optimization and control in bacterial lag phase. *BMC Biology*. 2013;11(1):120. <https://doi.org/10.1186/1741-7007-11-120>
17. Pelley JW. Citric acid cycle, electron transport chain, and oxidative phosphorylation. In: *Elsevier's Integrated Review Biochemistry*. 2nd ed. Philadelphia, PA: WB Saunders. 2012:57–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-03410-4.50013>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Damalas C.A., Koutroubas S.D. Current status and recent developments in biopesticide use // *Agriculture* 2018. Vol. 8. Issue 1. 13 p. <https://doi.org/10.3390/agriculture8010013>
2. Olson S. An analysis of the biopesticide market now and where it is going // *Outlooks on Pest Management*. 2015. Vol. 26. N 5. P. 203–206. https://doi.org/10.1564/v26_oct_04
3. Srivastava M., Vipul K., Mohamad S., Pandey S., Anuradha S. *Trichoderma* – a potential and effective bio fungicide and alternative source against notable phytopathogens: A review // *African Journal of Agricultural Research*. 2016. Vol. 11. Issue 5. P. 310–316. <https://doi.org/10.5897/AJAR2015.9568>
4. Waghunde R.R., Shelake R.M., Sabalpara A.N. *Trichoderma*: A significant fungus for agriculture and environment // *African Journal of Agricultural Research*. 2016. Vol. 11. Issue 22. P. 1952–1965. <https://doi.org/10.5897/AJAR2015.10584>
5. Vos C.M., De Cremer K., Cammue B.P., De Coninck B. The toolbox of *Trichoderma* spp. in the biocontrol of *Botrytis cinerea* disease // *Molecular Plant Pathology*. 2015. Vol. 16. Issue 4. P. 400–412. <https://doi.org/10.1111/mpp.12189>
6. Sadykova V.S., Kurakov A.V., Kuvarina A.E., Rogozhin E.A. Antimicrobial activity of fungi strains of *Trichoderma* from Middle Siberia // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2015. Vol. 51. Issue 3. P. 355–361. <https://doi.org/10.1134/S0003683>

81503014X

7. Keszler A., Forgács E., Kótai L., Vizcaíno J.A., Monte E., García-Acha I. Separation and identification of volatile components in the fermentation broth of *Trichoderma atroviride* by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Chromatographic Science. 2000. Vol. 38. Issue 10. P. 421–424. <https://doi.org/10.1093/chromsci/38>

8. Vinale F., Sivasithamparan K., Ghisalbetti E.L., Marra R., Woo S.L., Lorito M. *Trichoderma*–plant–pathogen interactions // Soil Biology and Biochemistry. 2008. Vol. 40. Issue 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.07.002>

9. Алимova Ф.К. Промышленное применение грибов рода *Trichoderma*. Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2006. 209 с.

10. Mukherjee P.K., Wiest A., Ruiz N., Keightley A., Moran-Diez M.E., McCluskey K., et al. Two classes of new peptaibols are synthesized by a single non-ribosomal peptide synthetase of *Trichoderma virens* // Journal of Biological Chemistry. 2011. Vol. 286. Issue 6. P. 4544–4554. <https://doi.org/10.1074/jbc.M110.159723>

11. Зиганшин Д.Д., Захаров В.В., Сироткин А.С., Егоршина А.А., Лукьянцев М.А. Влияние различных источников углерода на конидиеобразование микромицета *Trichoderma asperellum* OPF-19 в условиях глубинного культивирования // Биотехнология: состояние и перспективы развития. 2017. С. 115–117.

12. Пат. № 2634415 С1, Российская Федера-

ция. С12N1/14; A01N63/04. Штамм гриба *Trichoderma asperellum* для получения биопрепарата комплексного действия для растениеводства / А.А. Егоршина, М.А. Лукьянцев, Д.Д. Зиганшин, Ю.В. Лесянкина, О.И. Лапина, Г.Х. Шаймуллина [и др.]; патентообладатель ООО «Органик парк»; заявл. 02.08.2016; опубл. 26.10.2017. Бюл. N 30.

13. Пат. № 2658430, Российская Федерация. Способ получения биопрепарата для обработки растений / А.А. Егоршина, М.А. Лукьянцев, Д.Д. Зиганшин, В.В. Захаров, Н.В. Бадрутдинов; заявл. 26.12.2016; опубл. 21.06.2018. Бюл. N 18.

14. Sonnleitner B., Locher G., Fiechter A. Biomass determination // Journal of Biotechnology. 1992. Vol. 25. Issue 1-2. P. 5–22. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(92\)90107-K](https://doi.org/10.1016/0168-1656(92)90107-K)

15. Темершин Д.Д., Новоселов А.Г., Гуляева Ю.Н., Шуваев Е.В. Исследование процесса культивирования чистой культуры пивных дрожжей в кожухотрубном струйно-инжекционном аппарате // Ползуновский вестник. 2018. N. 4. С. 78–83. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.016.663.132>

16. Schultz D., Kishony R. Optimization and control in bacterial lag phase // BMC Biology. 2013. Vol. 11. Issue 1. P. 120. <https://doi.org/10.1186/1741-7007-11-120>

17. Pelley J.W. Citric acid cycle, electron transport chain, and oxidative phosphorylation. In: Elsevier's Integrated Review Biochemistry. 2nd ed. Philadelphia, PA: WB Saunders. 2012. P. 57–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-03410-50013-4>

Contribution

Danis D. Ziganshin, Anna A. Egorshina, Mikhail A. Luk'yantsev, Alexander S. Sirotkin carried out the experimental work, analyzed the experimental results and prepared the text of the manuscript. Danis D. Ziganshin, Anna A. Egorshina, Mikhail A. Luk'yantsev, Alexander S. Sirotkin have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Danis D. Ziganshin,
Postgraduate Student,
Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marks St., Kazan 420015,
Russian Federation,
✉ e-mail: ziganshind@gmail.com

Критерии авторства

Зиганшин Д.Д., Егоршина А.А., Лукьянцев М.А., Сироткин А.С. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Зиганшин Д.Д., Егоршина А.А., Лукьянцев М.А., Сироткин А.С. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Зиганшин Данис Дамирович,
аспирант,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
✉ e-mail: ziganshind@gmail.com

Anna A. Egorshina

Cand. Sci. (Biology), Head of the Laboratory
Organic park Ltd,
100/45 Vosstaniya St., Kazan 420095,
Russian Federation,
e-mail: egorshina.a.a@bionovatic.ru

Mikhail A. Luk'yantsev,

Cand. Sci. (Biology), Director of Science
Department,
Organic park Ltd,
100/45 Vosstaniya St., Kazan 420095,
Russian Federation,
e-mail: lukyantsev.m.a@bionovatic.ru

Alexander S. Sirotkin,

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head
of the Department of Industrial Biotechnology, Ka-
zan National Research Technological
University,
68 Karl Marks St., Kazan 420015,
Russian Federation,
e-mail: asirotkin66@gmail.com

Егоршина Анна Александровна,

к.б.н., заведующая лабораторией,
ООО «Органик парк»,
420095, г. Казань, ул. Восстания, 100/45,
Российская Федерация,
e-mail: egorshina.a.a@bionovatic.ru

Лукьянцев Михаил Александрович,

к.б.н., директор департамента науки,
ООО «Органик парк»,
420095, г. Казань, ул. Восстания, 100/45,
Российская Федерация,
e-mail: lukyantsev.m.a@bionovatic.ru

Сироткин Александр Семенович,

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
промышленной биотехнологии,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
e-mail: asirotkin66@gmail.com

Original article / Оригинальная статья

УДК 579.25

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-48-55>

Full-genome sequencing of the *Staphylococcus warneri* strain isolated from oil-contaminated soil

© Irina A. Degtyareva^{*,**}, Edward V. Babynin^{***,*}, Tatyana Yu. Motina^{*},
Mansur I. Sultanov^{*}

^{*} Tatar Research Institute of Agrochemistry and Soil Science, the “Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences” Federal Research Centre, Kazan, Russian Federation,

^{**} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

^{***} Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract: Bacterial consortium bioremediation presents itself a promising approach to the treatment water, soil and the atmosphere for pollution by oil and its derivatives. In the territory of the Romashkinskoye oil field, Republic of Tatarstan, various decomposers were isolated from oil-contaminated black soil, including three that demonstrated oil resistance and ability to produce biosurfactants. The genome sequencing of the *Staphylococcus warneri* strain isolated in a consortium of decomposers was performed on the MiSeq Illumina platform. The average content of GC pairs in the genome comprised 32.7 %. Genome annotation was performed using the RAST server. The SEED viewer was applied for subsystem category distribution of predicted genes. The sequenced genome of *Staphylococcus warneri* strain was identified as containing 2535 protein coding sequences. The majority of annotated genes govern the synthesis of amino acids and their derivatives (255), carbohydrate (195) and protein metabolism (167), cofactors, vitamins, prosthetic groups and pigmented formations (87), nucleosides and nucleotides (78), fatty acid metabolism, lipids and isoprenoids (55), as well as DNA metabolism (68). The full-genome sequencing and genome annotation of the *Staphylococcus warneri* strain confirmed its hydrocarbon-oxidising properties. The *yddN* and *yceB* genes of uncharacterised proteins were identified as similar to alkanal monooxygenases likely to be involved in the biodegradation of alkanes. The three genes detected in this strain code the catechol-2,3-dioxygenase, fumarylacetoacetate hydrolase and salicylate-1-monooxygenase enzymes involved in the biodegradation of aromatic hydrocarbons. The obtained genome sequence data help to provide a better understanding of the process of hydrocarbon degradation (absorption) by the *Staphylococcus warneri* strain and its role in the bacterial consortium.

Keywords: *Staphylococcus warneri*, genome, sequencing, biodegradation, hydrocarbons

Article information: Received September 20, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020

For citation: Degtyareva IA, Babynin EV, Motina TYu, Sultanov MI. Full-genome sequencing of the *Staphylococcus warneri* strain isolated from oil-contaminated soil. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. 2020;10(1):48-55. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-48-55>

Полногеномное секвенирование штамма *Staphylococcus warneri*, изолированного из загрязненной нефтью почвы

И.А. Дегтярева^{*,**}, Э.В. Бабынин^{***,*}, Т.Ю. Мотина^{*}, М.И. Султанов^{*}

^{*} Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Российская Федерация

^{**} Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Российская Федерация

^{***} Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Российская Федерация

Резюме: Биоремедиация с использованием бактериальных консорциумов представляет собой перспективный подход к очистке вод, грунтов и атмосферы от загрязнений нефтью и ее производными. Из нефтезагрязненной черноземной почвы на территории Ромашкинского месторождения Республики Татарстан выделены микроорганизмы-деструкторы, три из которых отобраны по устойчивости к нефти и способности к производству биосурфактантов. Секвенирование генома штамма *Staphylococcus warneri*, выделенного в составе консорциума микроорганизмов-деструкторов, проведено на платформе MiSeq Illumina. Среднее содержание GC-пар в геноме составило 32,7 %. Аннотирование генома выполнено с использованием сервера RAST. SEED viewer использовали для отнесения предсказанных генов к функциональным категориям. Показано, что данный геном содержит 2535 кодирующих белок последовательностей. Большинство аннотированных генов определяет синтез аминокислот и их производных (255), углеводный обмен (195), белковый метаболизм (167), кофакторы, витамины, простетические группы и пигментные образования (87), нуклеозиды и нуклеотиды (78), метаболизм жирных кислот, липидов и изопреноидов (55) и метаболизм ДНК (68). Полногеномное секвенирование и аннотирование генома штамма *Staphylococcus warneri* подтвердило наличие у него углеводородокисляющих свойств. Выявлено два гена неохарактеризованных белков yddN и yseB, имеющих сходство с алканал-монооксигеназами, которые, вероятно, принимают участие в биodeградации алканов. Три гена, обнаруженные в этом штамме, кодируют ферменты катехол-2,3-диоксигеназу, фумарилацетоацетат-гидролазу и салицилат-1-монооксигеназу, участвующие в биodeградации ароматических углеводородов. Полученные данные последовательности генома позволяют лучше понять механизмы деградации (поглощения) углеводородов штаммом *Staphylococcus warneri* и его роль в бактериальном консорциуме.

Ключевые слова: *Staphylococcus warneri*, геном, секвенирование, биodeградация, углеводороды

Информация о статье: Дата поступления 20 сентября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Дегтярева И.А., Бабынин Э.В., Мотина Т.Ю., Султанов М.И. Полногеномное секвенирование штамма *Staphylococcus warneri*, изолированного из загрязненной нефтью почвы. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 48–55. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-48-55>

INTRODUCTION

Crude oil pollution is regularly recorded around the world, representing a serious environmental problem. Sources of pollution involve all types of activities in the oil industry, including exploration, production, transportation, clean-up and the management of oily wastes [1]. Due to the poor degradability of crude oil, pollutants remain in soil and water systems for a long time, adversely affecting the physical, chemical and biological condition of the polluted ecosystem [2].

Various methods are used for the remediation of oil-contaminated soils. Unlike expensive and often environmentally-harmful physical and chemical purification methods, decomposer bioremediation turns out to be preferable in many cases [3, 4]. Free-living or immobilised bacteria with a high ability to decompose xenobiotics are used individually or in a consortium to carry out bioremediation processes. However, the effectiveness of these processes is limited by the complex and toxic nature of oil and oil products, as well as the poor adaptation and survivability of microorganisms in an adverse environment. In this connection, the isolation of microorganism cultures from oil-contaminated

natural media is the primarily method used in the search for organisms capable of decomposing hydrocarbons [5, 6]. Advances in genome-wide sequencing have created access to the genetic information of microorganisms belonging to different taxonomic groups and capable of decomposing hydrocarbons by various electron acceptors [7]. A complete genome analysis of the bacterial decomposer strains provides useful information on both the mechanism of hydrocarbon uptake and the genetic adaptation of the strains for propagation in an environment exposed to oil and oil products.

The present study was aimed at the full-genome sequencing and annotation of the *Staphylococcus warneri* strain genome isolated from black soil as a part of a decomposer consortium in the territory of the Romashkinskoye oil field, Republic of Tatarstan.

EXPERIMENTAL PART

The isolation of hydrocarbon-oxidising microorganisms (HCOM) was carried out according to the modified method provided in¹ [8]. The soil suspension was introduced into a Voroshilova-Dianova agar medium followed by the addition of

¹ Koleshko O.I. Ecology of soil microorganisms: laboratory workshop for biological specialities of universities. Minsk: Vysheysh. shkola, 1981. 176 p.

diesel fuel (DF) in concentrations of 1, 3, 5, 7, 10 and 12 %. A sample without microorganisms containing 5 % of DF was used as a control. The cultivation was carried out in stirring (200 rpm) at 30 °C in a thermostat chamber. The degree of oil film destruction on the medium surface was visually assessed over a period of 30 days. Further, the suspension was subcultured on a freshly-prepared medium. The isolation of pure HCOM cultures was carried out according to Koch's method on a meat-peptone agar medium².

Microorganisms identified by culturing on solid nutrient media underwent subsequent species identification by mass spectrometric analysis on a MALDI Microflex time-of-flight mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Germany) using the Flex Control program. Decisions concerning the taxonomic affiliations of the microorganisms were made on the basis of the coincidence index value (score value parameter, SV). Here, a $SV \geq 2.3$ value corresponded to reliable identification of the species, $SV = 2.299-2.000$ indicated reliable identification to the extent of genus and probable identification to the extent of species, while an SV value in the range of 1.7–1.999 was taken as a probable identification concerning the extent of genus and $SV < 1.7$ was considered to be an unreliable result.

Sequencing was performed on the basis of the Interdisciplinary Centre for Collective Use of Kazan Federal University. The isolate was cultured for 24 h at 37 °C on an agar medium with Luria broth (LB), followed by the isolation of genomic DNA using the ZymoBIOMICS DNA Miniprep kit (Zymoresearch, USA) with preliminary lysozyme treatment. The genomic DNA fragments were obtained by sonication using a Covaris S220 instrument in accordance with the manufacturer's recommendations (Covaris, USA). Using the obtained fragments, a DNA library was created by NEBNext Ultra II kits (NEB, USA) according to the manufacturer's instructions. Quality assessment was carried out on 2100 Bioanalyser chips (Agilent Technologies, USA). The resulting libraries were sequenced on the MiSeq Illumina platform (Illumina, USA) using the MiSeq® Reagent Kit v3 sequencing reagent kit.

RESULTS AND DISCUSSION

When cultured on the Dianova-Voroshilova medium, a consortium of microorganisms was obtained that showed resistance to high concentrations of hydrocarbons (up to 10 % of oil). In verifying the ability of the consortium to grow on a medium containing various hydrocarbon pollutants (diesel fuel, fuel oil, vacuum gasoil, hexane, phenol, toluene), the microorganisms were shown to de-

velop well in the presence of all hydrocarbons except phenol.

The species affiliation of the strains included in the consortium was identified using matrix-activated laser desorption/ionisation technology (MALDI-TOF-MS). The consortium was established as including three strain types: *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas stutzeri* and *Staphylococcus warneri*.

Staphylococcus warneri strains of a gram-positive commensal bacterium were repeatedly detected among hydrocarbon-oxidising microorganisms isolated from oil-contaminated soils [9–12]. However, the role of this bacterial type in the degradation of hydrocarbons remains poorly understood. Recent studies have demonstrated that some secondary metabolites, produced by certain species of *Staphylococcus* isolated from the natural environment, have biotechnological and biomedical significance [13], including those involved in the production of biosurfactants [14].

In addition to phenotypic studies, genetic studies of industrially-promising strains using various molecular genetic approaches – including those based on nucleic acid sequencing – are of high current relevance.

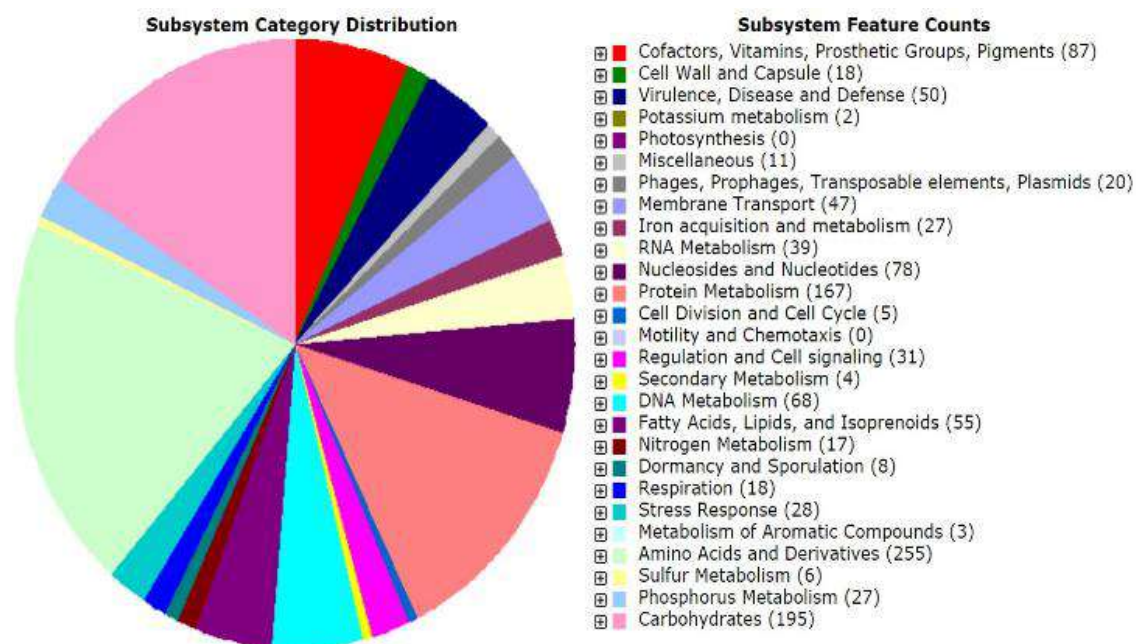
In the sequencing of the *S. warneri* genome, 1075522 readings of 300 bp were yielded, with an average GC content of 32.7 %. Genomic sequence assembly, analysis and automatic reporting performed using SPAdes v. 3.11.1 [15] resulted in a total of 54 contigs with 26 sized over 500 bp.

Gene search and annotations were performed for all contigs longer than 500 bp using the RAST server [16]. The SEED viewer was used subsystem category distribution of predicted genes [17]. The genome was determined to contain 2535 protein coding sequences. Here, most annotated genes govern the synthesis of amino acids and their derivatives (255), carbohydrate (195) and protein metabolism (167), cofactors, vitamins, prosthetic groups and pigmented formations (87), nucleosides and nucleotides (78), fatty acid metabolism, lipids and isoprenoids (55), as well as DNA metabolism (68) (see figure).

According to the obtained annotation, three genes coding the catechol-2,3-dioxygenase, fumarylacetoacetate hydrolase and salicylate-1-monooxygenase enzymes in the *S. warneri* genome are involved in the biodegradation of aromatic hydrocarbons [18, 19].

Additionally, among the genes of uncharacterised proteins, the yddN and yceB genes were identified as being similar to alkanal monooxygenases likely to be involved in biodegradation of alkanes. Biodegradation of alkanes takes place in several stages.

² Methods of soil microbiology and biochemistry: textbook / ed. D.G. Zvyagintsev. Moscow: Publishing House of Moscow State University, 1991. 304 p.



Subsystem category distribution for protein-coding genes of *Staphylococcus warneri*
(based on RAST annotation server)

Распределение генов *Staphylococcus warneri*, кодирующих белки,
по функциональным категориям (на основе сервера аннотаций RAST)

After their oxidation by monooxygenases, genes come into play coding enzymes for the oxidation of alcohols (alcohol dehydrogenase), aldehydes (aldehyde dehydrogenase) and completing the second and third stages of mineralisation, respectively. In addition to aldehyde dehydrogenase (adh), the genome of the studied strain contains nine genes coding uncharacterised proteins belonging to the family of short-chain alcohol dehydrogenases, as well as three putative aldehyde dehydrogenases.

Since the substrate specificity of dehydrogenase alcohol is not limited to aliphatic alcohols, the physiological significance of this enzyme is likely to be emphasised by its ability to metabolise xenobiotic aromatic and aliphatic hydroxyls along similar pathways. Aldehyde dehydrogenase is known to

play an important role in the detoxification of toxic aldehydes formed along various cellular metabolic pathways and is considered as an indispensable enzyme in decomposing a wide variety of hydrocarbon compounds [20].

CONCLUSION

The full-genome sequencing and annotation of the *Staphylococcus warneri* strain genome isolated in a decomposer consortium confirmed the presence of hydrocarbon-oxidising properties of this strain. Information obtained by annotating the genome of *Staphylococcus warneri* strain provides for a better understanding both of the hydrocarbon degrading mechanism of the strain and its role in the bacterial consortium.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review // Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 261. P. 470–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
2. Fuentes S., Méndez V., Aguila P., Seeger M. Bioremediation of petroleum hydrocarbons: catabolic genes, microbial communities, and applications // Applied Microbiology and Biotechnology. 2014. Vol. 98. Issue 11. P. 4781–4794. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5684-9>
3. Дегтярева И.А., Яппаров И.А., Яппаров А.Х., Ежкова А.М., Давлетшина А.Я., Шайдуллина И.А. Создание и применение биоудобрения на основе эффективного консорциума микроорганизмов-

деструкторов для рекультивации нефтезагрязненных почв Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2017. N. 5. С. 100–103. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-5-100-103>

4. Juwarkar A.A., Misra R.R., Sharma J.K. Recent trends in bioremediation. In: Parmar N., Singh A. (eds.). Geomicrobiology and Biogeochemistry. Berlin: Springer. 2014. P. 81–100.

5. Дегтярева И.А., Давлетшина А.Я. Применение консорциума аборигенных углеводородо-кисляющих микроорганизмов для ремедиации черноземной и серой лесной почв Республики Татарстан // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. N. 4. С. 275–278.

6. Brooijmans R.J.W., Pastink M.I., Siezen R.J.

Hydrocarbon-degrading bacteria: the oil-spill clean-up crew // *Microbial Biotechnology*. 2009. Vol. 2. Issue 6. P. 587–594. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2009.00151.x>

7. Carmona M., Zamarro M.T., Blazquez B., Durante-rodriguez G., Juarez J.F., Valderrama J.A., et al. Anaerobic catabolism of aromatic compounds: a genetic and genomic view // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2009. Vol. 73. Issue 1. P. 71–133. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00021-08>

8. Дегтярева И.А., Хидиятуллина А.Я. Оценка влияния природных ассоциаций углеводородокисляющих микроорганизмов на состояние нефтезагрязненной почвы // *Ученые записки Казанского университета*. 2011. Т. 153. N. 3. С. 137–143.

9. Moscoso F., Teijiz I., Deive F.J., Sanromán M.A. Efficient PAHs biodegradation by a bacterial consortium at flask and bioreactor scale // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 119. P. 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.095>

10. M'rassi A.G., Bensalah F., Gury J., Duran R. Isolation and characterization of different bacterial strains for bioremediation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22. Issue 20. P. 15332–15346. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4343-8>

11. Bhardwaj B., Bhatnagar U.B., Conaway D.G. An unusual presentation of native valve endocarditis caused by *Staphylococcus warneri* // *Reviews in Cardiovascular Medicine*. 2016. Vol. 17. Issue 3-4. P. 140–143. <https://doi.org/10.3909/ricm0823>

12. Godini K., Samarghandi M.R., Zafari D., Rahman A.R., Afkhami A., Arabestani M.R. Isolation and identification of new strains of crude oil degrading bacteria from Kharg Island, Iran // *Petroleum Science and Technology*. 2018. Vol. 36. Issue 12. P. 869–874. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1447961>

13. Popowicz G.M., Dubin G., Stec-Niemczyk J., Czarny A., Dubin A.D., Potempa J., et al. Functional and structural characterization of Sp1 protease from *Staphylococcus aureus* // *Journal of Molecular Biology*. 2006. Vol. 358. Issue 1. P. 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2006.01.098>

doi.org/10.1016/j.jmb.2006.01.098

14. Eddouaouda K., Mnif S., Badis A., Younes S.B., Cherif S., Ferhat S., et al. Characterization of a novel biosurfactant produced by *Staphylococcus* sp. strain 1E with potential application on hydrocarbon bioremediation // *Journal of Basic Microbiology*. 2012. Vol. 52. Issue 4. P. 408–418. <https://doi.org/10.1002/jobm.201100268>

15. Bankevich A., Nurk S., Antipov D., Gurevich A., Dvorkin M., Kulikov A., et al. SPAdes: a new genome assembly algorithm and its applications to single-cell sequencing // *Journal of Computational Biology*. 2012. Vol. 19. P. 455–477. <https://doi.org/10.1089/cmb.2012.0021>

16. Bretin T., Davis J.J., Disz T., Edwards R.A., Gerdes S., Olsen G.J., et al. RASTtk: a modular and extensible implementation of the RAST algorithm for building custom annotation pipelines and annotating batches of genomes // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 8365. <https://doi.org/10.1038/srep08365>

17. Overbeek R., Olson R., Pusch G.D., Olsen G.J., Davis J.J., et al. The SEED and the rapid annotation of microbial genomes using subsystems technology (RAST) // *Nucleic Acids Research*. 2014. Vol. 42. P. D206–D214. <https://doi.org/10.1093/nar/gkt1226>

18. Mesarch M.B., Nakatsu C.H., Nies L. Development of catechol 2,3-dioxygenase-specific primers for monitoring bioremediation by competitive quantitative PCR // *Applied and Environmental Microbiology*. 2000. Vol. 66. Issue 2. P. 678–683. <https://doi.org/10.1128/aem.66.2.678-683.2000>

19. Pérez-Pantoja D., González B., Pieper D.H. Aerobic degradation of aromatic hydrocarbons. In: Timmis K.N. (eds.). *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin: Springer, 2010. P. 799–837.

20. Sierra-Garcia I.N., Alvarez J.C., de Vasconcellos S.P., de Souza A.P., dos Santos Neto E.V., de Oliveira V.M. New hydrocarbon degradation pathways in the microbial metagenome from Brazilian petroleum reservoirs // *Public Library of Science*. 2014. Vol. 9. Issue 2. P. e90087. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0090087>

REFERENCES

1. Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;261:470–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>

2. Fuentes S, Méndez V, Aguila P, Seeger M. Bioremediation of petroleum hydrocarbons: catabolic genes, microbial communities, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014;98(11):4781–4794. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5684-9>

3. Degtyareva IA, Yapparov IA, Yapparov AKh, Ezhkova AM, Davletshina AYa, Shaidullina IA. Creation and application of biofertilizers based on the ef-

fective consortium destructor microorganisms for remediation of contaminated soils of the Republic of Tatarstan. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2017;5:100–103. (In Russian) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-5-100-103>

4. Juwarkar AA, Misra RR, Sharma JK. Recent trends in bioremediation. In: Parmar N., Singh A. (eds.) *Geomicrobiology and Biogeochemistry*. Berlin: Springer. 2014:81–100.

5. Degtyareva IA, Davletshina AYa. Use of a consortium of native hydrocarbon-oxidizing microorganisms for the remediation of chernozem and gray forest soils in the Republic of Tatarstan. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universi-*

teta = Bulletin of the Kazan Technological University. 2015;18(4):275–278. (In Russian)

6. Brooijmans RJW, Pastink MI, Siezen RJ. Hydrocarbon-degrading bacteria: the oil-spill clean-up crew. *Microbial Biotechnology*. 2009;2(6): 587–594. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2009.00151.x>

7. Carmona M, Zamarro MT, Blazquez B, Durante-rodriguez G, Juarez JF, Valderrama JA, et al. Anaerobic catabolism of aromatic compounds: a genetic and genomic view. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2009;73(1):71–133. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00021-08>

8. Degtyareva IA, Hidiyatullina AY. Assessment of the influence of natural associations of hydrocarbon-oxidizing microorganisms on the state of oil-contaminated soil. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta* = Proceedings of Kazan University. 2011;153(3):137–143. (In Russian)

9. Moscoso F, Teijiz I, Deive FJ, Sanromán MA. Efficient PAHs biodegradation by a bacterial consortium at flask and bioreactor scale. *Bioresource Technology*. 2012;119:270–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.095>

10. M'rassi AG, Bensalah F, Gury J, Duran R. Isolation and characterization of different bacterial strains for bioremediation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015;22(20):15332–15346. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4343-8>

11. Bhardwaj B, Bhatnagar UB, Conaway DG. An unusual presentation of native valve endocarditis caused by *Staphylococcus warneri*. *Reviews in Cardiovascular Medicine*. 2016;17(3-4):140–143. <https://doi.org/10.3909/ricm0823>

12. Godini K, Samarghandi MR, Zafari D, Rahman AR, Afkhami A, Arabestani MR. Isolation and identification of new strains of crude oil degrading bacteria from Kharg Island, Iran. *Petroleum Science and Technology*. 2018;36(12):869–874. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1447961>

13. Popowicz GM, Dubin G, Stec-Niemczyk J, Czarny A, Dubin AD, Potempa J, et al. Functional and structural characterization of Sp1 protease

from *Staphylococcus aureus*. *Journal of Molecular Biology*. 2006;358(1):270–279. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2006.01.098>

14. Eddouaouda K, Mnif S, Badis A, Younes SB, Cherif S, Ferhat S, et al. Characterization of a novel biosurfactant produced by *Staphylococcus* sp. strain 1E with potential application on hydrocarbon bioremediation. *Journal of Basic Microbiology*. 2012;52(4):408–418. <https://doi.org/10.1002/jobm.201100268>

15. Bankevich A, Nurk S, Antipov D, Gurevich A, Dvorkin M, Kulikov A, et al. SPAdes: a new genome assembly algorithm and its applications to single-cell sequencing. *Journal of Computational Biology*. 2012;19:455–477. <https://doi.org/10.1089/cmb.2012.0021>

16. Bretin T, Davis JJ, Disz T, Edwards RA, Gerdes S, Olsen GJ, et al. RASTtk: a modular and extensible implementation of the RAST algorithm for building custom annotation pipelines and annotating batches of genomes. *Scientific Reports*. 2015;5:8365. <https://doi.org/10.1038/srep08365>

17. Overbeek R, Olson R, Pusch GD, Olsen GJ, Davis JJ, et al. The SEED and the rapid annotation of microbial genomes using subsystems technology (RAST). *Nucleic Acids Research*. 2014; 42:D206–D214. <https://doi.org/10.1093/nar/gkt1226>

18. Mesarch MB, Nakatsu CH, Nies L. Development of catechol 2,3-dioxygenase-specific primers for monitoring bioremediation by competitive quantitative PCR. *Applied and Environment Microbiology*. 2000;66(2):678–683. <https://doi.org/10.1128/aem.66.2.678-683.2000>

19. Pérez-Pantoja D, González B, Pieper DH. Aerobic degradation of aromatic hydrocarbons. In: Timmis K.N. (ed.) *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin: Springer, 2010:799–837.

20. Sierra-Garcia IN, Alvarez JC, de Vasconcellos SP, de Souza AP, dos Santos Neto EV, de Oliveira VM. New hydrocarbon degradation pathways in the microbial metagenome from Brazilian petroleum reservoirs. *Public Library of Science*. 2014;9(2):e90087. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0090087>

Contribution

Irina A. Degtyareva, Edward V. Babynin, Tatyana Yu. Motina, Mansur I. Sultanov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Irina A. Degtyareva, Edward V. Babynin, Tatyana Yu. Motina, Mansur I. Sultanov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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.

Критерии авторства

Дегтярева И.А., Бабынин Э.В., Мотина Т.Ю., Султанов М.И. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Дегтярева И.А., Бабынин Э.В., Мотина Т.Ю., Султанов М.И. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina A. Degtyareva,

Dr. Sci. (Biology), Chief Researcher,
Tatar Research Institute of Agricultural Chemistry
and Soil Science – Subdivision of the Federal
Research Center “Kazan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences”,
20a Orenburg trakt, Kazan 420059,
Russian Federation;
Professor,
Kazan National Research Technological
University,
68 Karl Marx St., Kazan 420015,
Russian Federation,
✉ e-mail: peace-1963@mail.ru

Edward V. Babynin,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Kazan Federal University (Institute
of Fundamental Medicine and Biology),
18 Kremlin St., Kazan 420008,
Russian Federation;
Senior Researcher,
Tatar Research Institute of Agricultural Chemistry
and Soil Science – Subdivision of the Federal
Research Center “Kazan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences”,
20a Orenburg trakt, Kazan 420059,
Russian Federation,
e-mail: edward.b67@mail.ru

Tatyana Yu. Motina,

Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Tatar Research Institute of Agricultural Chemistry
and Soil Science – Subdivision of the Federal
Research Center “Kazan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences”,
20a Orenburg trakt, Kazan 420059,
Russian Federation,
e-mail: motina.tatyana@mail.ru

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дегтярева Ирина Александровна,

д.б.н., доцент, главный научный сотрудник,
Татарский научно-исследовательский институт
агрохимии и почвоведения – обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук»,
420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 20а,
Российская Федерация;
профессор,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
✉ e-mail: peace-1963@mail.ru

Бабынин Эдуард Викторович,

к.б.н., доцент,
Институт фундаментальной медицины
и биологии,
Казанский (Приволжский) федеральный
университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18,
Российская Федерация,
старший научный сотрудник,
Татарский научно-исследовательский институт
агрохимии и почвоведения – обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук»;
старший научный сотрудник,
420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 20а,
Российская Федерация;
e-mail: edward.b67@mail.ru

Мотина Татьяна Юрьевна,

к.б.н., старший научный сотрудник,
Татарский научно-исследовательский институт
агрохимии и почвоведения – обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук»,
420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 20а,
Российская Федерация,
e-mail: motina.tatyana@mail.ru

Mansur I. Sultanov,
Junior Researcher,
Tatar Research Institute of Agricultural Chemistry
and Soil Science – Subdivision of the Federal
Research Center “Kazan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences”,
20a Orenburg trakt, Kazan 420059,
Russian Federation,
e-mail: niiaxp2@mail.ru

Султанов Мансур Ильдарович,
младший научный сотрудник,
Татарский научно-исследовательский институт
агрохимии и почвоведения – обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук»,
420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 20а,
Российская Федерация,
e-mail: niiaxp2@mail.ru

Original article / Оригинальная статья
УДК 577.1 + 615.847 + 612.014
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-56-62>

Effect of cold helium plasma on the catalytic activity of certain erythrocyte dehydrogenases of rat blood

© Andrew K. Martusevich*, Anna G. Soloveva*, Svetlana Yu. Krasnova*,
Alexandr G. Galka*,**, Alexandr V. Kostrov**

* Privolzhsky Research Federal University, Nizhny Novgorod, Russian Federation

** Institute of Applied Physics of RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Abstract: The work is aimed at clarifying the effect of cold helium plasma on the catalytic properties of lactate- and aldehyde dehydrogenase in rat blood erythrocytes. The effect was studied in 20 white Wistar rats. Upon completion of the full course of exposures (1 exposure per day for 5 days), blood samples were taken from all animals with subsequent erythrocyte isolation performed by standard differential centrifugation for assessing the activity of lactate dehydrogenase (LDH) and aldehyde dehydrogenase (AIDH). When assessing LDH activity, both direct and reverse reactions were considered. Gas flow microwave ionisation was applied to the synthesis of cold plasma using a special device developed at the Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences. The plasma treatment was established to provide stimulation of LDH activity in both direct and reverse reactions. In the direct reaction, erythrocytic LDH activity in rats with plasma-treated skin almost doubled (94 %) against 48 % of activity growth in the reverse reaction. Rat blood erythrocyte AIDH tends to moderate inactivation, with catalytic properties observed to decrease by 13 %. Thus, treating the skin of healthy rats with cold helium plasma was demonstrated to stimulate the energy metabolism of blood cells, with moderate activity inhibition for AIDH presenting one of the detoxification enzymes. The nature of the observed shifts indicates their adaptability. In general, according to the obtained data, the modulation of free radical processes was confirmed to play a key role in the molecular-cellular mechanisms of the cold helium plasma action on the biological system.

Keywords: cold helium plasma, metabolic effects, lactate dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase

Information about the article: Received October 17, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Martusevich AK, Soloveva AG, Krasnova SYu, Galka AG, Kostrov AV. Effect of cold helium plasma on the catalytic activity of certain erythrocyte dehydrogenases of rat blood. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):56–62. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-56-62>

Влияние гелиевой холодной плазмы на каталитическую активность некоторых дегидрогеназ эритроцитов крови крыс

А.К. Мартусевич*, А.Г. Соловьева*, С.Ю. Краснова*, А.Г. Галка*,**, А.В. Костров**

* Приволжский исследовательский медицинский университет Минздрава России,
г. Нижний Новгород, Российская Федерация

** Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН,
г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Резюме: Цель работы – уточнение влияния гелиевой холодной плазмы на каталитические свойства лактатдегидрогеназы и альдегиддегидрогеназы эритроцитов крови крыс. На 20 белых крысах линии Wistar было изучено влияние гелиевой холодной плазмы на состояние эритроцитов. По

завершении полного курса воздействий (по 1 сеансу в течение 5 дней) у всех животных брали образцы крови и дифференциальным центрифугированием по стандартной методике выделяли из них взвесь эритроцитов для оценки активности дегидрогеназ – лактатдегидрогеназы в прямой и обратной реакциях, а также альдегиддегидрогеназы. Холодную плазму синтезировали с применением разработанного в Институте прикладной физики РАН специального устройства, работающего по принципу СВЧ-ионизации газового потока. Установлено, что изучаемый фактор обеспечивает стимуляцию активности лактатдегидрогеназы как в прямой, так и в обратной реакциях. У крыс, чьи кожные покровы были обработаны холодной плазмой, активность эрит-роцитарной лактатдегидрогеназы в прямой реакции практически удвоилась, продемонстрировав прирост в 94 %, а в обратной – повысилась лишь на 48 %. Альдегиддегидрогеназа эритроцитов крови крыс демонстрирует тенденцию к умеренной инактивации, что проявляется в снижении каталитических свойств на 13 %. Таким образом, показано, что обработка кожных покровов здоровых крыс гелиевой холодной плазмой обеспечивает стимуляцию энергетического обмена клеток крови, а также умеренно угнетает активность альдегиддегидрогеназы, одного из детоксикационных ферментов. Характер наблюдаемых сдвигов указывает на их адаптивность. В целом полученные в результате проведенного исследования данные подтверждают ведущую роль модуляции свободнорадикальных процессов в молекулярно-клеточных механизмах действия гелиевой холодной плазмы на биологическую систему.

Ключевые слова: гелиевая холодная плазма, метаболические эффекты, лактатдегидрогеназа, альдегиддегидрогеназа

Информация о статье: Дата поступления 17 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю., Галка А.Г., Костров А.В. Влияние гелиевой холодной плазмы на каталитическую активность некоторых дегидрогеназ эритроцитов крыс. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 56–62. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-56-62>

INTRODUCTION

In recent decades, the use of cold plasma in various therapeutic treatments has kindled the interest of biomedical specialists¹ [1–4]. The effectiveness of this treatment approach is confirmed by *in vitro* (on colonies of various microorganisms [1, 5, 6]) and *in vivo* (on infected skin abrasion models [5–7]) studies on the antibacterial activity of cold plasma-based therapies. The relevance of the antibacterial cold plasma effect is predetermined by the urgent need to find an alternative to antibiotics in the context of rapidly forming resistance in existing strains of pathogenic microorganisms [3, 5–7], though this has tended to eclipse research into other aspects of its effect on biological systems [1, 8, 9]. It should be noted here that both direct (at the place of treatment [4, 6, 9, 10]) and indirect (including systemic [1, 5]) realisation of these effects is possible. These particular aspects of the issue under discussion are discussed in less detail in the literature.

In previous *in vitro* experiments conducted by the authors, cold plasma was demonstrated to affect the oxidative and energy metabolism of biological systems along with their physical and chemical properties, as well as leading to an increase in antibacterial activity [8, 11–13]. Moreover, shifts were recorded in a number of metabolic parameters for blood [12] and the state of systemic haemodynamics and microcirculation in animals with dermal administration of the studied treatment [14, 15].

Although one possible cause of these transformations involves the effect on the catalytic activity of blood enzymes, no such confirmation of this hypothesis is provided in the experimental literature.

Against this background, the present study was aimed at clarifying the effect of cold helium plasma on the catalytic properties of lactate dehydrogenase (LDH) and aldehyde dehydrogenase (AIDH) in rat blood erythrocytes.

EXPERIMENTAL PART

The study was performed on 20 healthy sexually-mature male Wistar rats. The animals were divided into two groups equal in number. The first group ($n = 10$) presented a control group with no manipulations performed other than a single blood sampling. Rats of the second group ($n = 10$) were treated daily over the course of 5 days with cold helium plasma applied to a pre-epilated dorsal surface. A single treatment time comprised 1 min. Cold plasma was synthesised using a special device developed at the Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences and based on the phenomenon of gas flow microwave ionisation [8, 11–15]. Grade A bottled helium was used as a source gas for obtaining the cold plasma.

¹ Aleinik A.N. Plasma medicine: textbook. Tomsk: Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2011. 45 pp.

Upon completion of the full course of exposure to cold helium plasma, blood samples were taken from all animals. Subsequent isolation of an erythrocyte suspension was carried out by differential centrifugation according to the standard method for evaluating the activity of lactate dehydrogenases (LDH) and aldehyde dehydrogenase (AIDH). The LDH activity was determined in the erythrocyte hemolysate admixed with distilled water (1:40 vol.) according to the method of G.A. Kochetov². Both direct and reverse reactions were considered for evaluation of LDH activity.

AIDH activity was determined spectrophotometrically according to the method described by B.M. Kershengolts and E.V. Serkina (1981). The pro-teín content was specified using the modified Lowry method.

Statistical data processing was carried out using Microsoft Excel 2007 and the Primer of Biostatistics 4.03 software program.

RESULTS AND DISCUSSION

Cold helium plasma was shown to contribute to significant changes in the catalytic properties of erythrocyte enzymes. The studied treatment was observed to stimulate LDH activity in both direct and reverse reactions (see Fig. 1). However, the extent of these shifts is not the same: at the end of the course of exposure to cold plasma, the catalytic enzyme activity in both reactions is practically equalised, while, in the intact animals of the first group, a moderate predominance of the reverse reaction occurs. In this regard, in rats treated with cold plasma, the activity of erythrocyte LDH in the direct reaction almost doubled (94 %, $p < 0.05$ as compared to the intact animal level). Conversely, in the reverse reaction an increase of 48 % ($p < 0.05$) was observed. Indirectly, this can be seen as indicating a stimulating effect of the considered treatment on the intermediate element of energy metabolism with an increase in the production of pyruvate, the primary substrate of the Krebs cycle [16, 17].

A different aspect of the modification was revealed with respect to AIDH (see Fig. 2). The specified enzyme related to the enzyme detoxification system tends to a moderate inactivation with catalytic properties decreased by 13 % ($p < 0.05$ relative to the level detected for intact rats of the first group). This may be due to increased production of free radicals induced by external exposure to cold plasma. Although these compounds are intensively utilised by the antioxidant system of blood and tissues, their secondary (malon-dialdehyde) and tertiary (Schiff's bases) products require the involvement of appropriate enzymes in the detoxification process [18].

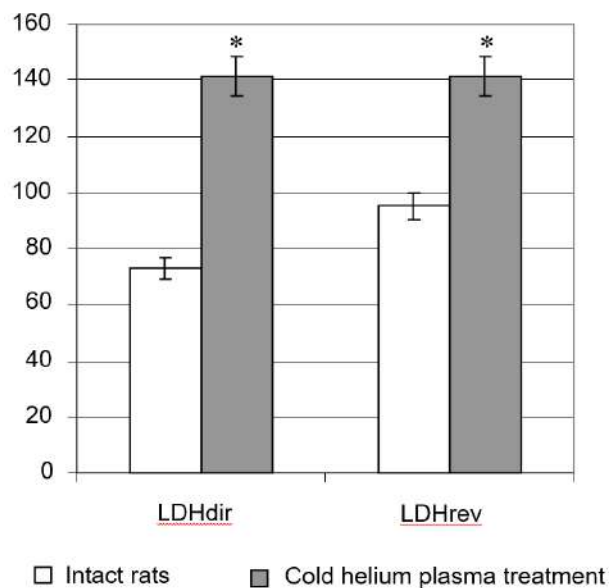


Fig. 1. Lactate dehydrogenase activity in direct (LDHdir) and reverse (LDHrev) reactions in rat blood erythrocytes (nM NADH/min per mg protein; * – statistical significance of differences relative to the intact animal level)

Рис. 1. Активность лактатдегидрогеназы в прямой (ЛДГпр) и обратной (ЛДГобр) реакциях в эритроцитах крови крыс (в нмоль НАДН/мин*мг белка; * – статистическая значимость различий по отношению к уровню, характерному для интактных животных)

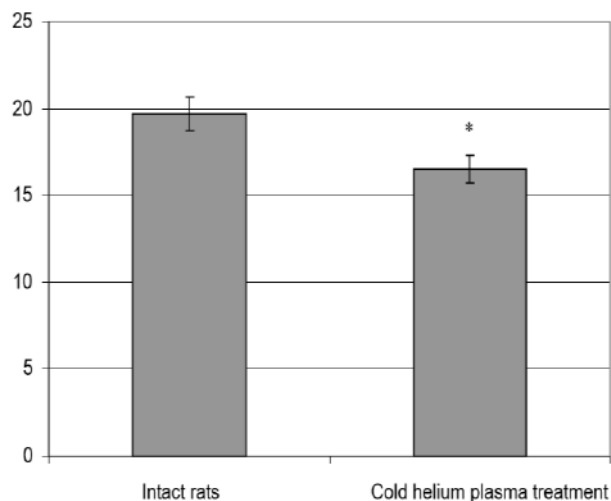


Fig. 2. Aldehyde dehydrogenase activity in rat blood erythrocytes (nM NADH/min per mg protein; * – statistical significance of differences in relation to the intact animal level)

Рис. 2. Активность альдегиддегидрогеназы эритроцитов крови крыс (в нмоль НАДН/мин*мг белка; * – статистическая значимость различий по отношению к уровню, характерному для интактных животных)

² Kochetov G.A. Enzymology practical guide: textbook for students of biological specialities. Moscow: Vysshaya Shkola, 1980. 272 pp.

This is confirmed by the increase in the concentration of malondialdehyde in rat blood erythrocytes exposed to the cold helium plasma demonstrated by the authors in previous studies [12, 13]. Moreover, no stimulating effect of cold plasma on the intensity of free radical reactions in the membranes of these blood cells was registered. For this reason, together with the results obtained in the framework of this study, the plasma effect can be characterised as training and pro-adaptive.

It is also important to emphasise that the presented data indirectly indicate the consistency of the working hypothesis on the induction of free radical processes as one of the main systemic effects caused by cold helium plasma to the body, since all detected metabolic transformations resulted from the studied treatment are directly associated with a short-term

increase in the intensity of free radical oxidation in the blood and tissues.

CONCLUSION

Thus, according to the dynamics of the catalytic properties of erythrocyte lactate dehydrogenase in direct and reverse reactions, treating the skin of healthy rats with cold helium plasma was established to stimulate the energy exchange of blood cells with simultaneous moderate inhibiting AIDH activity – one of the detoxification enzymes. The nature of the observed shifts indicates their adaptability. In general, according to the obtained data, the modulation of free radical processes was confirmed to play a key role in the molecular-cellular mechanisms of the cold helium plasma action on the biological system.

REFERENCES

1. Dobrynin D, Fridman G, Friedman G, Fridman AA. Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue. *New Journal of Physics*. 2009;11(11):115020–115046. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/115020>
2. Dubuc A, Monsarrat P, Virard F, Merbahi N, Sarrette JP, Laurencin S, et al. Use of cold-atmospheric plasma in oncology: a concise systematic review. *Therapeutic Advances in Medical Oncology*. 2018;10. 12 p. <https://doi.org/10.1177/1758835918786475>
3. Hoffmann C, Berganza C, Zhang J. Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. *Medical Gas Research*. 2013;3(1):21. <https://doi.org/10.1186/2045-9912-3-21>
4. Jawaid P, Rehman MU, Zhao QL, Takeda K, Ishikawa K, Hori M, et al. Helium-based cold atmospheric plasma-induced reactive oxygen species-mediated apoptotic pathway attenuated by platinum nanoparticles. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*. 2016;20(9):1737–1748. <https://doi.org/10.1111/jcmm.12880>
5. Ermolaeva SA, Varfolomeev AF, Chernukha MYu, Yurov DS, Vasiliev MM, Kaminskaya AA, et al. Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds. *Journal of Medical Microbiology*. 2011; 60(1):75–83. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.020263-0>
6. Alkawareek MY, Gorman SP, Graham WG, Gilmore BF. Potential cellular targets and antibacterial efficacy of atmospheric pressure non-thermal plasma. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2014;43(2):154–160. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2013.08.022>
7. Flynn PB, Busetti A, Wielogorska E, Chevallier OP, Elliott CT, Laverty G, et al. Non-thermal Plasma Exposure Rapidly Attenuates Bacterial AHL-Dependent Quorum Sensing and Virulence. *Scientific Reports*. 2016;6. Article number: 26320. <https://doi.org/10.1038/srep26320>
8. Martusevich AK, Soloveva AG, Krasnova SYu, Yanin DV, Galka AG, Kostrov AV. The influence of helium cold plasma on metabolic and physical-chemical parameters of human blood in vitro. *Biomeditsina = Journal Biomed*. 2018;2:47–58. (In Russian)
9. Brun P, Pathak S, Castagliuolo I, Palù G, Zuin M, Cavazzana R, et al. Helium generated cold plasma finely regulates activation of human fibroblast-like primary cells. *PLoS ONE*. 2014;9(8): e104397. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0104397>
10. Wiegand C, Fink S, Beier O, Horn K, Pfuch A, Schimanski A, et al. Dose- and time-dependent cellular effects of cold atmospheric pressure plasma evaluated in 3D skin models. *Skin pharmacology and physiology*. 2016;29(5):257–265. <https://doi.org/10.1159/000450889>
11. Martusevich AK, Soloveva AG, Yanin DV, Galka AG, Krasnova SYu. The influence of helium cold plasma on the parameters of blood oxidative metabolism in vitro. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii = Journal of New Medical Technologies*. 2017;24(3):163–166. (In Russian) https://doi.org/10.12737/article_59c4a9e679ca86.74880803
12. Martusevich AK, Soloveva AG, Krasnova SYu. Influence of helium cold plasma on the state of oxidative metabolism of rat blood. *Vestnik Ul'yanovskoi gosudarstvennoi sel'skhozyaistvennoi akademii = Vestnik of Ulyanovsk State Agricultural Academy*. 2018;2:161–165. (In Russian) <https://doi.org/10.18286/1816-4501-2018-2-161-165>
13. Martusevich AK, Soloveva AG, Galka AG, Kozlova LA, Yanin DV. The effect of helium cold plasma on red blood cell metabolism. *Bulleten' eksperimental'noi biologii i meditsiny = Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2019;167(2): 144–146. (In Russian)
14. Martusevich AK, Krasnova SYu, Peretyagin PV, Galka AG, Golygina ES, Kostrov AV. The Influence of Helium-Generated Cold Plasma on Parameters of Heart Rate Variability in Rats. *Bio-*

fizika = Biophysics. 2019;64(3):596–600. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0006302919030219>

15. Martusevich AK, Krasnova SYu, Galka AG, Peretyagin PV, Yanin DV, Kostrov AV. Estimation of Microcirculatory Response to the Influence of Cold Helium Plasma. *Biofizika* = Biophysics. 2019;64(4): 767–771. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0006302919040161>

16. Martusevich AK, Soloveva AG, Peretyagin SP. Influence of free and bound nitric oxide on properties of erythrocytes aldehyde dehydrogenase. *Voprosy biologicheskoi, meditsinskoi i farmatsevticheskoi khimii* = Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2014;11:

60–65. (In Russian)

17. Davyduk AV, Martusevich AK, Soloveva AG, Karimova RG. Metabolic adaptation of oxidoreductases of erythrocytes to glutathione-containing dinitrosyl iron complexes. *Uchenye zapiski Kazanskoi gosudarstvennoi akademii veterinarnoi meditsiny im. N.E. Baumana* = Bulletin of Kazan State Academy of Veterinary Medicine named after N.E. Bauman. 2015;221(1):60–64. (In Russian)

18. Soloveva AG, Peretyagin SP. The effect of subchronic inhalations of nitric oxide on metabolic processes in blood of experimental animals. *Biomeditsinskaya khimiya*. 2016;62(2):212–214. (In Russian) <https://doi.org/10.18097/PBMC20166202212>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dobrynin D., Fridman G., Friedman G., Fridman A.A. Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue // *New Journal of Physics*. 2009. Vol. 11. Issue 11. P. 115020–115046. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/115020>

2. Dubuc A., Monsarrat P., Virard F., Merbahi N., Sarrette J.P., Laurencin S., et al. Use of cold-atmospheric plasma in oncology: a concise systematic review // *Therapeutic Advances in Medical Oncology*. 2018. Vol. 10. 12 p. <https://doi.org/10.1177/1758835918786475>

3. Hoffmann C., Berganza C., Zhang J. Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology // *Medical Gas Research*. 2013. Vol. 3. Issue 1. P. 21. <https://doi.org/10.1186/2045-9912-3-21>

4. Jawaid P., Rehman M.U., Zhao Q.L., Takeda K., Ishikawa K., Hori M., et al. Helium-based cold atmospheric plasma-induced reactive oxygen species-mediated apoptotic pathway attenuated by platinum nanoparticles // *Journal of Cellular and Molecular Medicine*. 2016. Vol. 20. Issue 9. P. 1737–1748. <https://doi.org/10.1111/jcmm.12880>

5. Ermolaeva S.A., Varfolomeev A.F., Chernukha M.Yu., Yurov D.S., Vasiliev M.M., Kaminiskaya A.A., et al. Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds // *Journal of Medical Microbiology*. 2011. Vol. 60. Pt. 1. P. 75–83. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.020263-0>

6. Alkawareek M.Y., Gorman S.P., Graham W.G., Gilmore B.F. Potential cellular targets and antibacterial efficacy of atmospheric pressure non-thermal plasma // *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2014. Vol. 43. Issue 2. P. 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2013.08.022>

7. Flynn P.B., Busetti A., Wielogorska E., Chevallier O.P., Elliott C.T., Lavery G., et al. Non-thermal Plasma Exposure Rapidly Attenuates Bacterial AHL-Dependent Quorum Sensing and Virulence // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Article number: 26320. <https://doi.org/10.1038/srep26320>

8. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю., Янин Д.В., Галка А.Г., Костров А.В.

Влияние гелиевой холодной плазмы на метаболические и физико-химические параметры крови человека *in vitro* // *Биомедицина*. 2018. N 2. С. 47–58.

9. Brun P., Pathak S., Castagliuolo I., Palù G., Zuin M., Cavazzana R., et al. Helium generated cold plasma finely regulates activation of human fibroblast-like primary cells // *PLoS ONE*. 2014. Vol. 9. Issue 8. P. e104397. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0104397>

10. Wiegand C., Fink S., Beier O., Horn K., Pfuch A., Schimanski A., et al. Dose- and time-dependent cellular effects of cold atmospheric pressure plasma evaluated in 3D skin models // *Skin pharmacology and physiology*. 2016. Vol. 29. Issue 5. P. 257–265. <https://doi.org/10.1159/000450889>

11. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Янин Д.В., Галка А.Г., Краснова С.Ю. Влияние гелиевой холодной плазмы на параметры окислительного метаболизма крови *in vitro* // *Вестник новых медицинских технологий*. 2017. Т. 24. N 3. С. 163–166. https://doi.org/10.12737/article_59c4a9e679ca86.74 880803

12. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю. Влияние гелиевой холодной плазмы на состояние окислительного метаболизма крови крыс // *Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии*. 2018. N 2 (42). С. 161–165. <https://doi.org/10.18286/1816-4501-2018-2-161-165>

13. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Галка А.Г., Козлова Л.А., Янин Д.В. Влияние гелиевой холодной плазмы на метаболизм эритроцитов // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. 2019. Т. 167. N 2. С. 144–146.

14. Мартусевич А.К., Краснова С.Ю., Перетягин П.В., Галка А.Г., Голыгина Е.С., Костров А.В. Влияние гелиевой холодной плазмы на параметры вариабельности сердечного ритма крыс // *Биофизика*. 2019. Т. 64. N 3. С. 596–600. <https://doi.org/10.1134/S0006302919030219>

15. Мартусевич А.К., Краснова С.Ю., Галка А.Г., Перетягин П.В., Янин Д.В., Костров А.В. Оценка микроциркуляторного ответа на воздействие

холодной гелиевой плазмы // Биофизика. 2019. Т. 64. N 4. С. 767–771. <https://doi.org/10.1134/S0006302919040161>

16. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Перетягин С.П. Влияние различных форм оксида азота на свойства альдегиддегидрогеназы эритроцитов // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2014. N 11. С. 60–65.

17. Давыдюк А.В., Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Каримова Р.Г. Метаболическая адаптация эритроцитарных оксидоредуктаз к воз-

действию глутатион-содержащих динитрозильных комплексов железа // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. 2015. Т. 221. N 1. С. 60–64.

18. Соловьева А.Г., Перетягин С.П. Влияние субхронического воздействия ингаляций оксида азота на метаболические процессы в крови экспериментальных животных // Биомедицинская химия. 2016. Т. 62. N 2. С. 212–214. <https://doi.org/10.18097/PBMC20166202212>

Contribution

Andrew K. Martusevich, Anna G. Soloveva, Svetlana Yu. Krasnova, Alexandr G. Galka, Alexandr V. Kostrov carried out the experimental work. The authors on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Andrew K. Martusevich, Anna G. Soloveva, Svetlana Yu. Krasnova, Alexandr G. Galka, Alexandr V. Kostrov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Andrew K. Martusevich,
Dr. Sci. (Biology), Head of Medical Biophysics Laboratory
Privolzhsky Research Medical University,
18/1 Verkhnevolzhskaya Emb.,
Nizhny Novgorod 603155,
Russian Federation,
✉ e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Anna G. Soloveva,
Cand. Sci., (Biology), Head
of Experimental Medicine Laboratory,
Privolzhsky Research Medical University,
18/1 Verkhnevolzhskaya Emb.,
Nizhny Novgorod 603155,
Russian Federation
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Svetlana Yu. Krasnova,
Junior Scientist,
Medical Biophysics Laboratory,
Privolzhsky Research Medical University,
18/1 Verkhnevolzhskaya Emb.,
Nizhny Novgorod 603155,
Russian Federation,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Критерии авторства

Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю., Галка А.Г., Костров А.В. выполнили экспериментальную работу. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Краснова С.Ю., Галка А.Г., Костров А.В. совместно обобщили результаты, написали рукопись, имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Мартусевич Андрей Кимович,
д.б.н., руководитель лаборатории
медицинской биофизики
Университетской клиники,
Приволжский исследовательский медицинский
университет Минздрава России,
603155, Нижний Новгород,
Верхневолжская наб., 18/1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Соловьева Анна Геннадьевна,
к.б.н., руководитель лаборатории
экспериментальной медицины
Университетской клиники,
Приволжский исследовательский медицинский
университет Минздрава России,
603155, Нижний Новгород,
Верхневолжская наб., 18/1,
Российская Федерация,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Краснова Светлана Юрьевна,
младший научный сотрудник
лаборатории медицинской биофизики
Университетской клиники,
Приволжский исследовательский медицинский
университет Минздрава России,
603155, Нижний Новгород,
Верхневолжская наб., 18/1,
Российская Федерация,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Alexandr G. Galka,
Junior Scientist,
Medical Biophysics Laboratory
Privolzhsky Research Medical University,
18/1 Verkhnevolzhskaya emb.,
Nizhny Novgorod 603155,
Russian Federation;
Junior Scientist,
Laboratory of Plasma Physics Modeling
Institute of Applied Physics RAS,
46 Ulyanov St., Nizhny Novgorod 603950,
Russian Federation,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Alexandr V. Kostrov,
Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor,
Head of the Laboratory of Plasma Physics Modeling
Institute of Applied Physics of RAS,
46 Ulyanov St., Nizhny Novgorod 603950,
Russian Federation,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Галка Александр Георгиевич,
младший научный сотрудник лаборатории
моделирования космической плазмы
Университетской клиники,
Приволжский исследовательский медицинский
университет Минздрава России,
603155, Нижний Новгород,
Верхневолжская наб., 18/1,
Российская Федерация;
младший научный сотрудник лаборатории
медицинской биофизики,
Федеральный исследовательский центр
«Институт прикладной физики РАН»,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Костров Александр Владимирович,
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
моделирования космической плазмы,
Федеральный исследовательский центр
«Институт прикладной физики РАН»,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46,
Российская Федерация,
e-mail: cryst-mart@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 543.421:424

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-63-76>

Метод рефрактометрии в исследовании полиморфных превращений животных жиров и их купажей

© О.С. Везо*, А.П. Нечипоренко**, Л.В. Плотникова*, У.Ю. Нечипоренко***

* Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

** Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

*** МК «Народная медицина», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Резюме: Цель работы – сравнительное исследование методом рефрактометрии изменений показателя преломления (n_D) расширенной серии жиров домашних и диких наземных животных и птиц, морских млекопитающих и рыб, а также выборки растительных масел из четырех групп, классифицированных по йодному числу (ИЧ), в процессе двух последовательных циклов – нагревания и охлаждения. В рамках данного исследования проведен анализ купажей жидких и твердых липидов в зависимости от соотношения компонентов (0-20-50-70-100 %). Оптические показатели преломления и ИЧ были измерены на цифровом рефрактометре Abbemat WR/MW (Австрия) при трех длинах волн (436,4; 589,3 и 657,2 нм) в интервале температур от 20 до 70 °С. Для твердых животных жиров и растительных масел на зависимостях нагревания $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале 30–45 °С были отмечены изломы, отвечающие температурам плавления кристаллических полиморфных α - и β_1 -модификаций. При более высоких температурах во всех рассмотренных случаях участки зависимостей имели линейный характер и полностью совпадали с участками в данном температурном интервале с кривыми охлаждения, отражая структурную однородность жидкокристаллической фазы. При температурах ниже 30 °С наблюдался гистерезис: кривые охлаждения проходили ниже кривых нагревания и имели изгибы, отвечающие температурам плавления низкотемпературных α -форм. Обе зависимости повторного цикла плавления–охлаждения совпадали с зависимостью охлаждения первого. Использование приема быстрого охлаждения для жиров, расплавленных при 40, 70 и 90 °С, позволило зафиксировать процессы десатурации жирных кислот в их жидкокристаллической фазе. Исследование купажей говяжьего и свиного жиров показало, что независимо от соотношения компонентов точка плавления α -форм во всех случаях снижается до 25 °С, что заметно ниже точки плавления исходных жиров. Однако при более низких температурах кривые охлаждения расходятся, что может указывать не только на различие температур плавления их низкотемпературных модификаций в зависимости от компонентного состава системы, но и на различие в структурных, оптических и биохимических свойствах.

Ключевые слова: животные жиры; купажи животных жиров; рефрактометрия; структурные, оптические и биохимические свойства

Информация о статье: Дата поступления 30 сентября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Везо О.С., Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю. Метод рефрактометрии в исследовании полиморфных превращений животных жиров и их купажей. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 63–76. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-63-76>

Refractometry study of polymorphic transformations in animal fats and their blends

Olga S. Vezo*, Alla P. Nechiporenko**, Liudmila V. Plotnikova*,
Ulyana Yu. Nechiporenko***

* St. Petersburg state University (SPBU), St. Petersburg, Russian Federation

** National research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russian Federation

*** МК "Folk medicine", St. Petersburg, Russian Federation

Abstract: The aim of the work is to carrying out a comparative refractometry study of changes in the refractive index (n_D) during consecutive heating-cooling processes for a series of fats obtained from domestic and wild terrestrial animals, birds, marine mammals and fish, as well as a vegetable oil sample of four groups classified by iodine number (IN). Within the framework of the study, an analysis of liquid and solid lipid blends was carried out according to the ratio of components (0-20-50-70-100 %). Optical refractive indices and IN were measured by an Abbemat WR/MW digital refractometer (Austria) at three different wavelengths (436.4, 589.3 and 657.2 nm) in a temperature range from 20 to 70 °C. On the $n_D = f(T, °C)$ heating dependencies in the range of 30-45 °C for solid animal fats and vegetable oils, sharp bends were observed corresponding to the melting temperatures of α - and β_1 crystalline polymorphic modifications. In all the cases considered, the dependency sections were linear at higher temperatures and completely coincided with the cooling curves in the given temperature range, thus reflecting the structural homogeneity of the liquid crystalline phase. At temperatures below 30 °C, hysteresis was observed, resulting in cooling curves passing below the heating curves and containing bends corresponding to the melting temperatures of their low-melting α -forms. Both dependencies of the repeated melting-cooling cycle coincided with the cooling dependency of the first. The use of rapid cooling technique for fats melted at 40, 70 and 90 °C allowed desaturation processes of fatty acids in their liquid crystalline phase to be recorded. Regardless of the component ratio, a study of beef and pork fat blends demonstrated a decrease in the melting point of the α -forms in all cases to 25 °C, i.e. noticeably lower than the melting point of the original fat. However, at lower temperatures, the cooling curves diverge, indicating a difference in the melting temperatures of their low-temperature modifications depending on the component composition of the system, as well as a corresponding difference in structural, optical and biochemical properties.

Keywords: animal fats; animal fat blends; refractometry; structural, optical and biochemical properties

Information about the article: Received September 30, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Vezo OS, Nechiporenko AP, Plotnikova LV, Nechiporenko UYu. Refractometry study of polymorphic transformations in animal fats and their blends. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):63–76. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-63-76>

ВВЕДЕНИЕ

Липиды животного происхождения по своему специфически индивидуальному жирнокислотному составу, пищевой и медико-биологической ценности не менее значимы и многообразны, чем растительные. Это определяется в первую очередь видовым разнообразием животных организмов и средой их обитания, что позволяет условно разделить жиры на две группы: жиры наземных теплокровных животных и птиц и жиры морских млекопитающих и рыб.

История использования жиров животного происхождения в качестве лечебных средств начинается с глубокой древности и имеет многовековую практику врачевания [1–3]. Древние лекари оставили для современного человека большой запас знаний по использованию жира птиц, домашних и диких животных для создания лекарственных и косметических форм внутреннего и наружного применения. Но гораздо большей популярностью как у древних знахарей, так и в современных практиках народной и официальной медицины, фармакопеи и косметологии при разработке лекарственных препаратов пользовались и пользуются жиры диких животных, например, барсучий, медвежий, бобровый, целенаправленная

эффективность действия которых считается более высокой, чем у жиров животных, выращенных в неволе. Следует отметить, что чаще натуральные животные жиры используются не индивидуально, а в виде купажей (смесей), повышающих целебные свойства препаратов и расширяющих сферу их применения¹ [4–7].

Сегодня нет сомнений в том, что все лекарственные средства на основе жиров животного происхождения являются большой ценностью для медицины. Роль жиров в медицине определяется их участием в пластических процессах, биологической ценностью, наличием в них жирорастворимых витаминов (A, D, E) и жирных полиненасыщенных кислот. Современные медицинские препараты, созданные на основе сырья животного происхождения (например, гормональные, ферментные и другие), влияют на организм мягче, чем синтетические, лучше переносятся, значительно реже вызывают побочные аллергические реакции. Интерес к животным жирам, возросший в последние годы, связан не только с этим неоспоримым обстоятельством, но и обусловлен эволюционной неизбежностью присутствия липидов во всех анатомических частях всех живых организмов, созданных природой, – человека, животных, растений, микроорганизмов [8–12].

¹ Краснюк И.И., Михайлова Г.В., Чижова Е.Т. Лечебно-косметические средства: учеб. пособие для студентов вузов. М.: ИЦ «Академия», 2006. 240 с.

Однако, несмотря на современное развитие инструментальных методов исследования и достаточно широкое применение жиров и жироподобных веществ в современной медицинской, фармакопейной и косметологической практике, в познании их свойств остается еще много неизвестного.

Целью данной работы явилось исследование методом рефрактометрии [13, 14] оптических свойств расширенной серии индивидуальных животных жиров разной природы и модельных купажей в зависимости от соотношения жировых компонентов, а также их изменение в циклах последовательных процессов нагревания и охлаждения. Актуальность направления исследований обусловлена отсутствием каких-либо данных по оптическим свойствам купажированных систем животных жиров. Величина рефрактометрического показателя преломления является критерием качества жиров и масел, в состав которых входит определенный набор жирных кислот, каждая из которых имеет характерный только для нее показатель преломления. Незначительное отклонение в сторону увеличения содержания непредельных или предельных жирных кислот приводит, как показано в работе [15], соответственно, к его росту или падению. Метод рефрактометрии является одним из ведущих инструментальных методов в масложировой промышленности и отличным инструментом в исследовании структурных превращений органических веществ и материалов биологического происхождения [16–18], что и предопределило его выбор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись экспериментальные и промышленные топленые природные животные жиры (жиры домашних и диких животных, птицы, пресноводных и морских рыб) разных производителей и выборка промышленных растительных масел из четырех групп, классифицированных по йодному числу (табл. 1), характеризующему степень их ненасыщенности (число кратных связей) [8, 19], а также двухкомпонентные модельные купажи свиного и говяжьего жиров в зависимости от соотношения ингредиентов. Купажированные системы выдерживались на водяной бане (90 °C) в течение часа и охлаждались при комнатной температуре. Экспериментальные образцы жиров получали вытапливанием при 40–50 °C, отбирали небольшими порциями и охлаждали при 4 и 20 °C в зависимости от решаемой задачи. Рефрактометрические показатели йодного числа (ИЧ) при 40 °C и температурные зависимости для показателя преломления (n_D) индивидуальных липидов и их купажей в интервале 20–70 °C были измерены на цифровом рефрактометре Abbemat WR/MW (Anton Paar, Австрия) при длинах волн 436,4; 589,3 и

657,2 нм («Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», Научный парк, СПбГУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу все липиды представляют собой смеси сложных структурных комплексов триглицеридов, основными элементами которых являются общая для всех молекула глицерина (трехатомного спирта) и три остатка жирных карбоновых кислот [8, 19]. Именно состав и строение жирных кислот в триглицеридах предопределяют структуру, свойства, пищевую и биологическую ценность, химические, оптические свойства и консистенцию липидов, полученных как из растительного, так и животного сырья. Химический состав триглицеридов предопределяет и температуру плавления животных жиров. Она снижается с увеличением числа радикалов непредельных и низкомолекулярных жирных кислот, а также степени непредельности жирнокислотных радикалов в составе триглицеридов. Температура плавления жиров разных типов и видов животных может колебаться в довольно широких пределах и составлять, например, 23 °C – для куриного, 55 °C – для бараньего жира, и заметно различается у разных авторов для жиров одного вида животных.

Для сравнения, большинство жидких растительных масел застывают ниже 0 °C (оливковое – от -2 до -6 °C, подсолнечное – от -16 до -21 °C). Чем больше ненасыщенных жирных кислот содержится в триглицеридах жира, тем ниже температура его плавления и выше показатели преломления и ИЧ. Поэтому жир, в составе которого преобладают насыщенные жирные кислоты (стеариновая, пальмитиновая и др.), представляет собой твердое вещество, тогда как растительные масла, в триглицеридах которых больше моно- и полиненасыщенных жирных кислот, при комнатной температуре имеют жидкую консистенцию. Однако следует отметить, что жирнокислотный состав липидов животных одного вида в значительной мере связан с их возрастом, полом, средой обитания, а также климатическими условиями, кормовой базой, сезоном убоя или улова и пр., что обуславливает значительное расхождение в оптических показателях.

Рефрактометрические показатели индивидуальных объектов исследования, полученные при 40 °C и $\lambda = 589,3$ нм, представлены в табл. 1. Жиры сгруппированы с учетом среды обитания животных (суша, водные бассейны), по принадлежности к домашнему содержанию или проживанию в естественных природных условиях, поскольку все отмеченные факторы существенным образом отражаются на жирнокислотном составе липидов, их консистенции, температурах плавления и замерзания.

Таблица 1

**Рефрактометрический анализа серии топленых животных жиров
и растительных масел разной природы**

Table 1

Refractometric analysis of melted animal fats and vegetable oils of different nature

Образец жира, производитель	n_D	ИЧ	Образец жира, производитель	n_D	ИЧ
Жир домашних животных			Жир домашней птицы		
Бараний, эксперимент	1,4583	55,6	Гусиный, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4600	64,7
Говяжий, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4587	60,0	Утиный, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4618	75,1
Свиной, эксперимент	1,4604	66,5	Индеек, эксперимент	1,4638	86,8
Конский, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4606	67,8	Куриный, эксперимент	1,4640	88,1
Собачий, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4610	70,1	Жир рыб и морских млекопитающих		
Жир диких животных			Карпа, эксперимент	1,4612	72,0
Медвежий, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4607	68,8	Леща, эксперимент	1,4644	90,6
Норковый, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4625	78,9	Тюленя, Сахалин, «Ирбис-Импекс»	1,4658	98,4
Сурковый, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4645	90,8	Зубатки, эксперимент	1,4694	119,6
Барсучий, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4650	93,5	Сёмги, эксперимент	1,4706	127,0
Бобрый, г. С.-Петербург, «МЖК № 1»	1,4659	99,0	«Омега-3», аптечный препарат	1,4763	162,0
Растительные масла					
Кокосовое, Малайзия	1,4498	9,9	Подсолнечное, «Дары Кубани»	1,4681	112,1
Бабассу, Италия	1,4508	15,3	Кедровое, г. Барнаул, «Ореховый Алтай»	1,4693	119,8
Оливковое, Италия	1,4620	76,7	Льняное, г. Новосибирск, «Компас здоровья»	1,4756	157,2

Выборка растительных масел представляет каждую из четырех групп, классифицированных по типу доминирующей в их составе жирной кислоты и степени ее непредельности: оливковое масло – группа I (олеиновая кислота, одна двойная связь); подсолнечное и кедровое масла – группа II (линолевая кислота, две двойных связи); льняное масло – группа III (линоленовая кислота, три двойных связи); бабассу и кокосовое масло – группа IV (пальмитиновая кислота, без двойных связей). Полученные данные для исследуемых образцов масел показывают увеличение обоих оптических показателей с увеличением степени их ненасыщенности при переходе от четвертой группы твердых масел (баттеры) к жидким маслам I–III групп. Для рассмотренных видов жиров такой четкой градации не наблюдается.

Однако графическая обработка всей совокупности полученных данных (рис. 1), позволяющая представить липиды растительного и животного происхождения общей зависимостью в единой шкале измерений показателей преломления и йодного числа,

позволила отметить:

– все рассматриваемые жиры наземных животных, птицы и пресноводных рыб располагаются в ее центральной области ниже показателей подсолнечного масла, принадлежащего к группе линолевой кислоты (ИЧ = 12,1), а концевые части данной зависимости представлены баттером бабассу – твердым растительным маслом (гр. IV, ИЧ = 15,3) и жидким льняным маслом, лидирующим по содержанию линоленовой кислоты (гр. III, ИЧ = 157,2);

– показатели всех твердых жиров наземных домашних животных, в составе которых преобладают (40–60 %) насыщенные пальмитиновая и стеариновая кислоты (группа IV), расположены ниже показателей оливкового масла, являющегося лидером по содержанию олеиновой кислоты – до 83 %. В подавляющем большинстве жиры диких наземных животных располагаются выше, между показателями оливкового и подсолнечного масел, что говорит об увеличении в их составе содержания линолевой кислоты (группа II, две двойных связи);

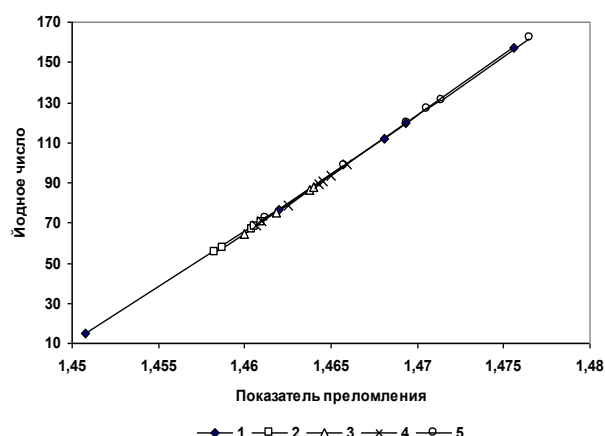


Рис. 1. Рефрактометрический анализ топленых животных жиров и растительных масел:
1 – растительные масла; жиры;
2 – домашних животных; 3 – птицы;
4 – диких животных; 5 – рыб и морских млекопитающих

Fig. 1. Refractometric analysis of melted animal fats and vegetable oils:
1 – vegetable oils; fats;
2 – domestic animals; 3 – poultry;
4 – wild animals;
5 – fish and marine mammals

– состав жиров домашней птицы заметно отличается от жиров наземных позвоночных – пальмитиновой и стеариновой кислот в них сравнительно мало (10–15 %), а в качестве главных компонентов триглицеридов выступают ненасыщенные олеиновая (40–45 %) и линолевая (10–20 %) кислоты, предопределя-

ля мажеобразную консистенцию их жира и низкую температуру плавления;

– в жидких жирах пресноводных рыб концентрация мононенасыщенной олеиновой кислоты достигает максимума – 60 %, содержание насыщенных кислот не превышает 25–30 %, полиненасыщенных – 10 %, что приближает их к жиру птицы. Жиры рыб пресноводных и морских водоемов существенно различаются по составу жирных кислот [20–22];

– наиболее важной отличительной особенностью жиров морских рыб, показатели которых расположены между показателями масел второй группы и льняным маслом, является преобладание в них особых высоко-непредельных жирных кислот (до 84) с пятью и шестью двойными связями (эйкозапентаеновой и декозагексаеновой), которые отсутствуют в жирах наземных животных и растительных маслах. За пределы зависимости, определяемой растительными маслами, выходит только медицинский жир "Омега-3", получаемый из ткани лососевых пород рыб (ИЧ = 162).

Линейный характер общей экспериментальной зависимости $ИЧ = f(n_D)$ для липидов растительного и животного происхождения отражает их переход от твердого состояния к жидкому с ростом йодного числа и показателя преломления. Это послужило основанием сравнительного рассмотрения температурных кривых для выборки липидов из обеих групп в зависимости от консистенции.

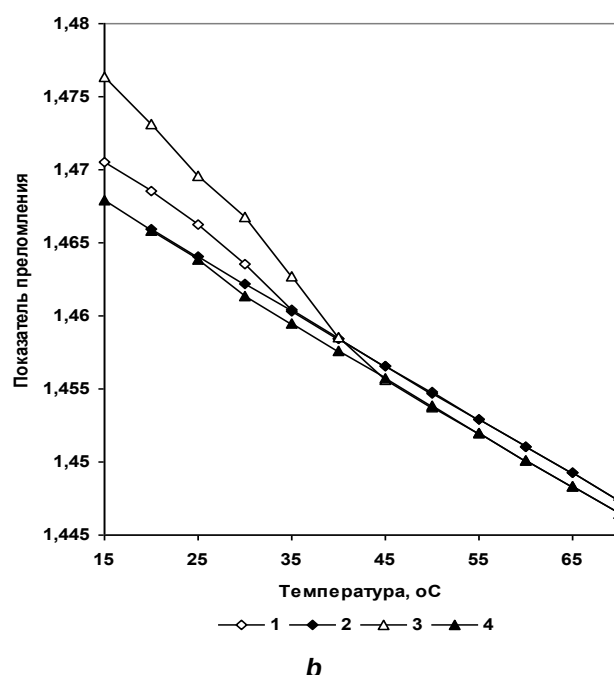
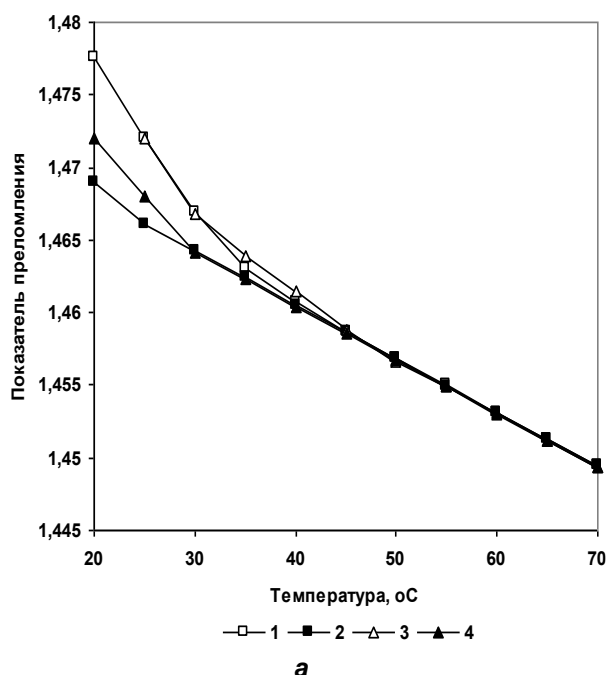


Рис. 2. Температурные зависимости $n_D = f(T, ^\circ C)$ плавления–охлаждения животных жиров:
а – свиной – 1, 2; собачий – 3, 4; б – бараний – 1, 2; говяжий – 3, 4; плавление – 1, 3; охлаждение – 2, 4

Fig. 2. Temperature dependences $n_D = f(T, ^\circ C)$ of animal fats melting and cooling:
а – pork – 1, 2; dog – 3, 4; б – lamb – 1, 2; beef – 3, 4; melting – 1, 3; cooling – 2, 4

На рис. 2, а приведена зависимость $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$, характеризующая изменение показателя преломления в процессе одного цикла плавление–охлаждение в диапазоне 20–70 °С с шагом 2,5–5,0 °С для мягких свиного и собачьего жиров, которые достаточно близки по йодному числу (66,5 и 70,1 соответственно). Их вогнутые траектории кривых плавления практически совпадают на начальном и конечном участках, но несколько различаются, имея прогиб разной величины в области 30–45 °С. Причем кривая жира собаки в данном температурном диапазоне проходит выше. Кривые охлаждения обоих жиров совпадают и расходятся только при температурах ниже 30 °С. В данном случае кривая жира собаки проходит выше, то есть Δn_D , представляющее разницу показателей преломления при 20 °С исходного и охлажденного после плавления жира собаки, заметно больше, что может говорить о большем структурном различии жиров после процедуры плавления. Аналогичные зависимости для образцов липидов в циклах плавление–охлаждение были получены в работе [16].

С увеличением твердости бараньего и говяжьего жиров (рис. 2, б), существенных различий их температурных зависимостей наблюдается больше. Во-первых, кривые плавления не совпадают во всем диапазоне температур, а траектории их начальных участков в разной степени выпуклы, но на обеих кривых присутствует слабо выраженный перелом в области 30 °С. Для кривой плавления бараньего жира второй перегиб отмечен при 35 °С, а для говяжьего – при 45 °С. При этом более высокотемпературный линейный участок кривой говяжьего жира опускается ниже данного участка на кривой бараньего жира, что указывает на структурные различия их жидко-кристаллических форм. Этот экспериментальный факт объясняется, возможно, тем, что данный образец бараньего жира получен выплавкой из салника молодого животного. Во-вторых, кривые охлаждения обоих жиров идут параллельно, а при температуре 30 °С и ниже сливаются. При получении кривых плавления $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ для твердых животных жиров, в отличие от жидких и растительных масел, отмечена нестабильность показаний n_D в интервале температур 20–30 °С.

С целью исследования влияния на параметры показателя преломления рабочей длины волны на примере жира собаки получены температурные зависимости при трех длинах волн в диапазоне 20–70 °С (рис. 3). Отмечено, что с увеличением длины волны значения показателя преломления жира падают. Однако на всех кривых нагревания и охлаждения четко проявляется перегиб при 30 °С, менее выраженный

излом в области 45 °С фиксируется на всех кривых нагревания. При дальнейшем повышении температуры все зависимости имели линейный характер и располагались параллельно относительно друг друга. Можно отметить, что с увеличением длины волны от 436,4 до 589,3 нм увеличивается разница Δn_D при 25 °С и площадь гистерезиса.

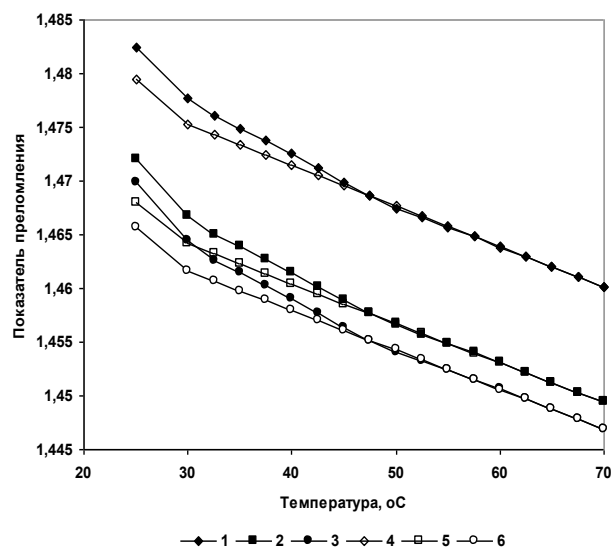


Рис. 3. Температурные зависимости $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ плавления и охлаждения жира собаки при длинах волн, нм: 1, 4 – 1436,4 нм; 2, 5 – 589,3 нм; 3, 6 – 657,2 нм; плавление – 1, 2, 3; охлаждение – 4, 5, 6

Fig. 3. Temperature dependences $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ of dog fat melting and cooling at three wavelengths, nm: 1, 4 – 1436,4 nm; 2, 5 – 589,3 nm; 3, 6 – 657,2 nm; melting – 1, 2, 3; cooling – 4, 5, 6

Анализируя полученные данные и опираясь на литературные [23], следует отметить, что, находясь в твердом состоянии, животные жиры являются кристаллическими веществами, способными, в зависимости от условий застывания, к полиморфным превращениям. Для твердых жиров характерно образование трех полиморфных модификаций: стекловидной (γ) и двух кристаллических (α и β_1), каждая из которых имеет свою структуру и температуру плавления. Литературные данные по определению температуры плавления полиморфных модификаций животных жиров дилактометрическим методом, приведенные в табл. 2, показывают, что на рассмотренных выше экспериментальных зависимостях плавления животных жиров в области 30 и 40 °С проявляются их α и β_1 полиморфные формы. Выпуклый характер начальных участков кривых тугоплавких жиров баранины и говядины объясняется тем, что при быстром плавлении α -модификация не успевает перекристаллизоваться в β_1 -форму, что приводит к повышению температуры плавления и показателя преломления.

Таблица 2
Температура плавления
полиморфных модификаций животных
жиров [23]

Table 2
Melting point of polymorphic modifications
of animal fats [23]

Модификация жира	Температура плавления, °С	
	Говяжий жир	Бараний жир
γ	12	13
α	31,5–35,6	34
β_1	42–45	45–46,5

В зависимости от условий охлаждения жира могут в разных количествах образовываться его кристаллические формы с разными температурами плавления. В силу полиморфизма в момент плавления жиры обычно находятся в высокоплавкой β_1 -кристаллической модификации, а при быстром охлаждении образуются в основном низкоплавкая α - и частично γ -модификации. Со временем, после застывания жира, обе модификации независимо друг от друга спонтанно переходят в более стабильную β_1 -форму, и температура его плавления повышается. На участках линейности при температурах выше 40–45 °С расплавленные жиры являются структурно однородными системами, для которых нагревание и охлаждение – обратимый равновесный процесс. Отклонение от линейности

на кривых охлаждения при 30 °С указывает на формирование низкотемпературной α -модификации. Картина совершенно меняется с переходом к мажеобразным и жидким жирам.

На рис. 4, а приведена температурная зависимость показателя преломления для мажеобразных животных жиров – бобра (ИЧ = 99,0) и индейки (ИЧ = 88,1), которые показывают небольшое расхождение для этих противоположных процессов с отклонением от линейности при охлаждении ниже 25 °С, и которое, однако, для жира индейки несколько больше. Это говорит о начале формирования α -модификации для них при более низкой температуре.

Рис. 4, б иллюстрирует аналогичную зависимость для жидких липидов – жира сёмги, оливкового и льняного масел. Исходя из их полного совпадения для всех трех образцов можно сказать, что жидкие масла и жиры при прохождении процессов нагревание–охлаждение в рассматриваемом диапазоне температур не испытывают заметных структурных изменений и по сути своей аналогичны линейным участкам на кривых для твердых жиров выше плавления высокотемпературной β_1 -модификации – 40–45 °С. Температуры застывания жидких масел лежат ниже 0 °С и в рассматриваемом температурном интервале фиксироваться не могут. Зависимости для жира сёмги располагаются между зависимостями, полученными для образцов исследуемых растительных масел.

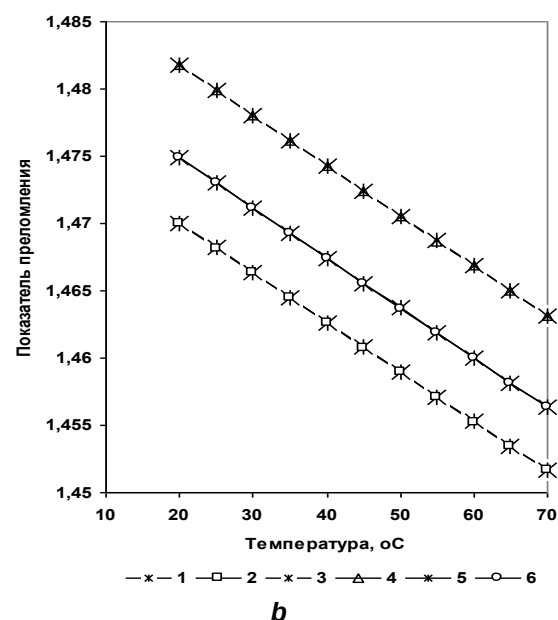
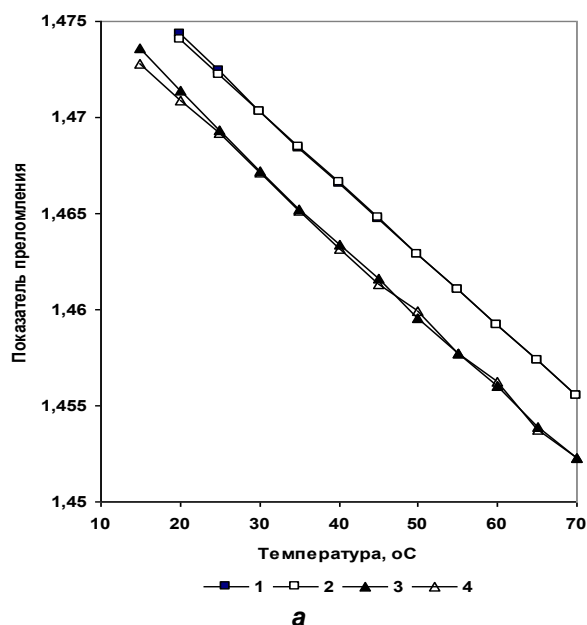


Рис. 4. Температурные зависимости нагревания и охлаждения липидов:
а – жиры: бобра – 1, 2; индейки – 3, 4; плавление – 1, 3; охлаждение – 2, 4;
б: оливковое масло – 1, 2; льняное масло – 3, 4; жир сёмги – 5, 6;
нагревание – 1, 2, 3; охлаждение – 4, 5, 6

Fig. 4. Temperature dependences of lipids heating and cooling: а – fats: beaver – 1, 2;
turkeys – 3, 4; melting – 1, 3; cooling – 2, 4; б: olive oil – 1, 2; linseed oil – 3, 4;
salmon fat – 5, 6; heating – 1, 2, 3; cooling – 4, 5, 6

На рис. 5 представлены данные для двух последовательных циклов плавление–охлаждение двух твердых липидов – животного (свиной жир) и растительного (бабассу). В обоих случаях зависимости процессов плавления–охлаждения второго цикла совпадают с зависимостью охлаждения первого цикла. В отличие от бабассу у свиного жира отмечены два перелома на кривой плавления первого цикла в области 30 и 45 °С. На остальных зависимостях с ростом значений показателя преломления при снижении температуры наблюдается перегиб при 25 °С, что говорит о снижении температуры плавления полиморфной α -модификации данного образца свиного жира.

Твердое масло бабассу (рис. 5, *b*) на кривой плавления первого цикла показало эффект, аналогичный твердым животным жирам – перелом при 30 °С с последующим линейным снижением показателя преломления при повышении температуры. В процессе охлаждения в первом цикле во всем температурном интервале наблюдалась линейная зависимость $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$. Обе зависимости плавления и охлаждения повторного цикла и охлаждения в первом цикле совпали и носили линейный характер в отличие от свиного жира. Следует отметить, что при комнатной температуре бабассу имеет мягкую консистенцию.

На рис. 6, *a* приведены зависимости ИЧ $= f(\text{состав, \%})$ модельных двухкомпонентных смесей жира свинины с твердыми жирами других животных (бараний, говяжий, бобровый, куриный, жир карпа) и твердым маслом бабассу при вариации состава от 0 до 100 %. Обращает на себя внимание то, что практически во всех случаях наблюдались линейные участки на зависимостях (центральная часть) и их перегиб при переходе к индивидуальным жирам, что

может указывать на изменение структурных особенностей триглицеридов индивидуальных компонентов в составе купажируемых систем. Это наиболее заметно на кривых, полученных при купажировании говяжьего и свиного жиров (кривая 6), и практически незаметно при смешивании свиного жира с жиром карпа (кривая 1).

На рис. 6, *b* представлены рефрактометрические данные по влиянию температуры купажируемого (20 и 90 °С) жира сёмги с жирными растительными маслами и жиром пресноводного карпа. Относительное направление зависимостей определяется так же, как и для купажей свиного жира – соотношением йодных чисел ингредиентов. Но для купажей жира сёмги и растительных масел трех групп практически все зависимости носили выраженный линейный характер. Однако повышение температурного режима купажирования приводило к увеличению ИЧ как купажей, так и исходного рыбного жира. Данный экспериментальный факт можно объяснить возможностью увеличения длины углеродной цепочки (элонгация) и образованием новых двойных связей (ферментативная десатурация), известными из литературных данных о жирах морских рыб [24]. Оба процесса являются термозависимыми: образование определенного количества новых двойных связей в жирных кислотах снижает температуру перехода жира из фазы геля (твердая фаза) в жидко-кристаллическую. Ферментативные реакции десатурации естественно закономерны и свойственны как организму животных и человека, так и микроорганизмам и растениям, но протекают они по разным механизмам, которые обусловлены генотипом живого организма.

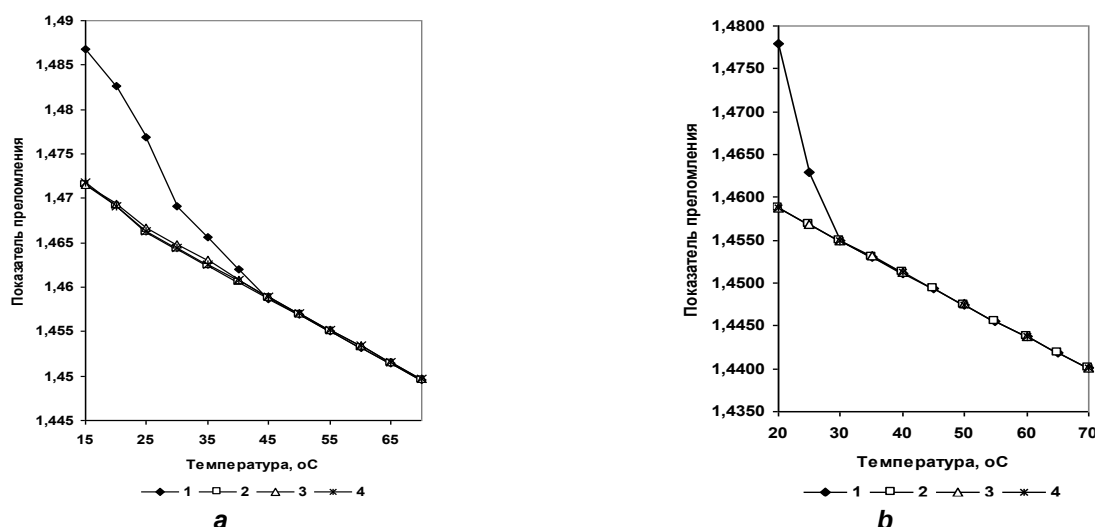


Рис. 5. Температурные зависимости $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ двух циклов плавление–охлаждение твердых свиного жира (а) и растительного масла бабассу (b); нагревание – 1, 3; охлаждение – 2, 4

Fig. 5. Temperature dependences $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ of two melting-cooling cycles of pork fat (a) and babassu vegetable oil (b); heating – 1, 3; cooling – 2, 4

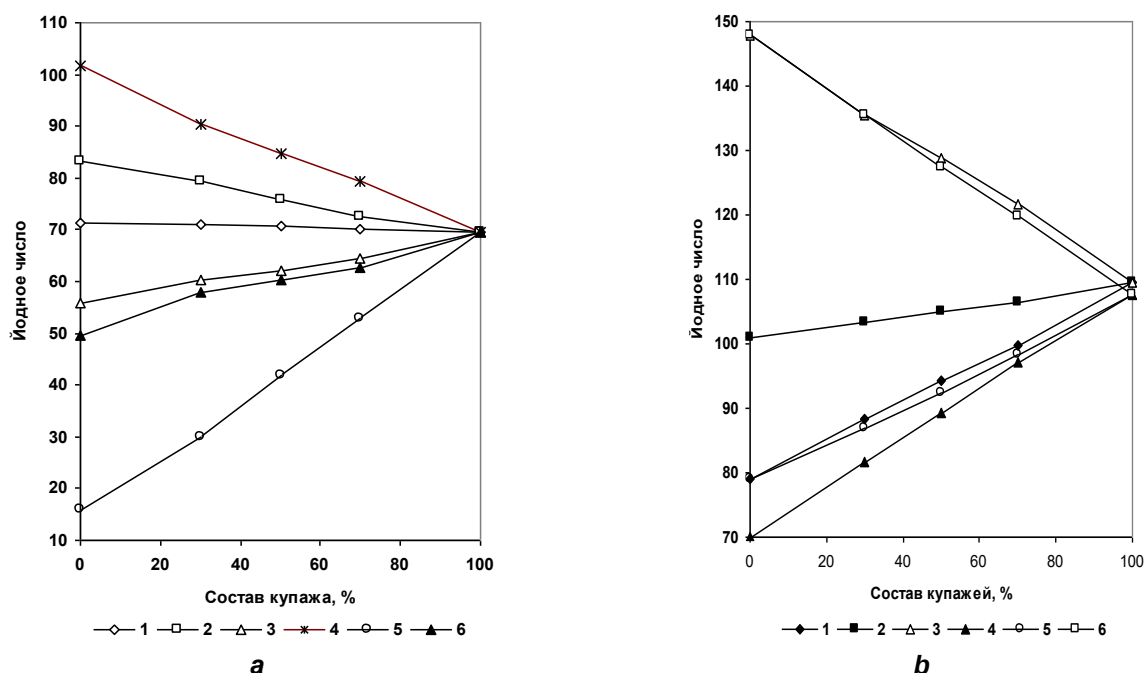


Рис. 6. Рефрактометрия двухкомпонентных купажей: а – свиной жир + жир: 1 – карпа, 2 – куриный, 3 – бараний, 4 – бобра, 5 – бабассу, 6 – говяжий; б – жир сёмги с растительными маслами: 1 – оливковое, 2 – подсолнечное, 3 – льняное, 4 – жир карпа (90 °C); 5 – оливковое, 6 – льняное (20 °C)

Fig. 6. Refractometry of two-component blends: а – pork fat + fat: 1 – carp, 2 – chicken, 3 – mutton, 4 – beaver, 5 – babassu, 6 – beef; б – giraffe salmon with vegetable oils: 1 – olive, 2 – sunflower, 3 – flaxseed, 4 – carp fat (90 °C); 5 – olive oil, 6 – flaxseed oil (20 °C)

Генотип предопределяет наличие соответствующих специфических ферментов жирных кислот – десатураз, катализирующих реакции превращения одинарных связей (C–C) в двойные (C=C), но на вполне определенных (для каждого типа организма) участках углеводных цепочек. Подобные защитные превращения диктуются физиологическими потребностями живого организма, а также целесообразностью блокирования какого-либо процесса или патологии в случае необходимости. Следует заметить, что десатурация в *цис*-положении более эффективна для изменения физических свойств липидов, чем десатурация в *транс*-положении, поскольку ненасыщенные жирные кислоты являются только *цис*-изомерами.

Ввиду того что в экспериментальном интервале температур 40–70 °C отмечена обратимость процессов плавления и охлаждения, представилось целесообразным затормозить развитие процессов, имеющих место при медленном охлаждении, и по возможности стабилизировать состояние системы, находящейся в жидко-кристаллической фазе, применив быстрое охлаждение. Возможность наблюдения «фиксированных» результатов процесса десатурации иллюстрирует рис. 7, а, на котором представлены данные для свиного жира, расплавленного при трех температурах – 40, 70, 90 °C, и быстро

охлажденного при 4 °C (кривая 1). Йодное число измерялось при 40 °C и длине волны 589,3 нм. По сравнению с исходным образцом все три образца после плавления и быстрого охлаждения имели более высокие и достаточно близкие значения показателя ИЧ. Повторный цикл плавления–охлаждения (кривая 2) подтвердил результаты первого цикла. Близость данных, полученных в обоих циклах, скорее всего говорит о том, что ферменты-десатуразы, имея белковую природу, утрачивают активность при температурах выше 40–50 °C.

Температурная зависимость (рис. 7, б) одного цикла плавления–охлаждение, снятая для исходного образца свиного жира (кривые 1, 2) и расплавленного при 40 °C, а затем быстро охлажденного (кривые 3, 4), подтвердили отмеченный выше факт. Если кривые охлаждения для обоих образцов практически совпадают, то начальный участок кривой плавления для образца, нагретого при 40 °C, расположен существенно выше и второй перегиб наблюдается при 45 °C.

Использование метода рефрактометрии при исследовании температурных зависимостей изменения показателя преломления для ряда животных жиров позволило отметить, что фазовые переходы, сопровождаемые процессами десатурации жирных кислот, наблюдаются в интервале 30–45 °C.

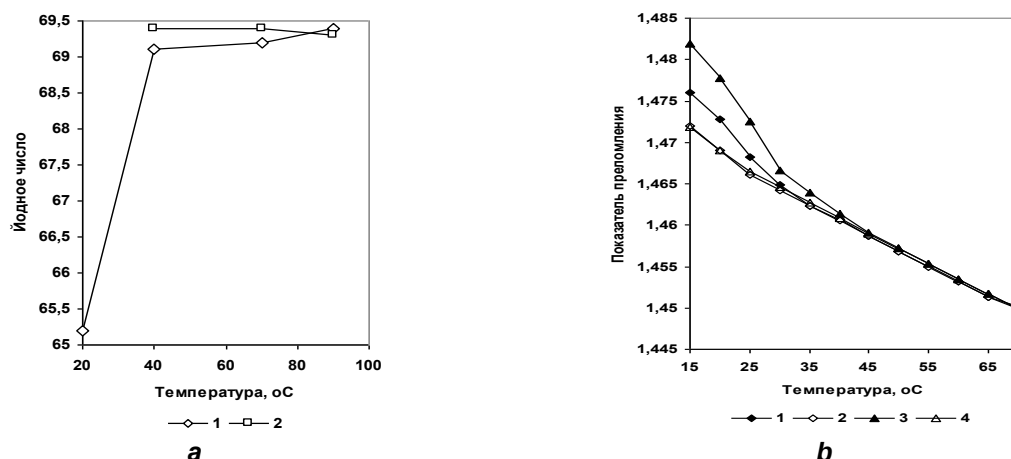


Рис. 7. а – зависимость ИЧ = $f(T, ^\circ\text{C})$ для свиного жира: 1 – расплавленного при 40, 70, 90 $^\circ\text{C}$ и быстро охлажденного при 4 $^\circ\text{C}$; 2 – повторный цикл; б – зависимость $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ для исходного свиного жира (1, 2), расплавленного при 40 $^\circ\text{C}$ и быстро охлажденного (3,4); плавление – 1, 3; охлаждение – 2,4

Fig. 7. А – dependence and $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ for pork fat: 1 – melted at 40, 70, 90 $^\circ\text{C}$ and rapidly cooled at 4 $^\circ\text{C}$; 2 – repeated cycle; б – dependence $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ for the original pork fat (1, 2), melted at 40 $^\circ\text{C}$ and rapidly cooled (3,4); melting – 1, 3; cooling – 2,4

Данные, полученные за последние десятилетия в разных лабораториях мира при исследовании методами ЭПР, ЯМР, рентгеноструктурного анализа, дилатометрии, калориметрии, электрической проводимости, диэлектрической проницаемости и др. фазовых переходов липидов, синтетических и природных фосфолипидов, билипидных слоев биологических мембран, показали, что липидная часть во всех случаях в диапазоне 30–40 $^\circ\text{C}$ испытывает обратимый фазовый переход жидкокристаллическое–гель состояний [16, 25–27]. При этом точка фазового перехода смещается в область более высоких температур с увеличением длины углеродной цепочки, степени ненасыщенности жирных кислот и жирно-кислотного состава липидов.

Рис. 8, а иллюстрирует температурные

зависимости плавления купажей говяжьего и свиного жиров с их соотношением от 0 до 100 %, моделирующих вариацию жирно-кислотного состава в системе. В начале и в конце зависимостей для индивидуальных жиров кривая свиного жира лежит выше кривой говяжьего (кривые 1 и 5). В области 30 $^\circ\text{C}$ на обеих зависимостях наблюдаются прогибы в разном направлении, разной интенсивности и формы. Именно в интервале 30–40 $^\circ\text{C}$ на кривых всех купажей отмечен прогиб, который провоцирует говяжий жир, являясь более тугоплавким, и на этом отрезке кривые всех трех купажей практически совмещаются. При температурах выше 40 $^\circ\text{C}$ они расходятся и далее идут параллельно, располагаясь относительно друг друга в соответствии с увеличением доли свиного жира в купаже.

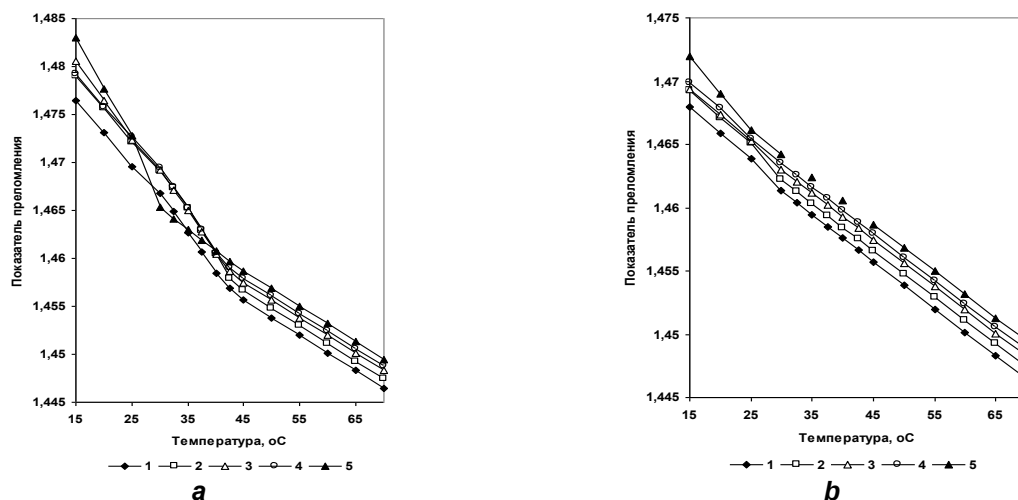


Рис. 8. Температурные зависимости $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ нагревания (а) и охлаждения (б) купажей говяжьего и свиного жиров: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100 % свиного жира

Fig. 8. Temperature dependences $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ of heating (а) and cooling (б) blends of beef and pork fat: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100 % pork fat

На низкотемпературном конце кривые расходятся, но под разным углом, что может быть связано с разницей в температурах затвердевания исходных компонентов и их соотношением в купаже (до 50 % свиного жира, кривые 2 и 3 очень близки).

При охлаждении (рис. 8, b) характер зависимостей для исходных жиров меняется, но направление изгибов сохраняется, они смещаются в область 25 °С. На кривых купажей индивидуальных перегибов нет, но есть общая точка их совмещения – 25 °С. Далее при понижении температуры они расходятся, хотя и не так существенно. Показатели преломления после охлаждения до 20 °С для всех кривых имеют существенно более низкие значения, чем для исходных образцов на кривых плавления. Полученные данные позволяют говорить о том, что при купажировании жиров с варьируемым составом компонентов меняется структура жидкокристаллической фазы, точка фазового перехода для α -модификации смещается в область более низких температур, а показатели преломления исследуемых купажированных систем в твердом состоянии (20 °С) заметно отличаются от показателей преломления исходных компонентов, занимая промежуточное положение как до плавления, так и после охлаждения.

ВЫВОДЫ

Исследования, проведенные методом рефрактометрии, показали:

– характер температурных зависимостей плавления животных жиров предопределяется

их консистенцией и йодным числом, в связи с чем на кривых $n_D = f(T, ^\circ\text{C})$ наблюдаются 1–2 изгиба, характеризующих точки плавления α и β_1 кристаллических полиморфных форм. Кривые охлаждения при температурах ниже точки плавления обычно проходят ниже кривых плавления и имеют один изгиб, отражающий точку замерзания низкотемпературной кристаллической α -модификации. Площадь гистерезиса, наблюдаемого в циклах плавления–охлаждения, определяется консистенцией жира, температурами его плавления и замерзания. Обе зависимости плавление–охлаждение при температурах выше точки плавления β_1 -формы имеют совпадающие линейные участки, отражая структурную однородность жидкокристаллической фазы и обратимость этих процессов в данном температурном интервале;

– купажирование приводит к снижению точки плавления полиморфной α -модификации по отношению к исходным компонентам, что говорит об их заметной структурной перестройке в составе смешанной системы. Кроме того, на оптические свойства животных жиров и их купажей существенное влияние оказывают не только природа и ингредиентный состав, но и скорость процесса охлаждения. Кратные связи в молекулах жирных кислот, возникшие при плавлении жира в результате процесса десатурации, не успевают вновь трансформироваться в одиночные при быстром охлаждении, обеспечивая системе более высокие показатели йодного числа, что заметно модифицирует структурные, оптические и биохимические свойства системы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Менье Л. История медицины: с приложением очерка истории русской медицины / пер. с фр. И.А. Оксёнова. М.-Л.: Госиздат, 1926. 322 с.
2. Мейер-Штейнг Т., Зудгоф К. История медицины / пер. со второго нем. изд. под ред. В.А. Любарского и Б.Е. Гершуни. М.: Гос. изд-во, 1925. 463 с.
3. Каракольский Е. Животные жиры в восточной медицине, косметологии [Электронный ресурс] // Золотой дракон. URL: <https://dragonshop.su/blog/zhivotnye-zhiry-v-vostochnoy-meditsine-kosmetologii/> (09.05.2018).
4. Коноплёва М.М. Лекарственное сырьё животного происхождения и природные продукты. Сообщение 4 // Вестник фармации. 2012. N 2 (56). С. 81–88.
5. Хамагаева И.С., Хребтовский А.М. Сравнительная оценка бифидогенных свойств жиров животного происхождения // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра СО РАМ. 2012. N 4 (86). С. 224–227.
6. Нечаев А.П. Ключевые тенденции в производстве масложировых продуктов // Продукты и прибыль. 2011. N 2. С. 6–9.
7. Нечаев А.П. Научные основы технологий получения функциональных жировых продуктов нового поколения // Масла и жиры. 2007. N 8 (78). С. 26–27.
8. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / пер. с англ. 2-го изд. В.Д. Широкова и др. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
9. Левачев М.М. Жиры, полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды: биологическая роль и применение в профилактической и клинической медицине. В кн.: Введение в частную микронутриентологию. Новосибирск: Академиздат, 1999. С. 264–284.
10. Нетребенко О.К., Щеплягина Л.А. Иммунонутриенты в питании детей // Педиатрия. Журнал им. Г.Н. Сперанского. 2006. T. 85. N 2. С. 61–66.
11. Гайковая Л.Б. Омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты: лабораторные методы в оценке их многофакторного действия // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. 2010. T. 8. N 4. С. 3–14.
12. Запорожская Л.И., Гаммель И.В. Ха-

рактеристика и биологическая роль эссенциальных полиненасыщенных жирных кислот // Медицинский совет. 2012. N 12. С. 134–136.

13. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии; 3-е изд., перераб. Л.: Химия. 1983. 352 с.

14. Koohyar F. Refractive index and its applications // Journal of Thermodynamics & Catalysis. 2013. Vol. 4. Issue 2. P. 117–120. <https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000e117>

15. Нечипоренко А.П., Везо О.С., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю., Мельникова М.И. Оптические свойства липидов животного происхождения // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и пищевые производства. 2018. Вып. 4 (38). С. 22–35. <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2018-11-4-22-35>

16. Yanina I.Y., Lazareva E.N., Tuchin V.V. Refractive index of adipose tissue and lipid droplet measured in wide spectral and temperature ranges // Applied Optics. 2018. Vol. 57. Issue 17. P. 4839–4848. <https://doi.org/10.1364/AO.57.004839>

17. Yanina I.Y., Tuchin V.V., Navolokin N.A., Matveeva O.V., Bucharskaya A.B., Maslyakova G.N., et al. Fat tissue histological study at ICG-mediated photothermal/photodynamic treatment of the skin in vivo // Journal of Biomedical Optics. 2012. Vol. 17. Issue 5. P. 058002. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.17.5.058002>

18. Lai J., Li Z., Wang C., He A. Experimental measurement of the refractive index of biological tissues by total internal reflectio // Applied Optics. 2005. Vol. 44. Issue 10. P. 1845–1849. <https://doi.org/10.1364/AO.44.001845>

[org/10.1364/AO.44.001845](https://doi.org/10.1364/AO.44.001845)

19. Верещагин А.Г. Структурный анализ природных триглицеридов // Успехи химии. 1971. Т. 40. Вып. 11. С. 1995–2028.

20. Ржавская Ф.М. Жиры рыб и морских млекопитающих. М.: Пищевая промышленность, 1976. 473 с.

21. Кузнецов Д.И. Жирнокислотный состав жира морских и пресноводных рыб, морских бес-позвоночных и млекопитающих // Вопросы питания. 1975. N 6. С. 62–70.

22. Абрамов Л.С. Пути рационального использования сырьевых ресурсов рыбного хозяйства страны // Пищевая промышленность. 2004. N 3. С. 6–10.

23. Соколов А.А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов. М.: Пищевая промышленность. 1965. 490 с.

24. Страйер Л. Биохимия: в 3 т.; пер. с англ. Р.Б. Капнера и А.М. Колчинского; под ред. С.Е. Северина. М.: Мир, 1985. Т. 2. 312 с.

25. Антонов В.Ф., Смирнова Е.Ю., Шевченко Е.В. Липидные мембраны при фазовых превращениях мембранных липидов. М.: Наука, 1992. 135 с.

26. Харакоз Д.П. О возможной физиологической роли фазового перехода «жидкое – твердое» в биологических мембранах // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 333–364.

27. Архипова Г.В., Бурлакова Е.Б., Кондрашева Е.А., Мурза Л.И., Юшманов В.Е. Роль липидов биологических мембран в процессах записи и хранения информации // Биологические мембраны. 1994. Т. 11. N 4. С. 456–460.

REFERENCES

1. Men'e L. *The history of medicine: with the appendix of an essay on the history of Russian medicine*. Moscow-Leningrad: Gosizdat; 1926. 32 p. (In Russian)

2. Mejer-Shtejng T, Zudgof K. *History of Medicine*. Moscow: Gosizdat; 1925. 463 p. (In Russian)

3. Karakol'skii E. *Animal fats in oriental medicine, cosmetology*. Available from: <https://dragonshop.su/blog/zhivotnye-zhiry-v-vostochnoy-medsine-kosmetologii/> [Accessed 09th May 2018]. (In Russian)

4. Konoplyova MM. Medicinal raw materials of animal origin and natural products. Report 4. *Vestnik farmatsii*. 2012;2:81–88. (In Russian)

5. Khamagaeva IS, Khrebtovskiy AM. Comparative assessment of animal fatsbifidogenic properties. *Byulleten' Vostochno-Sibirskogo nauchnogo tsentra SO RAM*. 2012;4:224–227. (In Russian)

6. Nechaev AP. Key trends in the production of oil and fat products. *Produkty i pribyl'*. 2011;2;6–9. (In Russian)

7. Nechaev AP. The scientific basis of the technology for obtaining functional fat products of

a new generation. *Masla i zhiry*. 2007;8:26–27. (In Russian)

8. O'Brajen R. *Fats and oils. Production, composition and properties, application*. St. Petersburg: Professiya; 2007. 752 p. (In Russian)

9. Levachev MM. Fats, polyunsaturated fatty acids, and phospholipids: The biological role and application in preventive and clinical medicine. In: *Introduction to Special Micronutrientology*, Novosibirsk: Akademizdat; 1999. P. 264–284. (In Russian)

10. Netrebenko OK, Shcheplyagina LA. Immunonutrients in children's nutrition. *Pediatrica. Zhurnal im. G.N. Speranskogo* = *Pediatrics*. Journal named after G.N. Speransky. 2006;85(2):61–66. (In Russian)

11. Gaikovaya LB. Omega-3 polyunsaturated fatty acids: laboratory methods for evaluating their multifactorial effect. *Obzory po klinicheskoi farmakologii i lekarstvennoi terapii* = *Reviews on Clinical Pharmacology and Drug Therapy*. 2010; 8(4):3–14. (In Russian)

12. Zaporozhskaya LI, Gammel' IV. Characterization and biological role of essential polyunsaturated fatty acids. *Medsinskii sovet* = *Medical*

council. 2012;12:134–136. (In Russian)

13. Ioffe BV. *Refractometry in Chemistry*. Leningrad: Khimiya; 1983. 352 p. (In Russian)

14. Koohyar F. Refractive index and its applications. *Journal of Thermodynamics and Catalysis*. 2013;4(2):117–120. <https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000e117>

15. Nechiporenko AP, Veso OS, Plotnikova LV, Nechiporenko UYu, Melnikova MI. Optical properties of lipids of animal origin. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya: Processy i apparaty pishchevykh proizvodstv* = Scientific journal NRU ITMO. Series Processes and Food Production Equipment. 2018;4: 22–35. (In Russian) <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2018-11-4-22-35>

16. Yanina IY, Lazareva EN, Tuchin VV. Refractive index of adipose tissue and lipid droplet measured in wide spectral and temperature ranges. *Applied Optics*. 2018;57(17):4839–4848. <https://doi.org/10.1364/AO.57.004839>

17. Yanina IY, Tuchin VV, Navolokin NA, Matveeva OV, Bucharaskaya AB, Maslyakova GN, et al. Fat tissue histological study at ICG-mediated photothermal/photodynamic treatment of the skin in vivo. *Journal of Biomedical Optics*. 2012;17(5): 058002. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.17.5.058002>

18. Lai J, Li Z, Wang C, He A. Experimental measurement of the refractive index of biological tissues by total internal reflection. *Applied Optics*. 2005;44(10):1845–1849. <https://doi.org/10.1364/AO.44.001845>

19. Vereshchagin AG. Structural Analysis of Natural Triglycerides. *Uspekhi khimii* = Russian Chemical Review. 1971;40(11):933–952. (In Russian)

20. Rzhavskaya FM. *Fats of fish and marine mammals*. Moscow: Pishchevaya promyshlennost'; 1976. 473 p. (In Russian)

21. Kuznetsov DI. The fatty acid composition of the fat of marine and freshwater fish, marine invertebrates and mammals. *Voprosy pitaniya* = Problems of Nutrition. 1975;6:62–70. (In Russian)

22. Abramov LS. Ways of rational use of raw materials of the country's fisheries. *Pishchevaya promyshlennost'* = Food Industry. 2004;3:6–10. (In Russian)

23. Sokolov AA. *Physico-chemical and biochemical fundamentals of meat technology*. Moscow: *Pishchevaya promyshlennost'*; 1965. 490 p. (In Russian)

24. Stryer L. *Biochemistry*. 2nd ed. Stanford University. San Francisco: W.H. Freeman and Company (Russ. ed.: Strayer L. *Biokhimiya*. Moscow: Mir; 1985. Vol. 2. 312 p.)

25. Antonov VF, Smirnova EYu, Shevchenko EV. *Lipid membranes during phase transformations of membrane lipids*. Moscow: Nauka; 1992. 135 p. (In Russian)

26. Harakoz DP. On the possible physiological role of the liquid – solid phase transition in biological membranes. *Uspekhi biologicheskoi himii*. 2001;41:333–364. (In Russian)

27. Arkhipova GV, Burlakova EB, Kondrasheva EA, Murza LI, Yushmanov VE. The role of lipids of biological membranes in the processes of recording and storing information. *Biologicheskie membrany*. 1994;11(4):456–460. (In Russian)

Критерии авторства

Везо О.С., Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Везо О.С., Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Везо Ольга Сергеевна, инженер, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Российская Федерация, ✉ e-mail: o.vezo@spbu.ru

Contribution

Olga S. Vezo, Alla P. Nechiporenko, Liudmila V. Plotnikova, Ulyana Yu. Nechiporenko carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Vezo O.S., Alla P. Nechiporenko, Liudmila V. Plotnikova, Ulyana Yu. Nechiporenko have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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 AUTHORS

Olga S. Vezo, Engineer, Center for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics, Research park, St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg 199034, Russian Federation, ✉ e-mail: o.vezo@spbu.ru

Нечипоренко Алла Павловна,

д.х.н., профессор,
Национальный исследовательский универси-
тет информационных технологий, механики
и оптики,
197101, г. Санкт-Петербург,
Кронверкский пр-т, 49,
Российская Федерация,
e-mail: allanech2512@ yandex.ru

Плотникова Людмила Валерьевна,

старший научный сотрудник,
Санкт-Петербургский государственный
университет,
199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9.
Российская Федерация,
e-mail: ljusja@mail.ru

Нечипоренко Ульяна Юрьевна,

биохимик,
МК «Народная медицина»,
196236, г. Санкт-Петербург, ул. Белы Куна, 32,
Российская Федерация,
e-mail: unechiporenko@yandex.ru

Alla P. Nechiporenko,

Dr. Sci. (Chemistry),, Professor,
National Research University of Information
Technologies, Mechanics and Optics,
49 Kronverksky Ave.,
St. Petersburg 197101,
Russian Federation,
e-mail: allanech2512@ yandex.ru

Liudmila V. Plotnikova,

Senior Reseacker,
St. Petersburg State University,
7/9 Universitetskaya Emb.,
St. Petersburg 199034,
Russian Federation,
e-mail: ljusja@mail.ru

Ulyana Yu. Nechiporenko,

Biochemist
МК "Folk medicine",
32. Bela Kun St.,
St. Petersburg 196236,
Russian Federation,
e-mail: unechiporenko@yandex.ru

Оригинальная статья/ Original article
УДК 628.355
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-77-83>

Восстановление видового состава биоценоза аэрируемых сооружений после длительного простоя

© В.Н. Кульков, Е.Ю. Солопанов

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

Резюме: Изучена динамика видового состава иммобилизованного ила на ершовой инертной загрузке после длительной остановки биореактора. Эксперимент проведен с применением микроскопического анализа. Запуск биореактора с илом, адаптированным к сточным водам, позволяет достичь заданной степени очистки за короткое время. Эксперимент проводили в физической модели биореактора, представляющей собой поперечный вертикальный разрез промышленного аэротенка-биореактора. Получена динамическая зависимость количественного увеличения видового состава биоценозов в период восстановления. Определена динамика биоценоза на примере жизненной активности инфузорий. Найдено математическое выражение для расчета скорости передвижения инфузорий в период восстановления биоценоза. Показано изменение массы иммобилизованного ила на ершовой загрузке в период культивирования биоценоза в аэробных условиях. Применение биореакторов с иммобилизованным на загрузке илом позволяет запустить биологическую очистку канализационных очистных сооружений путем создания аэробных условий и циклического перевода иммобилизованного ила в свободно плавающий ил с помощью воздушной среднепузырчатой аэрации. Видовой состав микроорганизмов увеличился до первоначальных 6 видов за десять суток, а физиологическое состояние биоценоза характеризовалось как удовлетворительное.

Ключевые слова: физическая модель биореактора, иммобилизованный ил, ершовая загрузка, жизнеспособность биоценоза

Информация о статье: Дата поступления 11 апреля 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2019 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. Восстановление видового состава биоценоза аэрируемых сооружений после длительного простоя // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 77–83. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-77-83>

Restoring biocoenotic species composition in aerated structures following prolonged downtime

Victor N. Kulkov, Evgeny Yu. Solopanov

Irkutsk National Research Technical University Irkutsk, Russian Federation

Abstract: A study was carried out into the dynamics of species composition for immobilised sludge with inert brush filtering following prolonged bioreactor downtime. The experimental part was carried out using microscopic analysis. The start of a bioreactor with sludge adapted to wastewater provides a specified degree of purification within a stated period of time. The experiment was carried out in a physical bioreactor model presenting a transverse vertical section of an industrial bioreactor aerotank. The dynamic dependency of the quantitative increase in biocoenotic species composition during the recovery period is obtained. The dynamics of biocoenosis is determined by the example of ciliate vital activity. A mathematical expression for calculating the ciliate movement speed during biocoenosis recovery is obtained. In culturing the biocoenosis under aero-

bic conditions, the rate of mass change for immobilised sludge with brush filtering is presented. The application of bioreactors with immobilised sludge under brush filtering provides for the biological treatment of sewage through the creation of aerobic conditions and cyclic transfer of immobilised sludge to freely floating sludge using air medium bubble aeration. In ten days, the microorganism species composition increased to the initial 6 species having a physiological biocoenosis state characterised as satisfactory.

Keywords: *bioreactor physical model, immobilised sludge, brush filtering, biocoenosis viability*

Information about the article: *Received April, 11 2019; accepted for publication February 25, 2019; available online March 31, 2020.*

For citation: Kulkov VN, Solopanov EYu. Restoring biocoenotic species composition in aerated structures following prolonged downtime. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):77–83. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-77-83>

ВВЕДЕНИЕ

В окружающей среде значительное количество микроорганизмов живут и проявляют биохимическую активность, находясь в прикрепленном состоянии к твердой поверхности почвы или подводной растительности водоемов, осуществляя при этом разнообразные микробиологические превращения органических веществ [1, 2]. В аэротенках-биореакторах используется ершовая синтетическая загрузка с развитой поверхностью для седиментации свободно плавающего ила. Формирование иммобилизованного биоценоза организмов-деструкторов на инертных ершовых носителях – основополагающая идея для создания аэротенков-биореакторов, предназначенных для глубокой биологической очистки сточных вод [3–5].

При использовании иммобилизованного ила, адсорбированного на ершовой загрузке, глубокая очистка сточных вод осуществляется двумя видами ценозов: активным илом, находящимся в свободно плавающем состоянии, и биомассой, сорбированной на инертных носителях. Биомасса на носителях образována хлопьями ила и микроорганизмами, защищенными от их выноса из биореактора [6–11].

Иммобилизованный ил менее чувствителен к ядовитым веществам, поступающим в биореактор. Сорбированная структура биомассы на ершовой загрузке обеспечивает защищенность нитрифицирующих и денитрифицирующих микроорганизмов от залповых поступлений вредных веществ и увеличивает общую дозу ила в биореакторе.

Иммобилизованный на ершовой загрузке ил нуждается в периодической регенерации, то есть его переводе в свободно плавающее состояние и последующей адсорбции. Самопроизвольного смыывания отмирающей биомассы не происходит, так как гидродинамические потоки, реализуемые в объеме ершовой загрузки, имеют скорость от 0,05 до 0,07 м/с, что недостаточно для обновления биомассы.

Применение инертной загрузки с иммоби-

лизованным биоценозом позволяет запустить биологическую очистку канализационных очистных сооружений (КОС) в минимально короткое время благодаря использованию адаптированного биоценоза. Смыывание иммобилизованного биоценоза целесообразно проводить воздушной среднепузырчатой регенерацией.

Цель представленной работы – оценить видовой состав биоценоза, его динамику и жизнеспособность при запуске биореактора с адаптированным иммобилизованным илом, находящимся десять дней в «полусухом» биореакторе при его вынужденной остановке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для изучения видового состава биоценоза иммобилизованного ила в биореакторе с использованием среднепузырчатой регенерации загрузки представлена на рис. 1.

Активный ил концентрации 0,58 г/дм³, находящийся в биореакторе, оседал на синтетической загрузке, распределяясь гидродинамическими потоками. Средняя скорость в поверхностном слое потока жидкости составляла 0,6–0,65 м/с и обеспечивалась мелкопузырчатым аэратором, установленным в левом нижнем углу биореактора. Удельная интенсивность аэрации водно-иловой смеси составляла 6,37 м³/(м²·ч) [12–14].

Для определения динамики видов микроорганизмов в иммобилизованном иле был использован многоступенчатый метод подсчета откалиброванной капли, предложенный О.Г. Никитиной [15]. Оперативный контроль количества микроорганизмов проводили в два этапа.

1 этап. На предметное стекло микропипеткой наносилась калиброванная капля хорошо перемешанной иловой смеси объемом 0,01 см³ и покрывалась покровным стеклом 9×9 мм. Просматривались все поля зрения препарата, укрепленного в препаратодателе, начиная от левого верхнего угла покровного стекла. При увеличении 100х подсчитывались все микроорганизмы.

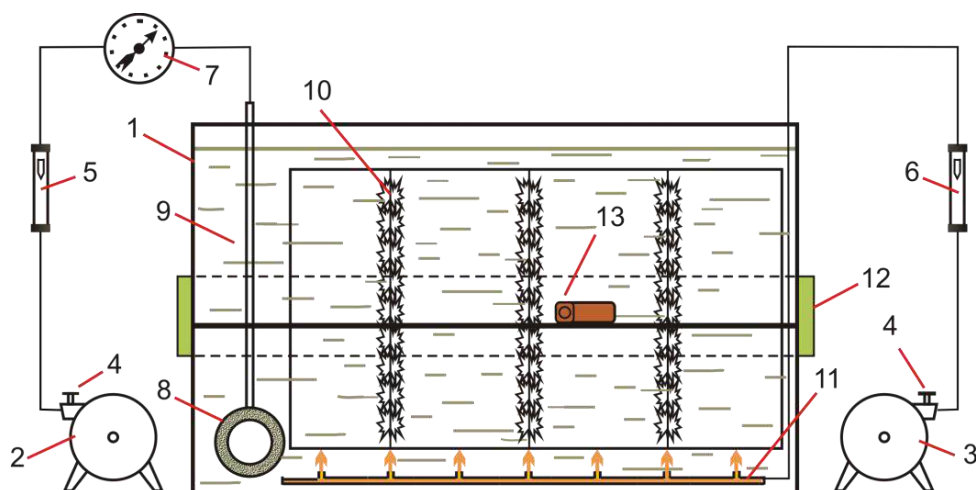


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с воздушной регенерацией:
1 – модельный биореактор; 2 – компрессор с ресивером для аэрации водно-иловой смеси;
3 – компрессор с ресивером для регенерации; 4 – кран для регулирования расхода воздуха и сброса его в атмосферу;
5, 6 – ротаметр; 7 – манометр; 8 – мелкопузырчатый аэратор; 9 – водно-иловая смесь; 10 – инертная синтетическая загрузка типа «ерш»;
11 – среднепузырчатый регенератор загрузки; 12 – лампа для освещения водно-иловой смеси; 13 – люксметр

Fig. 1. Scheme of experimental installation with air regeneration:
1 – model bioreactor; 2 – compressor with a receiver for aeration of water-sludge mixture;
3 – compressor with receiver for regeneration; 4 – valve to regulate the flow of air and its discharge into the atmosphere;
5, 6 – rotameter; 7 – manometer; 8 – fine-bubble aerator; 9 – water-sludge mixture; 10 – inert synthetic loading of "Brush"; 11 – medium bubble loading regenerator;
12 – lamp for illumination of water-sludge mixture; 13 – luxmeter

II этап. На предметное стекло наносилась капля иловой смеси объемом 0,1 см³ и накрывалась покровным стеклом 24×24 мм. Так же, как и на первом этапе, просматривались все без исключения поля зрения. При увеличении 70х подсчитывали только те организмы, которые на первом этапе не встречались.

В целях уменьшения случайной ошибки эксперимента подсчет микроорганизмов проводился трижды на каждом этапе. Для нахождения количества экземпляров организмов использовали среднеарифметическое значение, округленное до целого числа.

Для определения количества микроорганизмов, K , шт./мл, в пробе исследуемого ила применяли формулу

$$K = \frac{\Sigma}{V_k \cdot m},$$

где Σ – количество экземпляров, шт.; V_k – объем капли (0,01 мл); m – доза ила по массе, г/дм³.

Для ежедневного контроля видового состава ила его проба отбиралась с ершовой загрузки перед проведением воздушной регенерации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика восстановления видового состава иммобилизованного ила оценивалась по биоценозу промышленного ила. Для этого ершовая

загрузка в количестве трех штук (диаметр – 50 мм, длина – 0,7 м) опускалась в азотенк № 10 БОС-1 г. Ангарска¹. После ~5 ч она извлекалась и помещалась в модельную ячейку на ~20 мм выше зеркала водно-иловой смеси, расположенной на дне (рис. 2). Ершовая загрузка находилась в полусухой ячейке 10 дней (имитировалась вынужденная остановка биореактора).

Ершовая насадка, обросшая микроорганизмами, содержит два вида биоценозов. В цилиндрическом объеме ершей периферийные концы волокон хорошо обеспечиваются кислородом, и на них расселяется нитрифицирующий биоценоз.

К внутреннему стержню ерша пузырьки воздуха не проникают и там создаются анаэробные условия, что способствует образованию вокруг стержня денитрифицирующего биоценоза. Эти два вида биоценозов хорошо дополняют друг друга, так как нитрифицирующий биоценоз дает подкисление сточной жидкости, а денитрифицирующий – подщелачивание. Прирост нитрифицирующей биомассы микроорганизмов дает питание денитрифицирующему биоценозу при ее отмирании [4].

После изучения видового состава ила, находящегося в желеобразной массе загрузки на воздухе, модельный биореактор заполняли исходной сточной водой с дозой ила 0,58 г/дм³.

¹ В экспериментальной работе принимала участие С.С. Буянова, инженер БОС-1 ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (г. Ангарск).



Рис. 2. Имобилизованный ил на ершовой загрузке

Fig. 2. Immobilized sludge on brush loading

Аэрацию водно-иловой смеси осуществляли непрерывно с интенсивностью $6,37 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ в течение всей продолжительности цикла культивирования биоценоза в условиях аэробного биологического процесса.

В процессе восстановления биоценоза ежедневно отбирали пробы для анализа видового состава иммобилизованного ила. Лабораторный анализ биоценоза выполняли на электронном микроскопе LEICA DM 1000. Проба отбиралась перед воздушной регенерацией, ее масса фиксировалась. Регенерация «полуживого» иммобилизованного ила осуществлялась воздушной среднепузырчатой аэрацией в течение 2 мин с интенсивностью $7,47 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Наблюдалось ежедневное увеличение массы иммобилизованного ила по сухому веществу на погонный метр. За 10 дней культивирования масса увеличилась с $\sim 10,4$ до $\sim 11,6 \text{ г/м.п.}$ (рис. 3).

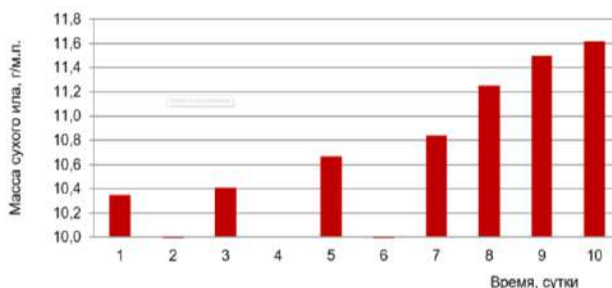


Рис. 3. Кинетика массы сухого ила на ершовой загрузке

Fig. 3. Kinetics of sludge dry mass at brush loading

В первый день культивирования биоценоза в аэробных условиях при достаточном количестве питательных веществ были обнаружены: малоцетинковый червь, пустые веточки колониальных амёб с преобладанием раковинных амёб. Хлопья ила неплотные, что свидетельствует о недостатке кислорода. На метр погонный ершовой загрузки приходилось $10,35 \text{ г}$ ила по сухому веществу.

На пятый день началось восстановление первоначального видового состава иммобилизованного ила. Масса сухого вещества незначительно увеличилась и составила $10,67 \text{ г/м.п.}$ Появилось большое количество нитчатых микроорганизмов, а нематоды исчезли. Чаще встречались раковинные амёбы и их цисты.

На восьмой день восстановления масса сухого вещества увеличилась до $11,25 \text{ г/м.п.}$ Возросло количество амёб, цист, мелких жгутиковых (в виде цветка).

На десятый день культивирования биоценоза произошло полное восстановление его первоначального видового состава. Появились колониальные, прикрепленные и брюхоночные инфузории. Масса сухого ила на метр погонный ершовой загрузки составила $11,62 \text{ г}$. Увеличилась суммарная доза ила, определенная гравиметрическим методом [1].

После воздушной среднепузырчатой регенерации иммобилизованного ила его остаточная концентрация на ершовой загрузке была равна $\sim 0,17 \text{ г/дм}^3$, что составляет $\sim 30\%$ от суммарной дозы ила (рис. 4). Остаточная концентрация иммобилизованного ила рассчитывалась вычитанием из общей дозы величины концентрации свободно плавающего ила, которая контролировалась люксметром.

Гидродинамические потоки водно-иловой смеси со скоростью $\sim 0,05 \text{ м/с}$ в объеме ершовой загрузки способствовали седиментации ила на ершах. Осаждение ила до квазистационарного состояния происходило за $\sim 70 \text{ мин}$. Далее проводили следующую регенерацию ила, процесс повторялся (см. рис. 4).

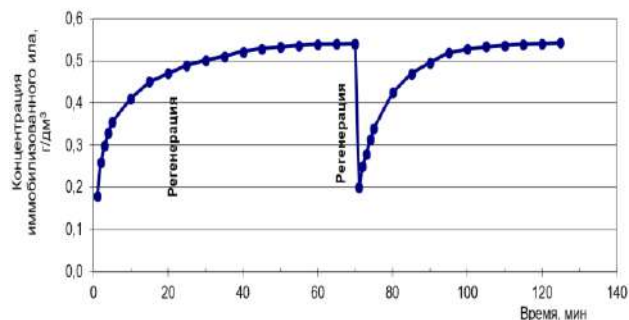


Рис. 4. Изменение концентрации иммобилизованного ила при его седиментации на ершовой загрузке и двухминутной воздушной регенерации

Fig. 4. Change in the concentration of immobilized sludge during its sedimentation on the brush loading and two-minute air regeneration

По изменению концентрации иммобилизованного ила в момент регенерации оценивали эффективность воздушной среднепузырчатой регенерации Э по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{\text{иммоб}}^{\text{н}} - C_{\text{иммоб}}^{\text{к}}}{C_{\text{иммоб}}^{\text{н}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{иммоб}}^{\text{н}}$, $C_{\text{иммоб}}^{\text{к}}$ – концентрация иммобилизованного ила до и после регенерации соответственно.

Для двухминутной регенерации эффективность составила $\sim 80 \%$.

Седиментация биоценоза на инертную загрузку осуществлялась быстрее с каждым днем, что свидетельствовало о повышении жизнеспособности микроорганизмов.

Динамика увеличения видового состава биоценоза с 2 до 6 шт., находящегося на ершовой синтетической загрузке после запуска биореактора, приведена на рис. 5. Видовой состав восстановился до первоначального количества микроорганизмов [16].

На примере инфузорий хорошо просматривается жизненная активность биоценоза (рис. 6).

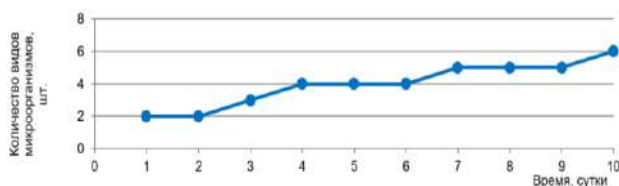


Рис. 5. Динамика количественного увеличения видового состава биоценоза в период восстановления

Fig. 5. Dynamics of a quantitative increase in the species composition of the biocenosis during the recovery period

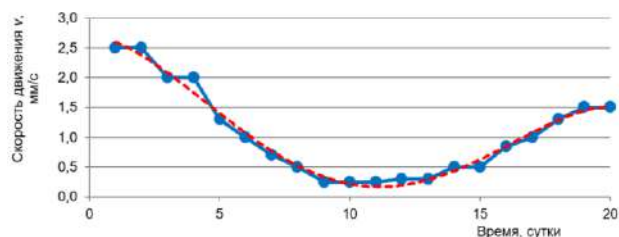


Рис. 6. Динамика жизненной активности инфузории

Fig. 6. Dynamics of the infusoria vital activity

Инфузория – наиболее активный микроорганизм со скоростью перемещения 2,0–2,5 мм/с. Она устойчива к разрушению хлопьев ила, повышению мутности среды обитания, недостатку кислорода и повышенным нагрузкам на

ил по органическим веществам. В процессе культивирования биоценоза доминирование получают хищные свободно плавающие и брюхо-ресничные инфузории, ползающие по поверхности хлопьев и выедающие бактерии. Множественное появление брюхо-ресничных инфузорий свидетельствует о том, что хлопья сформировались и могут служить опорой для передвижения.

Жизненная активность инфузорий в процессе восстановления биоценоза описывается степенной зависимостью.

$$v = -0,0002t^4 + 0,0072t^3 - 0,0748t^2 - 0,045t + 2,7094.$$

В процессе восстановления биоценоза с использованием адаптированного иммобилизованного ила жизненная активность инфузорий, характеризующая скоростью движения 0,25 мм/с, наблюдалась в 10-й и 11-й дни в полусухой модельной ячейке. После заполнения ячейки водно-иловой смесью и создания аэробных условий жизненная активность инфузорий увеличивалась и на 20-й день от начала эксперимента достигла скорости 1,5 мм/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены установка и методика для изучения культивирования биоценоза в биореакторе с использованием адаптированного иммобилизованного на ершовой загрузке ила.

Показана динамика культивирования биоценоза с использованием микроскопического анализа. Видовой состав микроорганизмов увеличился до первоначальных 6 видов за десять суток, а физиологическое состояние биоценоза характеризовалось как удовлетворительное.

Применение биореакторов с иммобилизованным на загрузке илом позволяет запустить биологическую очистку КОС созданием аэробных условий и циклического перевода иммобилизованного ила в свободно плавающий ил с помощью воздушной среднепузырчатой аэрации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
2. Жмур Н.С. Новые аспекты причин вспухания активного ила на очистных сооружениях // Экология и промышленность России. 2011. N 4. С. 44–50.
3. Litti Yu.V., Nekrasova V.K., Siman'kova M.V., Nozhevnikova A.N., Kulikov N.I. Detection of anaerobic processes and microorganisms in immobilized activated sludge of a wastewater treatment plant with intense // Microbiology. 2013. Vol. 82. Issue 6. P. 690–697. <https://doi.org/10.1134/S0026261713060076>
4. Маркевич Р.М., Гребенчикова И.А., Роденко А. В., Вострова Р.Н. Особенности биоценоза активного ила, находящегося в свободном

состоянии и иммобилизованного на полимерном носителе // Труды БГТУ. № 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013. N 4 (160). С. 219–223.

5. Кирей В.А., Юхневич Г.Г. Влияние технологического режима аэротенков очистных сооружений канализации на видовой состав активного ила // Актуальные проблемы экологии: сб. науч. ст. по материалам XII Междунар. науч.-практ. конф. (Гродно, 04–06 октября 2017 г.). Гродно: ЮрСа-Принт, 2017. С. 208–210.

6. Швецов В.Н., Морозова К.М., Смирнова И.И., Семенов М.Ю., Лежнев М.Л., Рыжаков Г.Г. [и др.]. Использование блоков биологической загрузки на сооружениях очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. N 10.

Ч. 2. С. 25–31.

7. Швецов В.Н., Морозова К.М., Смирнова И.И., Семенов М.Ю., Лежнев М.Л., Рыжаков Г.Г. [и др.]. Технологическая эффективность биозагрузки производства ООО «Техводполимер» // Водоснабжение и санитарная техника. 2007. N 2. С. 33–39.

8. Ермолин Ю.А., Алексеев М.И. Промышленная очистка сточных вод как управляемый процесс // Вода и экология: проблемы и решения. 2017. N 2. С. 18–26. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2017.20.2.18-27>

9. Martí-Calatayud M.C., Schneider S., Yüce S., Wessling M. Interplay between physical cleaning, membrane pore size and fluid rheology during the evolution of fouling in membrane bioreactors // Water Research. 2018. Vol. 147. P. 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.017>

10. Hamza R.A. Sheng Z., Iorhemen O.T., Zaghloul M.S., Tay J.H. Impact of food-to-microorganisms ratio on the stability of aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater // Water Research. 2018. Vol. 147. P. 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.061>

11. Пат. N 2270809, Российская Федерация. Установка комбинированной очистки сточных вод / Н.И. Куликов, А.И. Судын, Е.Н. Куликова; патентообладатель Н.И. Куликов; заявл. 05.01.2004; опубл. 27.02.2006. Бюл. № 6.

12. Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю., Сосна В.М. Кинетика иммобилизованного и свободно плавающего ила в биореакторе при среднепузырчатой регенерации ершовой загрузки // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. N 2 (17). С. 146–152. <https://doi.org/10.21285/2227-2917-2016-2-146-152>

13. Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю., Зеленин А.М., Сосна В.М. Использование иммобилизованного ила для запуска биологической очистки КОС после аварийных разрушений аэротенка // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2014. N 3 (8). С. 39–50.

14. Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. Оценка эффективности регенерации синтетической загрузки в биореакторе // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. N 3 (18). С. 77–84. <https://doi.org/10.21285/2227-2917-2016-3-77-84>

15. Никитина О.Г., Свешников В.Н. К методике подсчета микроорганизмов активного ила // Жилищное и коммунальное хозяйство. 1976. N 8. С. 35–36.

16. Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю., Камалов Р.Т. Динамика и видовой состав биоценоза иммобилизованного ила на ершовой загрузке // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 1. С. 60–66. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-60-66>

REFERENCES

1. Zhmour NS. Technological and biochemical processes of waste water treatment on treatment plants with aerotanks. Moscow: AKVAROS; 2003, 512 p. (In Russian)

2. Zhmour NS. *New Aspects in Diagnostics of the Causes of Active Silt Swelling at Sewage Treatment Plants. Ekologiya i promyshlennost' Rossii* = Ecology and Industry of Russia. 2011; 4:44–50. (In Russian)

3. Litti YuV, Nekrasova VK, Siman'kova MV, Nozhevnikova AN, Kulikov NI. Detection of anaerobic processes and microorganisms in immobilized activated sludge of a wastewater treatment plant with intense. *Microbiology*. 2013;82(6):690–697. <https://doi.org/10.1134/S0026261713060076>

4. Markevich RM, Grebenchikova IA, Rodenko AV, Vostrova RN. Special properties of free-floating and immobilized active sludge biotic community. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* = Proceedings of BSTU. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. 2013;4:219–223. (In Russian)

5. Kirej VA, Yukhnovich GG. The influence of the technological regime of the aerotanks of sewage treatment facilities on the species composition of active sludge. In: *Aktual'nye problemy ekologii: sbornik nauchnykh statei po materialam XII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* = Actual problems of ecology: Proceedings of the XII International Scientific and Practical Conference. 04–06 October 2017, Grodno: YurSaPrint; 2017, p. 208–210. (In Russian)

6. Shvetsov VN, Morozova KM, Smirnova II, Semenov MYu, Lezhnev ML, Ryzhakov GG, et al. Use of Bioblocks at Wastewater Treatment Facilities. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* = Water Supply and Sanitary Technique. 2010;10-2:25–31. (In Russian)

7. Shvetsov VN, Morozova KM, Smirnova II, Semenov MYu, Lezhnev ML, Ryzhakov GG, et al. Technological Efficiency of Biomedica Produced by “Tekhvodpolimer” Co. Ltd. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* = Water Supply and Sanitary Technique. 2007;2:33–39. (In Russian)

8. Ermolin YuA, Alekseev MI. Industrial wastewater treatment as a controlled process. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* = Water and Ecology. 2017;2:18–26. (In Russian) <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2017.20.2.18-27>

9. Martí-Calatayud MC, Schneider S, Yüce S, Wessling M. Interplay between physical cleaning, membrane pore size and fluid rheology during the evolution of fouling in membrane bioreactors. *Water Research*. 2018;147:393–402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.017>

10. Hamza RA, Sheng Z, Iorhemen OT, Zaghloul MS, Tay JH. Impact of food-to-microorganisms ratio on the stability of aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater. *Water Research*. 2018;147:287–298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.061>

11. Kulikov NI, Sudin AI, Kulikova EN. *Installation for combined wastewater treatment*. Patent RF, no. 2270809; 2006. (In Russian)

12. Kulkov BN, Solopanov EYu, Sosna VM. Kinetics of immobilized and free flowing silt in the bioreactor during the mid-foamy regeneration of brush loading. *Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost* = Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate. 2016;2:146–152. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2917-2016-2-146-152.

13. Kulkov VN, Solopanov EYu, Zelenin AM, Sosna VM. The use of immobilized silt to start the biological cleaning of the sewage constructions after the emergency destruction of the airtank. *Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost* = Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate. 2014;3:39–50. (In Russian)

14. Kulkov VN, Solopanov EYu. Assessment of effectiveness of regeneration of synthetic loading

in a bioreactor. *Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost* = Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate. 2016;3: 77–84. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2917-2016-3-77-84>

15. Nikitina OG, Sveshnikov VN. By the method of counting microorganisms of activated sludge. *Zhilishchnoe i kommunal'noe khozyaistvo* = Housing and Communal Services. 1976;8:35–36. (In Russian)

16. Kulkov VN, Solopanov EYu, Kamalov RT. Dynamics and species composition of biocoenosis in immobilized sludge under brush filtering. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(1):60–66. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-60-66>

Критерии авторства

Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кульков Виктор Николаевич,
д.т.н., профессор кафедры
инженерных коммуникаций
и систем жизнеобеспечения,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ e-mail: kulkof.viktor@yandex.ru

Солопанов Евгений Юрьевич,
к.т.н., доцент кафедры информатики,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: evgursolo@mail.ru

Contribution

Victor N. Kulkov, Evgeny Yu. Solopanov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Victor N. Kulkov, Evgeny Yu. Solopanov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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 AUTHORS

Victor N. Kulkov,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Department of Engineering Communications
and Life Support Systems,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: kulkof.viktor@yandex.ru

Evgeny Yu. Solopanov,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Department of Computer Science,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: evgursolo@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 577.11:637.521

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-84-94>

Пути повышения сохранности природных антиоксидантов в мясных изделиях

© Б.А. Баженова*, С.Д. Жамсаранова*,**, Н.Д. Замбулаева***, Ю.Ю. Забалуева*, А.В. Герасимов*, Э.В. Сынгеева*

* Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
г. Улан-Удэ, Российская Федерация

** Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

*** Институт общей экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Резюме: В статье изложены результаты исследования способов повышения сохранности полифенольных соединений в составе мясного продукта в интересах расширения ассортимента и повышения эффективности функциональных продуктов питания. Изучены показатели качества экстракта сухого из выжимок ягод брусники (ЭСВБ), произрастающей в регионах Забайкалья. Установлено, что сухой экстракт, полученный из выжимок ягод, характеризовался массовой долей влаги 4,52 % и кислотностью 5,6 %, имел бордовый цвет, кисло-сладкий терпкий вкус и аромат, характерный для брусники, а также сыпучую консистенцию. Исследованиями установлено высокое суммарное содержание антиоксидантов в ЭСВБ – 382,5 мг/г. При введении 0,2 % ЭСВБ в рецептуру мясного бифштекса суммарное содержание антиоксидантов после термической обработки в готовом продукте снижалось на 18,7 %. Для повышения уровня сохранности и эффективности антиоксидантов в готовых к употреблению продуктах были использованы такие способы увеличения биодоступности, как сорбирование и капсулирование биологически активных веществ ЭСВБ. Для сорбирования полифенолов ЭСВБ была разработана субпродуктовая паста на основе говяжьих рубца, легких и диафрагмы. Матрицей служили коллагеновые белки соединительной ткани субпродуктов, имеющие высокую сорбционную способность, к тому же тонкое измельчение субпродуктов до однородной консистенции обеспечивало хорошие условия для иммобилизации полифенолов. Результаты показали, что данный способ позволил снизить потери антиоксидантов до 7,4 %. Далее была рассмотрена возможность использования инкапсулированной формы ЭСВБ. Были разработаны липосомальные формы экстракта, растворенного в буферном растворе и воде. В качестве липосомообразующего агента использовали соевый лецитин. Полученные данные показали, что введение липосомальной формы растительных полифенолов способствовало большей сохранности антиоксидантов. Так, при растворении экстракта сухого из выжимок ягод брусники в воде потери антиоксидантов составили 5,3 %, а при растворении в буферном растворе – всего 3,4 %.

Ключевые слова: экстракт сухой из выжимок брусники, сорбирование, липосомы, мясопродукт, степень сохранности

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания МОиН РФ № 19.5486.2017/БЧ, гранта «Молодые ученые ВСГУТУ-2019».

Информация о статье: Дата поступления 24 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Баженова Б.А., Жамсаранова С.Д., Замбулаева Н.Д., Забалуева Ю.Ю., Герасимов А.В., Сынгеева Э.В. Пути повышения сохранности природных антиоксидантов в мясных изделиях // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 84–94. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-84-94>

Methods for improving the preservation of natural antioxidants in meat products

Bayana A. Bazhenova*, Sesegma D. Zhamsaranova*,**, Natalya D. Zambulaeva***, Yuliya Y. Zabalueva*, Aleksandr V. Gerasimov*, Erzhena V. Syngeeva*

* East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russian Federation

**Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

***Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract: The article presents the results of a study into methods for increasing the preservation of polyphenolic compounds in the composition of meat products in terms of expanding product ranges and improving the functional effectiveness of foods. Various quality indicators of a dry extract of lingonberry (DLE) grown in Transbaikalian regions were studied. The extract, obtained from lingonberry husks, was characterised by a mass fraction of moisture of 4.52 % and acidity of 5.6 %, having a burgundy colour, a sweet and sour taste and characteristic lingonberry aroma, as well as a free-flowing powder consistency. The DLE was established to have a high total antioxidant content of 382.5 mg / g. With the introduction of 0.2 % DLE into a meat steak recipe, the total content of antioxidants following thermal processing in the final product decreased by 18.7%. In order to increase the antioxidant activity and corresponding preservative effectiveness in the ready-to-serve products, various methods for increasing bioavailability, including sorption and encapsulation of biologically active substances of DLE were used. An offal paste based on beef honeycomb tripe, lung and diaphragm was developed for sorption of DLE polyphenols. The matrix consisted of collagen proteins of offal connective tissue having high sorption ability; moreover, fine grinding of by-products into a homogeneous consistency provided good conditions for the immobilisation of polyphenols. The results demonstrate that the use of this method reduced the loss of antioxidants to 7.4 %. Next, the possibility of using an encapsulated form of DLE was considered. Liposomal forms of an extract dissolved in a buffer solution and water were developed. Soy lecithin was used as a liposome forming agent. The obtained data indicated that the introduction of the liposomal form of plant polyphenols contributed to the greater preservation of antioxidants. Specifically, when dissolving the dry lingonberry husks extract in water, the loss of antioxidants was 5.3 %, and when dissolved in a buffer solution, only 3.4 %.

Keywords: dry lingonberry extract, sorption, liposomes, meat product, degree of preservation

Acknowledgments: This work was carried out as part of the government contract of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 19.5486.2017 / BCh, grant "Young Scientists of the ESSU-2019".

Information about the article: Received October 24 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Bazhenova BA, Zhamsaranova SD, Zambulaeva ND, Zabalueva YuYu, Gerasimov AV, Syngelyeva EV. Methods for improving the preservation of natural antioxidants in meat products. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):84–94. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-84-94>

ВВЕДЕНИЕ

Действующим в растительных экстрактах является как правило, комплекс веществ одного или нескольких групп природных соединений, таких как терпеноиды, стероиды, алкалоиды, каротиноиды, флавоноиды. Флавоноиды являются частью более обширной группы соединений под названием «полифенолы». Большой интерес к полифенольным соединениям объясняется их антиоксидантной активностью и широким спектром биологического действия.

В силу своей химической структуры флавоноиды проявляют антиоксидантные свойства и вместе с другими природными восстанавливающими агентами, такими как витамин С и каротиноиды, способны предохранять организм человека от активных форм кислорода. По данным некоторых авторов, антиоксидантные свойства флавоноидов имеют более широкий спектр, чем у таких сильных антиоксидантов, как витамины С и Е, селен и цинк [1].

В клинической практике лекарственные

препараты с антиоксидантным действием используются довольно широко, чаще всего в комплексной терапии острых и хронических патологических процессов. Однако большой практический интерес представляет использование природных соединений с антиоксидантным действием в нутритивной коррекции прооксидантно-антиоксидантного статуса организма. Так, в работах А.А. Басова и др. на экспериментальном уровне продемонстрирована достаточно высокая эффективность коррекции дисбаланса прооксидантно-антиоксидантного статуса с помощью обогащения рациона пищевыми продуктами, содержащими антиоксиданты [2, 3]. Авторы предлагают использовать пищевые продукты с высокой антиоксидантной активностью в качестве потенциальных средств коррекции оксидантно-антиоксидантного баланса организма человека. О возможности повышения антиоксидантного потенциала рациона человека сообщают и другие авторы. Так, из проведенных исследований антиоксидантной активности и ряда других показателей качества

различных видов чая, а также других видов рецептурных компонентов чайных напитков, натуральных и восстановленных соков и плодово-ягодных сиропов следует, что для повышения антиоксидантного потенциала рациона целесообразно включение в него зеленого чая. При этом высокой антиоксидантной активностью обладают как рассыпчатые зеленые чаи, так и пакетированные. По мнению авторов работы [4], необходимо пересмотреть рецептуры и способы приготовления плодово-ягодных сиропов с целью повышения их антиоксидантной активности, поскольку их популярность и роль в приготовлении блюд и напитков на предприятиях общественного питания чрезвычайно велика.

В настоящее время, по мнению Н.В. Макаровой и других исследователей, качество плодово-ягодной продукции уже оценивается не только по объему урожая, но и по содержанию в плодах и ягодах основных соединений, определяющих питательные и технологические качества продукта [5]. Если ранее при оценке качества плодов в первую очередь учитывались такие показатели, как содержание сухих веществ, сахаров, органических кислот, витаминов и др., то сейчас, с увеличением роли фенольных соединений в профилактике окислительного стресса организма человека, ставятся задачи выведения сортов фруктов и овощей с высокими показателями антиоксидантной активности.

При производстве соковой продукции в качестве отходов остаются выжимки, которые направляются на кормовые цели или утилизируются. Однако исследования показали, что выжимки являются ценным продуктом, содержащим гораздо больше антиоксидантов, чем исходное сырье. Так, по результатам сравнительного анализа антиоксидантных свойств и химического состава яблок и винограда, и получаемых при их переработке сока и выжимок, проведенного авторами работы [6], установлено, что лидирующее положение по исследуемым показателям занимают выжимки, а соки существенно уступают ягодам.

Эффективность полифенольных комплексов зависит от их биодоступности. Повышение биодоступности – одно из важнейших направлений, определяющих действенность функциональных ингредиентов пищевых продуктов. На биодоступность оказывает влияние ряд факторов: технологические параметры процесса получения продуктов, полнота и скорость всасывания в желудочно-кишечном тракте и др. В последние десятилетия успешно применяются различные технологии повышения эффективности антиоксидантных свойств полифенольных комплексов растительного происхождения.

Одним из способов эффективного использования минорных биологически активных веществ (БАВ) при создании специализированных продуктов может стать их иммобилизация на

матрицах. Так, авторами работы [7] использована сорбция полифенольного экстракта листьев черники на белковой матрице. Данный технологический подход позволяет не только защитить биологически активные вещества от деградации в желудочно-кишечном тракте, но и повысить их концентрирование в пищевом продукте и стабильность при хранении. Экспериментальная оценка *in vivo* гипогликемических свойств сухого экстракта листьев черники, иммобилизованного на белковой матрице, показала их более высокую эффективность.

В последние годы внимание исследователей направлено на развитие технологий с использованием наносистем, которые могут способствовать повышению биодоступности природных соединений. Размеры частиц биологически активных веществ могут влиять на скорость их растворения и, следовательно, на биодоступность [1].

В статье [8] приведены данные о том, что нетрудно получить частицы размером менее 100 нм для твердых материалов, таких как кремний, оксиды металлов и другие с температурой плавления более 1000 °С. Однако большинство БАВ имеют температуру плавления/разложения менее 300 °С, поэтому для них получение частиц размером от 1 до 100 нм достаточно затруднительно. В связи с этим предложено для них наночастицами считать частицы размером менее 300 нм.

А.Н. Шиковым с соавторами приведены экспериментальные данные по получению твердодисперсных и самомикрoэмульгирующихся наносистем со средним размером частиц: 157–234 нм для таксифолина и около 176 нм для бетулина – в твердодисперсной системе, 10–20 нм для таксифолина, кверцетина и рутина – в самомикрoэмульгирующихся системах [9]. Показано, что введение таких флавоноидов, как таксифолин, кверцетин, рутин и бетулин, в состав наносистем позволяет увеличить скорость их растворения в биологических жидкостях и обеспечивает их равномерное высвобождение в условиях моделирования перорального введения флавоноидов в составе самомикрoэмульгирующихся систем.

Другие авторы предлагают технологии капсулирования БАВ, при этом эссенциальные вещества сохраняются в практически неизменном виде. Капсулой, как считают авторы статьи [10], может служить альгинат натрия, поскольку альгинаты являются нетоксичным, универсальным и экономичным материалом для создания гидрогелей. Технология основана на свойстве альгинатов образовывать сферы в присутствии солей двухосновных металлов.

Авторами публикации [11] разработаны технологии получения альгинатных капсул, содержащих БАВ, обладающих антиоксидантными свойствами, из ботвы свеклы *Beta Vulgariscv*.

Проведенные исследования указывают на перспективность данного подхода в решении

проблем сохранности, функциональной активности биологически активных микронутриентов.

Система носителей на основе липидов является одной из наиболее перспективных технологий инкапсулирования, используемых в пищевой и фармацевтической областях. Они включают липидные наноземульсии, липосомы, наноллипосомы, липидные носители [12]. По сравнению с другими технологиями инкапсулирования, такими как полимеры, носители на основе альгината, хитозана, системы на основе липидов могут создаваться с использованием натуральных ингредиентов в промышленных масштабах и транспортировать соединения с различной растворимостью. Они могут защитить инкапсулируемый материал от свободных радикалов, ионов металлов, изменения pH, ферментов, а также могут обеспечить синергический эффект компонентов и их адресность [13]. К слову, липосомы присутствуют в самой первой человеческой пище – грудном молоке [14].

Целью настоящих исследований явилась разработка оптимальных способов повышения сохранности полифенольных комплексов из выжимок ягод брусники в мясных фаршевых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены в лабораториях кафедр «Биотехнология», «Технология мясных и консервированных продуктов» и Биотехнологического центра Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления.

Объектами исследования служили отходы сокового производства – выжимки ягод брусники, экстракт сухой, полученный из выжимок брусники (ЭСВБ), а также субпродуктовая паста, липосомы, мясной фарш, готовые бифштексы.

Экстракт сухой из выжимок брусники получали способом, представленным патентом [15]. Радикал-удерживающую способность экстракта определяли спектрофотометрически с участием 2,2-дифенил-1-пикрил-гидразил хромоген-радикала (DPPH). Метод основан на реакции реактива DPPH, растворенного в этаноле, с образцом антиоксиданта. Радикал-удерживающая способность рассчитана как E_{C50} – концентрация исходного экстракта, необходимая для поглощения 50 % радикалов DPPH [16]. Содержание бензойной кислоты исследовали методом ВЭЖХ.

Для приготовления субпродуктовой пасты и гранул субпродукты были предварительно подготовлены путем размораживания, чистки и мойки. Затем их подвергали тонкому измельчению до получения пастообразной консистенции. Для определения оптимального соотношения субпродуктов в составе пасты была проведена оптимизация ее рецептурного состава с помощью инструмента «Поиск решения» приложения Microsoft Excel, которая показала следующее соотношение, %: диафрагма – 40, рубец – 30, лег-

кие – 30 [17].

Получение липосомальной формы сухого экстракта из выжимок ягод брусники осуществляли путем гомогенизации двух предварительно подготовленных фаз: раствора фосфолипидов в хлороформе и экстракта в буферном (0,25 М сахароза, 0,01 М трис-буфер, 0,001 М этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), pH = 7,4) либо водном растворе [18].

В качестве липосомообразующего агента использовали соевый лецитин (ООО «Балатон», Санкт-Петербург), характеристика которого представлена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика соевого лецитина

Table 1
Characteristics of soy lecithin

Показатель	Значение
Вид продукта, цвет	Гранулы желтого цвета
Вкус, запах	Вкус, свойственный лецитину, без запаха
Фосфолипиды, %	99,6
Свинец, мг/кг	менее 0,1
Кадмий, мг/кг	менее 0,02
Мышьяк, мкг/кг	менее 0,1
Ртуть, мкг/кг	менее 0,005
Перекисное число, ½ О ммоль/кг	3,9±0,2
Дрожжи плесени (сумма), КОЕ/г (см³)	10

Липосомы получали конвекционным методом путем гидратации тонкой липидной пленки. Навеску фосфолипидов 0,5 г растворяли в 5 мл хлороформа и переносили в 200 мл круглодонную колбу роторного испарителя. Раствор упаривали на роторном испарителе IKA RV-10 digital с вакуумным насосом Diaphragm Vacuum Pump при температуре водяной бани 25±2 °C и 70 об./мин в течение 3–4 мин. После удаления хлороформа на стенках колбы образовывалась липидная пленка. Затем в колбу добавляли экстракт, растворенный в 100 мл буферного либо водного раствора, и встряхивали в течение 30±10 мин до получения однородности, при этом образовывалась взвесь липосом. Затем проводили 3-х кратный цикл замораживания–оттаивания. Полученную взвесь липосом пропускали через мини-экструдер Liposomal Fast-Basic (AVESTIN, Канада) с поликарбонатными мембранами с dпор = 100 нм.

Далее была определена степень включения ЭСВБ в липосомы. Для этой цели на колонку с 15 мл сефадекса G-50, уравновешенную в 0,9 % NaCl, наносили 10 мл липосомальной дисперсии, элюировали 0,9%-м раствором NaCl со скоростью 2 мл/мин. Затем отбирали аликвоты по

1 мл и разрушали липосомы 10-кратным избытком $C_2H_5OH^1$. Эффективность включения фенольных соединений (ФС) сухого экстракта из выжимок ягод брусники в липосомы оценивали с помощью реактива Фолина – Чиокалтеу в пересчете на кофейную кислоту [19] и определяли как отношение концентрации ФС липосомальной дисперсии после их разрушения к концентрации вносимых ФС в липосомальные структуры, выраженное в процентах:

$$CB (\%) = \frac{\text{ФС разрушенных липосом}}{\text{ФС, вносимые в липосомальные структуры}} \cdot 100\%.$$

В ходе проведения эксперимента изготавливали: мясной фарш (контроль); фарш с введением 0,2 % ЭСВБ (опыт 1); фарш с гранулами, содержащими 0,2 % сорбированного ЭСВБ (опыт 2). Опыт 3 служил фарш с введением липосомальной формы ЭСВБ в водном растворе, опытом 4 – фарш с введением липосомальной формы ЭСВБ в буферном растворе. Готовый к употреблению продукт получали после тепловой обработки мясного бифштекса при температуре 80–85 °C на пару в течение 20 мин.

Антиоксидантную активность исследуемых образцов оценивали на хроматографе Цвет Яуза-01-АА (НПО «Химавтоматика») путем амперометрического измерения суммарного содержания антиоксидантов (ССА) [20]. Пробоподготовка при определении ССА заключалась в предварительном водном экстрагировании бидистиллированной водой исследуемых образцов с целью выделения водорастворимых соединений с антиоксидантным эффектом. Для построения градуировочных графиков использовали кверцетин (Acros Organics, 95 %).

Эксперименты проводили в трехкратной повторности, статистическую обработку полученных экспериментальных данных проводили с помощью ПО Microsoft Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований выявлено, что выжимки ягод брусники содержат различные полезные вещества, главными из которых являются группа фенольных соединений, проявляющих антиоксидантную активность, и бензойная кислота, обладающая антимикробным действием [21].

В табл. 2 приведено процентное содержание полифенолов и бензойной кислоты в исследуемых образцах.

Как видно из данных, представленных в

Таблица 2
Содержание полифенолов и бензойной кислоты в исследуемых образцах

Table 2
Content of polyphenols and benzoic acid in the studied samples

Объект исследования	Содержание, % на сухое вещество	
	полифенолов	бензойной кислоты
Экстракт сухой из выжимок ягод брусники	6,63±0,05	1,33±0,01
Выжимки ягод брусники	1,34±0,02	0,55±0,02

табл. 2, в сухих экстрактах концентрация фенольных соединений составляет 6,63 %, что в 5 раз превышает их содержание в выжимках ягод брусники. Содержание бензойной кислоты в ЭСВБ составляет 1,33 %, а в выжимках – лишь 0,55 %, что в 2,5 раза ниже результата ЭСВБ.

Качественные характеристики сухого экстракта, полученного из выжимок ягод брусники, произрастающей в Забайкалье, представлены в табл. 3.

Как свидетельствуют полученные данные, сухой экстракт характеризовался массовой долей влаги 4,52 % и кислотностью 5,6 %. Он имел бордовый цвет, кисло-сладкий вкус и терпкий запах с ароматом брусники, а также сыпучую консистенцию.

В состав экстракта входит группа полифенольных соединений, концентрация которых достигала 6,63 %. Содержание в растительном сырье фенольных соединений является одним из важнейших показателей их биологической ценности, определяющим его антиоксидантную активность.

Система антирадикальной и антиперекисной защиты представляет собой многоуровневую и многофункциональную систему, поддерживающую физиологический уровень активных форм кислорода и свободных радикалов и защищающую биологические системы по механизмам: 1) прямое взаимодействие оксидантов с клеточными антиоксидантами; 2) улавливание свободного радикала и синглетного кислорода; 3) восстановление, связывание и удаление гидропероксидов; 4) защитное действие «структурных» антиоксидантов, предотвращающих контакт активных форм кислорода с функциональными компонентами биомембраны [22].

¹ Фосфолипиды. Методы их выделения, обнаружения и изучения физико-химических свойств липидных дисперсий в воде / Г.М. Сорокоумова, А.А. Селищева, А.П. Каплун [и др.]: учеб.-метод. пособие по орган. химии. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2000. 68 с.

Таблица 3
Показатели качества экстракта сухого
из выжимок ягод брусники

Table 3
Quality indicators of dry extract
from lingonberry

Показатель	Значение
Органолептические показатели	
Внешний вид	сыпучая масса
Цвет	бордовый
Вкус, запах	кисло-сладкий, терпкий с ароматом брусники
Физико-химические показатели	
Массовая доля влаги, %	4,52±0,08
Кислотность, %	3,24±0,08
Титруемая кислотность (по лимонной кислоте), %	5,6±1,2

В табл. 4 приведены данные, полученные при изучении антиоксидантной активности экстракта сухого из выжимок ягод брусники.

Таблица 4
Антиоксидантная активность экстракта
сухого из выжимок ягод брусники

Table 4
Antioxidant activity of dry extract from
ingonberry

Показатель	Значение
Суммарное содержание антиоксидантов, мг/г	382,5±8,6
Радикал-удерживающая способность, E_{C50} , мкг/мл	50,4±6,2

Исследованиями были установлены высокие суммарное содержание антиоксидантов в экстракте из выжимок ягод брусники (382,5 мг/г) и радикал-связывающая активность соединений экстракта. Введение веществ-антиоксидантов даже в малых концентрациях замедляет или предотвращает окислительные процессы. Например, добавление в растительное масло всего 0,001–0,01 % антиоксидантов надолго приостанавливает процесс его окисления [23].

Таким образом, экстракт сухой, выработанный на основе выжимок ягод брусники, произрастающей в Забайкалье, имеет высокие качественные характеристики, обладает высокой антиоксидантной активностью и может использоваться как пищевая добавка функциональной направленности.

На следующем этапе были проведены исследования по обогащению пищевых систем эссенциальными микронутриентами с антиоксидантными свойствами путем введения ЭСВБ в рецептуру мясного продукта, а именно, мясной

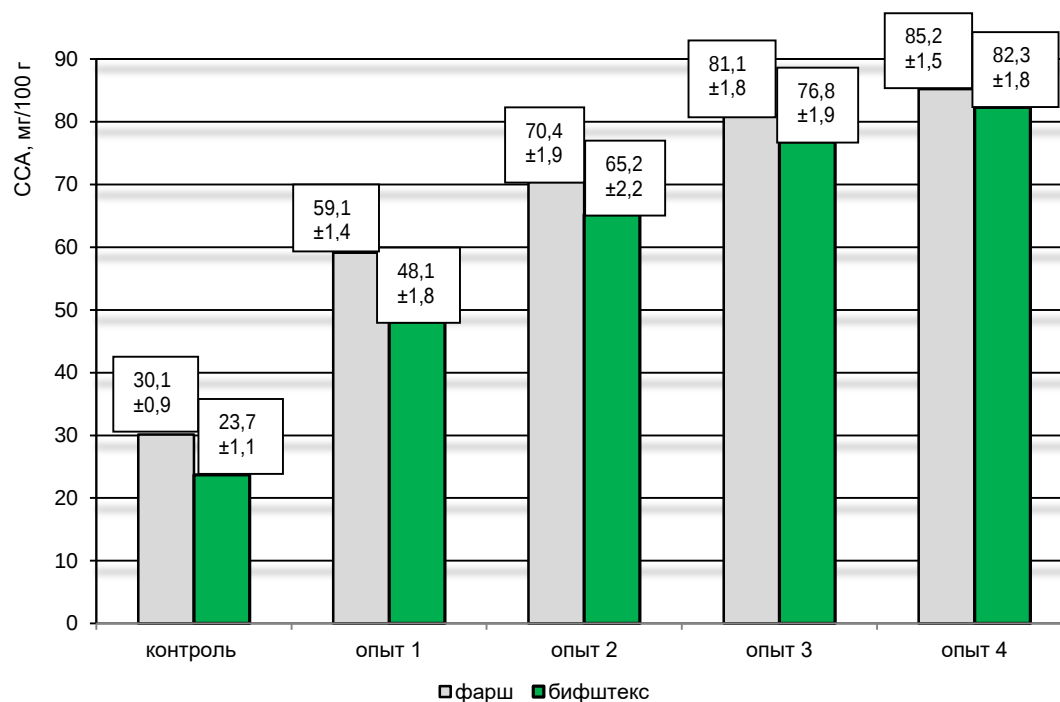
бифштекс. Выбор в пользу мясного продукта обоснован тем, что мясо и мясные продукты в сырых условиях Забайкалья являются традиционными продуктами – источниками животного белка и жира, поэтому расширение ассортимента функциональных мясopодуKтов является актуальным.

Для получения мясного бифштекса с антиоксидантным действием в его рецептуру был введен экстракт сухой из выжимок ягод брусники в количестве 0,2 %. Выбранная доза обеспечивала высокие органолептические характеристики готового продукта, превышение данного количества экстракта негативно сказывалось на традиционной окраске продукта [24]. Полученные на основе экспериментальных исследований результаты показали, что при изготовлении бифштекса наблюдалось снижение суммарного содержания антиоксидантов после термической обработки на 21,3 %. Обнаруженное количество ССА в готовом изделии не позволило отнести данный продукт к категории функциональных. В связи с этим возникли вопросы, связанные с повышением сохранности и биодоступности полифенолов ЭСВБ для организма человека. В работе были изучены такие возможности повышения сохранности биологически активных соединений экстракта, как сорбирование и инкапсулирование.

Для сорбирования полифенолов ЭСВБ была разработана субпродуктовая паста на основе говяжьих рубца, легких и диафрагмы [17], в которую вводили экстракт сухой из выжимок брусники. Матрицей служили коллагеновые белки соединительной ткани субпродуктов, имеющие высокую сорбционную способность, к тому же тонкое измельчение субпродуктов до однородной консистенции обеспечивало благоприятные условия для сорбирования полифенолов.

Для сохранения высоких функционально-технологических показателей готового продукта в субпродуктовую пасту вводили 0,2 % ЭСВБ, альгинатсодержащую добавку, тщательно перемешивали, выдерживали 12 ч и затем измельчали, получая гранулы, которые использовали в рецептуре мясных бифштексов. Ранее проведенными исследованиями была определена оптимальная доза гранул – 15 %, для введения в состав фарша, обеспечивающая высокие функционально-технологические характеристики и пищевую ценность готового продукта [24].

На рисунке представлено суммарное содержание антиоксидантов: в мясном фарше (контроль); фарше с введением 0,2 % ЭСВБ (опыт 1); фарше с гранулами, содержащими 0,2 % сорбированного ЭСВБ (опыт 2); фарше с внесением липосомальной формы ЭСВБ в водной среде (опыт 3); фарше с внесением липосомальной формы ЭСВБ в буферной среде (опыт 4).



Суммарное содержание антиоксидантов в фарше рубленых полуфабрикатов:
контроль – мясной фарш; опыт 1 – мясной фарш с внесением 0,2 % ЭСВБ;
опыт 2 – мясной фарш с гранулами, содержащими 0,2 % сорбированного ЭСВБ;
опыт 3 – мясной фарш с внесением липосомальной формы ЭСВБ в водной среде;
опыт 4 – мясной фарш с внесением липосомальной формы ЭСВБ в буферной среде

Total content of antioxidants in minced semi-finished products:
control – minced meat; experiment 1 – minced meat with the addition of 0.2 % DLE;
experiment 2 – minced meat with granules containing 0.2 % sorbed DLE;
experiment 3 – minced meat with 0.2 % liposomal form of DLE in the aqueous medium;
experiment 4 – minced meat with the addition of 0.2 % liposomal form of DLE in a buffer medium

Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что в мясном фарше ССА составило 30,14 мг на 100 г образца. Введение 0,2 % ЭСВБ способствовало повышению уровня ССА до 59,15 мг %, что выше по сравнению с контролем почти в 2 раза. В опыте 2 уровень ССА увеличился до 70,4 мг %, что выше по сравнению с контрольным уровнем уже в 2,3 раза. Полученные данные указывают на факт сорбирования полифенолов ЭСВБ на компонентах субпродуктовой пасты, так как полифенолы – это основные соединения ЭСВБ, обладающие высокими антиоксидантными свойствами.

Было изучено ССА в исследуемых образцах после термической обработки в готовых бифштексах. Экспериментальные исследования показали, что термическая обработка вызывала потерю ССА, так как продукт не имеет оболочки и вместе с потерями жидкой фазы происходит потеря экстрактивных веществ и других соединений компонентов фарша, в том числе полифенолов ЭСВБ. Необходимо отметить, что если в контроле потери составили 21,3 %, то в опытных образцах этот показатель вили 5,3 %, а при растворении в буферном растворе – всего 3,4 % (см. рисунок).

был ниже. Так, в опыте 1 потери ССА составили 18,7 %, в опыте 2 – всего 7,4 %. Данный факт указывает на возможность иммобилизации полифенолов ЭСВБ на белковых компонентах субпродуктовой пасты с целью увеличения их содержания в готовом продукте.

Был исследован показатель степени включения инкапсулированной формы ЭСВБ в везикулы для повышения биодоступности антиоксидантов. Для включения полифенольных комплексов ЭСВБ в структуру липосом также использовали 0,2 % ЭСВБ, растворенный в воде (опыт 3) и в буфере (опыт 4). Исследования показали, что степень включения соединений в везикулы составила $73,4 \pm 5,5$ и $64,2 \pm 3,7$ % в буферной и водной среде соответственно.

Добавление липосомальной формы ЭСВБ в фарш и оценка ССА до и после термической обработки мясного фарша показала, что введение липосомальной формы растительных полифенолов способствовало большей сохранности антиоксидантов в готовом продукте. Так, если экстракт сухой из выжимок ягод брусники при инкапсулировании растворен в воде, то потери антиоксидантной активности составили 21,3 %.

Таким образом, при использовании таких приемов, как сорбирование, капсулирование

полифенолов повышается сохранность антиоксидантов и появляется возможность получения функциональных ингредиентов для создания продуктов функционального назначения с антиоксидантным действием.

ВЫВОДЫ

Введение 0,2 % ЭСВБ в рецептуру мясного фарша приводит к снижению ССА в бифштексах, готовых к употреблению, на 18,7 %. Для повышения сохранности полифенольных комплексов предложены такие способы повышения

биодоступности биологически активных веществ из экстрактов выжимок ягод брусники, как сорбирование на основе субпродуктовой пасты, которое позволило снизить потери до 7,4 % в готовом к употреблению продукте, и капсулирование в липосомальные структуры, при котором потери составили 3,4 и 5,3 % при растворении ЭСВБ в буфере и воде соответственно. Данные методы позволят обеспечить сохранность биологически активных веществ и их функциональность в готовых к употреблению продуктах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1994. 240 с.
2. Басов А.А., Быков И.М. Изменение антиоксидантного потенциала крови экспериментальных животных при нутрициологической коррекции окислительного стресса // Вопросы питания. 2013. Т. 82. № 6. С. 75–81.
3. Быков И.М., Басов А.А., Басов М.И., Ханферьян Р.А. Сравнительная оценка антиоксидантной активности и содержания прооксидантных факторов у различных групп пищевых продуктов // Вопросы питания. 2014. Т. 83. № 4. С. 75–81.
4. Вяткин А.В., Чугунова О.В. Напитки антиоксидантной направленности как метод борьбы с окислительным стрессом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 4. С. 119–126. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-4-119-126>
5. Макарова Н.В., Валиулина Д.Ф., Азаров О.И., Кузнецов А.А. Сравнительное исследование содержания фенольных соединений, флавоноидов и антиоксидантной активности яблок разных сортов // Химия растительного сырья. 2018. № 2. С. 115–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018022205>
6. Быкова Т.О., Макарова Н.В., Шевченко А.Ф. Химический состав и антиоксидантные свойства продуктов переработки яблок и винограда – сока и выжимок // Хранение и переработка сельхозсырья. 2015. № 11. С. 20–22.
7. Сидорова Ю.С., Шипелин В.А., Петров Н.А., Фролова Ю.В., Кочеткова А.А., Мазо В.К. Экспериментальная оценка *in vivo* гипогликемических свойств функционального пищевого ингредиента – полифенольной пищевой матрицы // Вопросы питания. 2018. Т. 87. № 4. С. 5–13. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10036>
8. Gupta R.B., Kompella U.B. Nanoparticle technology for drug delivery. New York, London: Taylor & Francis, 2006. 416 p. <https://doi.org/10.1201/9780849374555>
9. Шиков А.Н., Пожарицкая О.Н., Мирошник И., Мирза С., Карлина М.В., Хирсъярви С. [и др.]. Наносистемы как способ улучшения биодоступности природных соединений // Фармация. 2008. № 7. С. 53–57.
10. Горбунова Н.В., Банникова А.В. Совершенствование получения биополимерных матриц адресной доставки инкапсулированных форм биологически активных веществ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 2. С. 65–70. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-2-65-70>
11. Горбунова Н.В., Евтеев А.В., Банникова А.В. Разработка технологии получения инкапсулированных форм биологически ценных растительных экстрактов из ботвы свеклы *Beta Vulgariscv* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 2. С. 270–276. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-270-276>
12. Shukla S., Haldorai Y., Hwang S.K., Bajpai V.K., Huh Y.S., Han Y.-K. Current demand for food-approved liposome nanoparticles in food and safety sector // Frontiers in Microbiology. 2017. № 8. P. 2398. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02398>
13. Mozafari M.R., Johnson C., Hatziantoniou S., Demetzos C. Nanoliposomes and their applications in food nanotechnology // Journal of Liposome Research. 2008. Vol. 18. Issue 4. P. 309–327. <https://doi.org/10.1080/08982100802465941>
14. Keller B.C. Liposomes in Nutrition // Trends in Food Science and Technology. 2001. Vol. 12. Issue 1. P. 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00044-9)
15. Пат. № 2626565 С1, Российская Федерация, МПК А23L 19/00. Способ получения сухого экстракта из выжимок ягод брусники или клюквы / Н.Д. Замбулаева, С.Д. Жамсаранова; патентообладатель ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»; заявл. 24.10.2016; опубл. 28.07.2017.
16. Majewska M., Skrzycki M., Podsiad M., Czeczot H. Evaluation of antioxidant potential of flavonoids: an *in vitro* study // Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research. 2011. Vol. 68. Issue 4. P. 611–615.
17. Герасимов А.В., Данилов А.М., Баженова Б.А., Забалуева Ю.Ю. Обоснование и выбор рецептуры мясных гранул на основе субпродуктовой пасты // Инновационно-технологическое развитие пищевой промышленности – тенденции, стратегии, вызовы: материалы XXI Между-

нар. науч.-практ. конф., посвященной памяти Василия Матвеевича Горбатова (Москва, 06 декабря 2018 г.). М.: Изд-во ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова, 2018. С. 57–59.

18. Шаззо Ф.Р., Бутина Е.А., Корнена Е.П. Обеспечение заданной физиологической ценности продуктов питания путем инкапсуляции обогащающих микронутриентов // Новые технологии. 2009. N 4. С. 67–72.

19. Olennikov D.N., Chekhirova G.V. 6"-Galloyl-picein and other phenolic compounds from *Arctostaphylosuva-ursi* // *Chemistry of Natural Compounds*. 2013. Vol. 49. Issue 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10600-013-0491-6>

20. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. N 2. С. 130–135.

21. Замбулаева Н.Д., Жамсаранова С.Д. Исследование антиоксидантных и антимикробных свойств биопротекторов из отходов соковых производств как ингредиентов для обогащения продуктов питания // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018. Т. 8. N 1. С. 51–58. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-51-58>

22. Шабров А.В., Дадали В.А., Макаров В.Г. Биохимические основы действия микрокомпонентов пищи. М.: Авваллон, 2003. 166 с.

23. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на здоровье и старение человека. М.: Транслит, 2009. 212 с.

24. Баженова Б.А., Забалуева Ю.Ю., Герасимов А.В. Рациональное использование субпродуктов яков // *Все о мясе*. 2018. N 1. С. 22–25. <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2018-1-22-25>

REFERENCES

1. Zaprometov MN. *Phenolic compounds: Distribution, metabolism and function in plants*. Moscow: Nauka; 1994. 240 p. (In Russian)

2. Basov AA., Bykov IM. Change of blood antioxidant capacity of experimental animals during nutritional correction under oxidative stress. *Voprosy pitaniya* = Problems of Nutrition. 2013; 82(6):75–81. (In Russian)

3. Bykov IM., Basov AA, Bykov MI, Khanferyan RA. Comparative evaluation of antioxidant activity and content of prooxidant factors in different classes of foods. *Voprosy pitaniya* = Problems of Nutrition. 2014;83(4):75–81. (In Russian)

4. Vyatkin AV, Chugunova OV. Antioxidant beverages as a method of the fight against oxidative stress. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2016;6(4): 119–126. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-4-119-126>

5. Makarova NV, Valiulina DF, Azarov OI, Kuznetsov AA. Comparative studies of the content of phenolic compounds, flavonoids and antioxidant activity of apples of different varieties. *Khimiya rastitel'nogo sur'ya*. 2018;2:115–122. (In Russian) <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018022205>

6. Bykova IM., Makarova NV, Shevchenko AF. Chemical composition and antioxidant properties of apple and grape processed products – juice and husks. *Khraneniye i pererabotka sel'khoz syr'ya* = Storage and Processing of Farm Products. 2015;11:20–22. (In Russian)

7. Sidorova YuS, Shipelin VA, Petrov NA, Frolova YuV, Kochetkova AA, Mazo VK. The experimental evaluation in vivo of hypoglycemic properties of functional food ingredient – polyphenolic food matrix. *Voprosy pitaniya* = Problems of Nutrition. 2018;87(4):5–13. (In Russian) <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10036>

8. Gupta RB, Kompella UB. *Nanoparticle tech-*

nology for drug delivery. New York, London: Taylor & Francis, 2006. 416 p. <https://doi.org/10.1201/9780849374555>

9. Shikov AN, Pozharitskaya ON, Miroshnyk I, Mirza S, Karlina MV, Hirsjärvi S, et al. Nanosystems as a way of improving the bioavailability of natural compounds. *Farmatsiya* = Pharmacy. 2008;7:53–57. (In Russian)

10. Gorbunova NV, Bannikova AV. Development and improvement of biopolymer matrices for the controlled delivery of encapsulated biologically active substances. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2016;6(2):65–70. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-2-65-70>

11. Gorbunova NV, Evteev AV, Bannikova A.V. Development of a technology for obtaining encapsulated forms of biologically valuable plant extracts from beet leaves (*Beta Vulgaris* cv). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(2):270–276. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-270-276>

12. Shukla S, Haldorai Y, Hwang SK, Bajpai VK, Huh YS, Han Y-K. Current demand for food-approved liposome nanoparticles in food and safety sector. *Frontiers in Microbiology*. 2017;8:2398. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02398>

13. Mozafari MR, Johnson C, Hatziantoniou S, Demetzos C. Nanoliposomes and their applications in food nanotechnology. *Journal of Liposome Research*. 2008;18(4):309–327. <https://doi.org/10.1080/08982100802465941>

14. Keller BC. Liposomes in Nutrition. *Trends in Food Science and Technology*. 2001;12(1):25–31. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00044-9)

15. Zambulaeva N.D., Zhamsaranova S.D. *Method for producing dry extract from red bilberry and cranberry berry refuses*. Patent RF, no. 2626565,

2016. (In Russian)

16. Majewska M, Skrzycki M, Podsiad M, Czezcot H. Evaluation of antioxidant potential of flavonoids: an *in vitro* study. *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*. 2011;68(4):611–615.

17. Gerasimov AV, Danilov A, Bazhenov BA, Zabalueva YuYu. Substantiation and choice of the meat granule recipe based on the byproduct paste. In: *Innovative and technological development of the food industry – trends, strategies, challenges: Proceedings of XXI International Scientific and Practical Conference*. 06 December 2018, Moscow. Moscow: Federal Scientific Center of Food Systems named after V.M. Gorbатов; 2018. p. 57–59. (In Russian)

18. Shazzo FR, Butina YeA, Kornena YeP. Ensuring a given physiological value of food products by encapsulating enriching micronutrients. *Novye tekhnologii* = New Technologies. 2009; 4:67–72. (In Russian)

19. Olennikov DN, Chekhirova GV. 6"-Galloylpicein and other phenolic compounds from *Arctostaphylosuva-ursi*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2013;49(1):1–7. <https://doi.org/10.1007/s10600-013-0491-6>

20. Yashin AY. Injection-flow system with an amperometric detector for the selective determination of antioxidants in food and beverages. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* = Russian Journal of General Chemistry. 2008;52(2):130–135. (In Russian)

21. Zambulaeva ND, Zhamsaranova SD. Investigation of the antioxidant and antimicrobial properties of juice processing by-products for use as ingredients for the enrichment of food products. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018;8(1):51–58. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-51-58>

22. Shabrov AV, Dadali VA, Makarov VG. *Biochemical principles of the food microcomponents action*. Moscow: Avvallon; 2003. 166 p. (In Russian)

23. Yashin YaI, Ryzhnev VYu, Yashin AY, Cheronousova N. *Natural antioxidants. Content in food and their impact on human health and aging*. Moscow: Translit; 2009. 212 p. (In Russian)

24. Bazhenova BA, Zabalueva YuYu, Gerasimov AV. Rational use of by-products of yaks. *Vse o myase* = All about meat. 2018;1:22–25. (In Russian) <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2018-1-22-25>

Критерии авторства

Баженова Б.А., Жамсаранова С.Д., Замбулаева М.Д., Герасимов А.В., Сынгеева Э.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Баженова Б.А., Жамсаранова С.Д., Замбулаева М.Д., Герасимов А.В., Сынгеева Э.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Баженова Баяна Анатольевна,
д.т.н., профессор,
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40в, стр. 1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: bayanab@mail.ru

Contribution

Bayana A. Bazhenova, Sesegma D. Zhamsaranova, Natalya D. Zambulaeva, Yuliya Y. Zabalueva, Aleksandr V. Gerasimov, Erzhen V. Syngееva carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Bayana A. Bazhenova, Sesegma D. Zhamsaranova, Natalya D. Zambulaeva, Yuliya Y. Zabalueva, Aleksandr V. Gerasimov, Erzhen V. Syngееva, have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Bayana A. Bazhenova,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
East Siberia State University
of Technology and Management,
40v Klyuchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Russian Federation,
✉ e-mail: bayanab@mail.ru

Жамсаранова Сэсэгма Дашиевна,
д.б.н., профессор,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40в, стр. 1,
Российская Федерация;
профессор,
Бурятский государственный университет,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация;
e-mail: zhamsarans@mail.ru

Замбулаева Наталья Даниловна,
инженер,
Институт общей и экспериментальной
биологии СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация;
e-mail: nzambulaeva@mail.ru

Забалуева Юлия Юрьевна,
к.т.н., доцент,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40в, стр. 1,
Российская Федерация,
e-mail: aprilpolina@mail.ru

Герасимов Александр Викторович,
аспирант,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40в, стр. 1,
Российская Федерация,
e-mail: dimova_natalia1959@mail.ru

Сынгеева Эржена Владимировна,
к.т.н., научный сотрудник,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40в, стр. 1,
Российская Федерация,
e-mail: syngееva@mail.ru

Sesegma D. Zhamsaranova,
Dr. Sci. (Biology), Professor,
East Siberia State University of Technology
and Management,
40v Klyuchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Russian Federation;
Professor,
Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude 670000,
Russian Federation,
e-mail: zhamsarans@mail.ru

Natalya D. Zambulaeva,
Engineer,
Institute of General and Experimental Biology
SB RAS,
6 Sakhyanova St., Ulan-Ude 670047,
Russian Federation,
e-mail: nzambulaeva@mail.ru

Yuliya Y. Zabalueva,
Cand. Sci. (Engineering),
Associate Professor,
East Siberia State University
of Technology and Management,
40v Klyuchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Russian Federation,
e-mail: aprilpolina@mail.ru

Aleksandr V. Gerasimov,
Postgraduate Student,
East Siberia State University
of Technology and Management
40v Klyuchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Russian Federation,
e-mail: dimova_natalia1959@mail.ru

Erzhena V. Syngееva,
Cand. Sci., Researcher,
East Siberia State University
of Technology and Management,
40v Klyuchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Russian Federation,
e-mail: syngееva@mail.ru

Оригинальная статья / Original article
УДК 15.012.6: 615.339: 579.017.8: 579.24
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-95-106>

Выделение штамма *Inonotus obliquus* и интенсификация роста культуры при твердофазном культивировании

© М.А. Сысоева, Л.Н. Уразлина, В.Р. Хабибрахманова, Т.В. Григорьева, Е.В. Сысоева

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

Резюме: В настоящее время повысился спрос на извлечения из гриба *Inonotus obliquus* (Pers.: Fr.) Pilat (чага), которые широко используют в медицине и косметике благодаря их высоким антиоксидантным свойствам. Поскольку природные ресурсы этого гриба ограничены, актуален поиск новых высокопродуктивных штаммов *Inonotus obliquus* и разработка способов его культивирования с накоплением им высоких концентраций основного действующего компонента – меланина. Целью настоящего исследования являлось выделение нового штамма *Inonotus obliquus* из природной чаги, введение его в культуру с регистрацией в международной базе данных, определение оптимальной среды культивирования для его лучшего роста и накопления меланинов с высокими антиоксидантными свойствами. Выделен новый штамм гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728. Для его роста подобрана агаризованная питательная среда. Показано, что *Inonotus obliquus* SUB2092728 имеет максимальную скорость роста 2,18 мм/сут. на глюкозо-картофельной среде с началом пигментации на 8-е сутки роста. Введение в среду лекарственного препарата полифепан, содержащего гидролизированный лигнин, позволило интенсифицировать рост гриба и увеличить скорость его роста до 3,60 мм/сут. Установлено, что полученные меланины отличаются от меланина природной чаги меньшей степенью ароматичности, более высокой степенью алифатичности и проявляют антиоксидантные свойства на 16 % выше по сравнению с природным меланином, что позволит использовать их для разработки биологически активных добавок с антиоксидантными свойствами.

Ключевые слова: *Inonotus obliquus*, твердофазное культивирование, питательные среды, лигнин, биомасса, меланин, антиоксидантные свойства

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной программы УМНИК «Хелснет НТИ», учрежденной Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Госконтракт № 13182ГУ/2018 от 31.05.2018 г. Тема НИОКР: «Разработка биотехнологии получения меланина».

Информация о статье: Дата поступления 13 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Сысоева М.А., Уразлина Л.Н., Хабибрахманова В.Р., Григорьева Т.В., Сысоева Е.В. Выделение штамма *Inonotus obliquus* и интенсификация роста культуры при твердофазном культивировании. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 95–106. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-95-106>

Isolation of the *Inonotus obliquus* chaga mushroom strain and intensification of a culture growth during solid-phase cultivation

Maria A. Sysoeva, Lyaysyan N. Urazlina, Venera R. Khabibrakhmanova,
Tatyana V. Grigoryeva, Elena V. Sysoeva

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

Abstract: The extracts from fungus *Inonotus obliquus* (Pers.:Fr.) Pilat (chaga), which have been widely used in medicine and cosmetics due to their high antioxidant properties, are in evergrowing demand currently. Since fungus natural resources are limited, the search for new highly productive *Inonotus obliquus* strains and the methods for its cultivation development with the high production ability of the main active component – melanin, are relevant. The aim of the present study was to isolate a new *Inonotus obliquus* strain from natural chaga, introduce it into a standard culture registered in an international database, as well as determine the optimal cultivation environment for the procurement of melanins with high antioxidant properties. A new strain of the fungus *Inonotus obliquus* SUB2092728 was isolated. For its growth, an agar nutrient medium was selected. It was shown that *Inonotus obliquus* SUB2092728 has a maximum growth rate of 2.18 mm/day in a glucose-potato medium with the onset of pigmentation on the 8th day of growth. The introduction of the hydrolysed lignin-containing drug Polyphedan into the environment made it possible to intensify the growth of the fungus and increase its growth rate up to 3.60 mm/day. It was established that the obtained melanins differ from the natural chaga melanin in terms of a lower degree of aromaticity and a higher degree of aliphaticity, as well as exhibiting antioxidant properties 16 % higher than natural melanin, making them suitable for use in the development of biologically active additives having antioxidant properties.

Keywords: *Inonotus obliquus*, solid-phase cultivation, growth media, lignin, biomass, melanin, antioxidant properties

Acknowledgements: The work was performed under the Russian Federation Ministry of Education and Science financial support within the federal program UMNiK «Helsnet NTI» produced by the «Fund for the Small Forms of Enterprises Promotion Development in the Scientific and Technical Sphere». The State contract N 13182GU/2018 dated 05.31.2018. R&D theme: «Development of biotechnology for obtaining melanin».

Information about the article: Received October 13, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Sysoeva MA, Urazlina LN, Khabibrakhmanova VR, Grigoryeva TV., Sysoeva EV. Isolation of the *Inonotus obliquus* chaga mushroom strain and intensification of a culture growth during solid-phase cultivation. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):95–106. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-95-106>

ВВЕДЕНИЕ

Березовый гриб *Inonotus obliquus* (Pers.: Fr.) Pilat – чага, и экстракты на его основе широко применяют в терапии и профилактике желудочно-кишечных, онкологических и ряда других заболеваний [1–5]. Среди метаболитов, которые чага накапливает в процессе естественного роста на березе, наибольшую фармацевтическую ценность представляет меланин. Известно, что он является активным действующим компонентом ряда лекарственных средств, в том числе бефунгина [5, 6]. Рост гриба в природных условиях и накопление им целевых продуктов происходит в течение длительного периода времени – более 4–5 лет [7]. В связи с этим актуальной задачей является поиск и выделение новых высокопродуктивных штаммов гриба *Inonotus obliquus* в культуру, а также подбор субстратов, которые позволят обеспечить более высокие показатели роста и наибольшее накопление меланина.

В настоящее время известно большое количество штаммов *Inonotus obliquus*, используемых для выделения из них меланина и других биологически активных веществ (БАВ) [8–18]. Выход меланина при культивировании различных штаммов на агаризованных средах в течение

30–35 дней составляет 5,9–13,8 % от биомассы гриба [19].

Цель работы: выделить из природной чаги, ввести в культуру, зарегистрировать в международной базе данных новый штамм *Inonotus obliquus* и выявить среды с различными источниками углеводов и лигнина для его лучшего роста и накопления им меланинов с высокими антиоксидантными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение культуры *Inonotus obliquus*. Плодовые тела чаги были собраны в республике Марий Эл, Россия. Выделение чистой культуры проводили тканевым методом [20]. Для устранения контаминации плодовые тела чаги перед посевом на питательную среду обрабатывали дезинфицирующим раствором – 0,5 % перманганата калия. Культивирование проводили на агаризованной среде при температуре 27±2 °С в течение 10 суток. Хранили культуру при температуре 4±2 °С, пересеивали каждые 3 месяца.

Идентификация домена ITS. Определение первичных нуклеотидных последовательностей ДНК проводили с помощью секвенирования по методу Сэнгера¹.

¹ Соловьева В.В., Мороз А.Р., Ризванов А.А., Сабиров Р.М. Молекулярно-генетический анализ беспозвоночных животных по нуклеотидной последовательности гена 18S рибосомной РНК: учеб. пособие. Казань: Изд-во Казанского федерального ун-та, 2011. 52 с.

Постановку сиквенсной реакции проводили с использованием ген-специфических праймеров ITS1 (5-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3) и ITS4 (5-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3), а также набора реактивов Big Dye Terminator v 3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems, США). Использовали 2–5 мкл очищенного ПЦР-продукта в количестве от 10 до 50 нг, в зависимости от длины ПЦР-продукта, добавляли 1 мкл 3,2 пико Моль праймера, 0,8 мкл Ready Reaction Mix, 1,6 мкл 5X Sequencing Buffer и воду до объема 10 мкл. Для подтверждения мутации прочтение осуществляли с обоих праймеров (прямого и обратного). Реакцию проводили с использованием амплификатора Veriti (Applied Biosystems, США) по следующему температурному протоколу: предварительная денатурация при 96 °C – 1 мин; 26 циклов при 96 °C по 10 с, 50 °C – 5 с, 60 °C – 4 мин. Секвенирование продуктов ПЦР осуществляли на автоматическом секвенаторе ABI PRISM 3730 (Applied Biosystems, США) на базе Междисциплинарного центра коллективного пользования Казанского федерального университета.

Подбор питательной среды для культивирования. Штамм *Inonotus obliquus* SUB2092728 выращивали в чашках Петри на глюкозо-картофельной агаризованной (ГКА) среде при температуре 27±2 °C в течение 5–7 дней. Затем из зоны роста культуры вырезали высечку диаметром 5–9 мм и помещали ее в центр чашки Петри со средой другого состава:

1) глюкозо-пептонная агаризованная (ГПА) среда. Состав, г/л: глюкоза – 30,0; пептон – 5,0; дрожжевой экстракт – 2,0; KH_2PO_4 – 1,0; MgSO_4 – 0,5; объем доведен до 1 л [21];

2) овсяный отвар агаризованный (ООВА). Зерна овса массой 30 г помещали в 970 мл водопроводной воды, кипятили в течение 1 ч, настаивали 12–15 ч, фильтровали. Фильтрат доводили до 1 л добавлением к нему 20 г агара [20];

3) ГКА среда. Картофель массой 200 г измельчали и варили 30 мин в 1 л воды, фильтровали. Фильтрат доводили до объема 1 л водой и добавляли к нему 20 г глюкозы и 20 г агара [20].

Культивирование штамма *Inonotus obliquus* SUB2092728 на всех средах проводили при температуре 27±2 °C в течение 30 суток.

Подготовка лигнинсодержащих добавок. Полифепан – лекарственный препарат, состоящий из гидролизованного лигнина древесины, растирали в ступке и вносили в среду в количестве 0,1 и 1,0 г/л. Кору дуба измельчали до размера частиц меньше 0,85 мм (20 mesh), добавляли воду в соотношении 1:10, кипятили в течение 15 мин и фильтровали. Полученный отвар коры дуба вносили в среду в количестве 1 мл. Древесину березы измельчали до размера частиц меньше 0,85 мм (20 mesh) и вносили в среду в количестве 10 г/л. Все добавки вводили в среду перед ее стерилизацией.

Определение ростового коэффициента. Через каждые двое суток культивирования определяли высоту, плотность и диаметр колонии [20]. Плотность колонии оценивалась по трехбалльной системе: 1 – редкая, мицелий редкий, плохо различимый невооруженным глазом; 2 – средняя, субстрат различим; 3 – плотная, субстрат не виден. Ростовый коэффициент (PK) рассчитывали по формуле:

$$PK = (D \cdot h \cdot g) / t,$$

где D – диаметр колонии, мм; h – высота колонии, мм; g – плотность колонии, баллы; t – возраст колонии, сут.

Определение выхода биомассы. Мицелий снимали с агаризованной среды с помощью скальпеля и пинцета. Для отделения остатков агаризованной среды от биомассы к снятому мицелию добавляли дистиллированную воду в соотношении 1:10 и кипятили в течение 1–2 мин. Биомассу отфильтровывали через двойной тканевый шелковый фильтр на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса и высушивали при комнатной температуре. Выход биомассы определяли гравиметрически [19].

Определение содержания меланина. Экстракцию меланина из биомассы осуществляли в течение 2 ч на кипящей водяной бане 2%-м раствором NaOH с коэффициентом разбавления 1:100 [21]. Полученный экстракт охлаждали и подкисляли 25%-м раствором HCl до pH = 2,0. Выпавший осадок отделяли центрифугированием при 6000 g в течение 15 мин и растворяли в 2%-м растворе NaOH. Измерение проводили на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS при длине волны 490 нм. Содержание меланина определяли по калибровочной кривой, в качестве стандарта использовали меланин, выделенный из природной чаги, в диапазоне концентраций 0,02–0,2 мг/мл.

Содержание фенольных соединений определяли спектрофотометрическим методом Фолина – Чокальтеу. Оптическую плотность растворов определяли при длине волны 735 нм [22]. Для построения калибровочной кривой использовали галловую кислоту в диапазоне концентраций 25–200 мкг/мл.

Определение антиоксидантной активности. Определение суммарного содержания антиоксидантов в исследуемых образцах проводили амперометрическим методом на приборе Цвет Яуза 01-AAA (НПО «Химавтоматика», Россия) по методике, представленной в работе [23]. Калибровочную кривую строили по кверцетину в диапазоне концентраций 0,2–4,0 мг/л.

Элементный состав меланинов определяли на автоматическом CHNS-анализаторе PE 2400 Series II. Содержание кислорода рассчитывали по разнице C, H и N. Для анализа готовили образцы с влажностью не более 8 %.

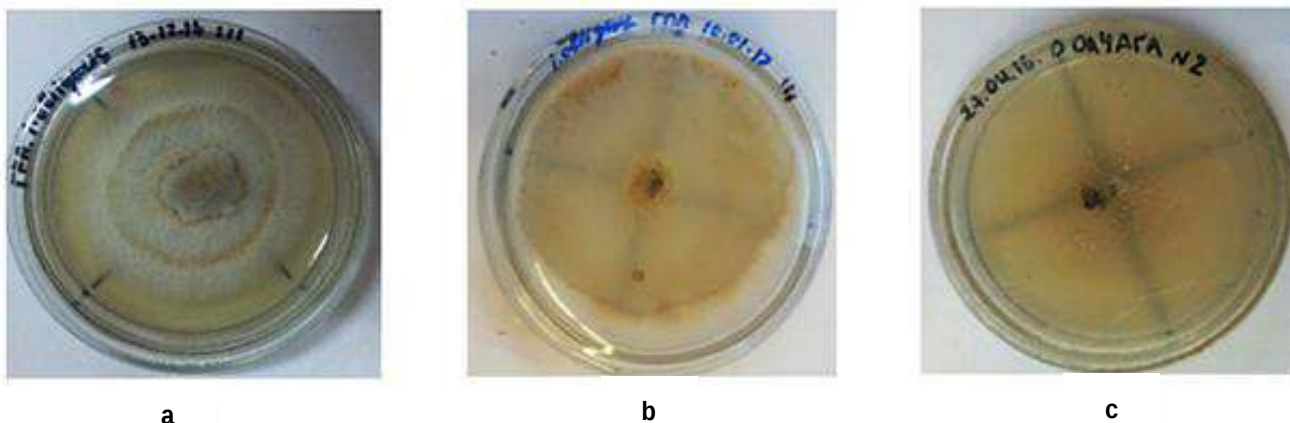


Рис. 4. Начало пигментирования колонии штамма гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728 на агаризованных средах: а – ГКА; б – ГПА; с – ООА

Fig. 4. Colony pigmentation beginning of *Inonotus obliquus* SUB2092728 strain on agar culture media: a – Glucose-potato; b – Glucose-peptone; c – Oat Decoction

Выбор среды культивирования для *Inonotus obliquus* SUB2092728. Место и условия произрастания гриба *Inonotus obliquus* оказывают существенное влияние на метаболизм выделяемого гриба. При этом для каждого штамма необходимо подбирать индивидуальные условия и стимулирующие компоненты для его лучшего роста и накопления целевых продуктов. Согласно литературным данным, для культуры *Inonotus obliquus* в качестве базовой питательной среды используют различные агаризованные среды: глюкозо-пептонную среду, картофельно-глюкозный агар, солодово-пептонный агар, а также среды с овсяным экстрактом или мукой, соломой и т.д. В качестве источников углерода обычно используют глюкозу, азота – пептон или природные экстракты (кукурузный, дрожжевой, овсяный и др.), а также неорганические соединения ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaNO_3 , KNO_3) [8–19, 21]. В данной работе для выбора базовой среды для культивирования *Inonotus obliquus* SUB2092728 исследовались три агаризованные питательные среды: ГКА, ГПА, ООА. Показано, что на 2-е сутки выращивания штамма на всех питательных средах наблюдается рост мицелия, при этом колонии были белого цвета. Гриб *Inonotus obliquus* образовывал на средах ГКА и ГПА плотные пушистые войлочные колонии, а на ООА они были рыхлыми и ватообразными. Их окрашивание в светло-желтый цвет начиналось на среде ГКА на 8-й день, на среде ГПА – на 11-й день, а на среде ООА – лишь на 20-й день культивирования. В ходе дальнейшего роста колонии приобретали коричневую окраску (рис. 4).

Характер роста культуры на средах ГКА, ГПА и ООА представлен на рис. 5.

Как видно из графиков, представленных на

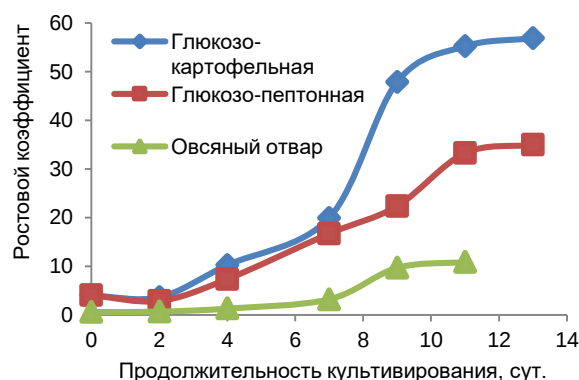


Рис. 5. Ростовой коэффициент *Inonotus obliquus* SUB2092728 на агаризованных средах

Fig. 5. Growth coefficients of *Inonotus obliquus* SUB2092728 on agar culture media

рис. 5, использование среды ГКА позволяет сократить лаг-фазу на 2-е сутки по сравнению с использованием других сред. Ростовой показатель культуры *Inonotus obliquus* SUB2092728 на среде ГКА в 3 раза выше по сравнению с показателями на ГПА и в 15 раз больше по сравнению с ООА.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что применение среды ГКА позволяет увеличить скорость роста *Inonotus obliquus* SUB2092728 в 1,5–3 раза по сравнению с использованием других сред. Культура, выращенная на среде ГКА, имеет высокий выход биомассы и меланина, что соответственно в 1,5 и 2 раза больше по сравнению с использованием среды ГПА. Штамм *Inonotus obliquus* SUB2092728, выращенный на среде ООА, имел редкий мицелий, поэтому полученного количества продукта было недостаточно для определения выхода биомассы и накопленного ею меланина.

Таблица 1
Выход биомассы и накопление меланина
у гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728,
выращенного на агаризованных
питательных средах,
на 30-е сутки культивирования

Table 1
Biomass yield and melanin accumulation
by *Inonotus obliquus* SUB2092728 fungus,
grown on agarized culture media
at the 30th day of cultivation

Среда	Скорость роста, мм/сут.	Выход биомассы, мг/см ²	Содержание меланина,	
			мг/см ²	%*
ГКА	2,13	2,38±0,22	0,15±0,003	6,67±0,09
ГПА	1,50	1,59±0,09	0,06±0,002	4,59±0,12
ОАА	0,64	—	—	—

Примечание. * – от абсолютно сухой биомассы.

Для объяснения лучшего роста штамма *Inonotus obliquus* SUB2092728 на среде ГКА проанализирован углеводный состав использованных в работе сред (табл. 2).

По содержанию моносахаридов наилучшие показатели, способные удовлетворить рост гриба, имеют среды ГПА и ГКА, дополнительным источником питания в последней среде может служить сахароза.

Таблица 2
Содержание углеводов в питательных средах²

Table 2
Carbohydrate content in culture media²

Источник углерода	Содержание, г/л		
	Среда		
	ГКА	ГПА	ОАА
Моносахариды:			
глюкоза	2,14	3	0,02
фруктоза	0,02	—	—
арабиноза	—	—	0,01
галактоза	—	—	0,01
ксилоза	—	—	0,02
Олигосахариды:			
сахароза	0,12	—	0,27
раффиноза	—	—	0,02
Полисахариды:			
крахмал	3,0	—	11,0

Наряду с простыми углеводами большинство штаммов *Inonotus obliquus* могут использовать в качестве источника углерода крахмал [5, 16, 19]. Кроме того, в крахмале в следовых количествах могут содержаться стимулирующие

рост гриба вещества. Однако увеличение содержания крахмала в среде с уменьшением количества глюкозы, как, например, в среде ОАА, не приводит к улучшению показателей роста и выхода биомассы. По-видимому, предпочтительным источником энергии для *Inonotus obliquus* SUB2092728 является глюкоза, которая содержится в достаточном количестве в среде ГКА. Так, один из новых штаммов *Inonotus obliquus*, полученный китайскими учеными [10], по генетическим характеристикам наиболее близкий к штамму F1501, а, следовательно, и к SUB2092728, показывает значительное увеличение биомассы при добавлении в питательную среду раствора глюкозы на 5–8-е сутки культивирования.

Исследование влияния источников лигнина в питательной среде на рост гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728 и накопление им меланина. Для увеличения выхода биомассы и БАВ при культивировании *Inonotus obliquus* исследовалось добавление к базовой питательной среде самых разных компонентов: аминокислот, витаминов [8], органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, хлороформ, толуол), жирных кислот (линолевая, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая), поверхностно-активных веществ (Твин 20, Твин 80, CHAPS, Тритонкс-100, ПЭГ 4000) [11], гидролизованной лигнинцеллюлозы [12], экстрактов бересты и древесины березы [13]. В работе [14] показано, что для биоконверсии *Inonotus obliquus* может использовать лигнин-целлюлозное сырье (пшеничные отруби, пшеничную и рисовую солому, скорлупу арахиса, жмых сахарного тростника, кожуру маниоки, ветви березы и бука).

Выращивание культуры рода *inonotus* может довольно успешно осуществляться и непосредственно на березовых блоках [24]. При добавлении в питательную среду гидролизованной лигнинцеллюлозы при культивировании штамма *Inonotus obliquus* CBS314.39 наблюдается существенное увеличение содержания белка, углеводов, а также повышение антиоксидантной активности экзополисахаридной фракции [12].

В данной работе с целью увеличения выхода биомассы и меланина при культивировании *Inonotus obliquus* SUB2092728 к питательной среде добавляли опилки березы, отвар коры дуба и полифепан. Опилки березы выбраны как лигнинсодержащий субстрат, используемый грибом в природных условиях [6, 7].

Полифепан представляет собой гидролизованный лигнин древесины и может облегчить его усвоение грибом.

² Скурихин И.М. Химический состав российских пищевых продуктов: справочник. М.: ДеЛи принт, 2002. 236 с.

Отвар коры дуба содержит дубильные, фенольные и другие биологически активные вещества, которые гриб может использовать в своем метаболизме, и, возможно, они могут оказать стимулирующее воздействие на рост биомассы и синтез меланина.

Рассчитано содержание фенольных соединений и лигнина в мг на 1 см² поверхности среды на основе ГКА (табл. 3).

Таблица 3
Содержание лигнина и фенольных соединений в питательной среде на основе ГКА

Table 3
Lignin and phenolic compounds content of Glucose-potato based nutrient media

Источник лигнина и фенольных соединений	Содержание лигнина, мг/см ²	Содержание фенольных соединений, мг/мл
Опилки березы 10 %	0,62*	0,143±0,02
Отвар коры дуба 1 мл	—	1,419±0,18
Полифепан 0,01 %	0,31**	0,0004±0,00001
Полифепан 0,10 %	3,13**	0,0049±0,0001

Примечание. * – литературные данные [25];
 ** – содержание в лекарственной форме «Полифепан».

Как видно из представленных в табл. 3 данных, содержание лигнина в средах отличается на порядок. При этом наблюдаются более высокие концентрации фенольных соединений в среде с отваром коры дуба и низкие – в среде с гидролизированным лигнином.

Проведено исследование влияния лигнин-содержащих добавок в среду на рост гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728 при твердофазном

культивировании на среде ГКА (рис. 6).

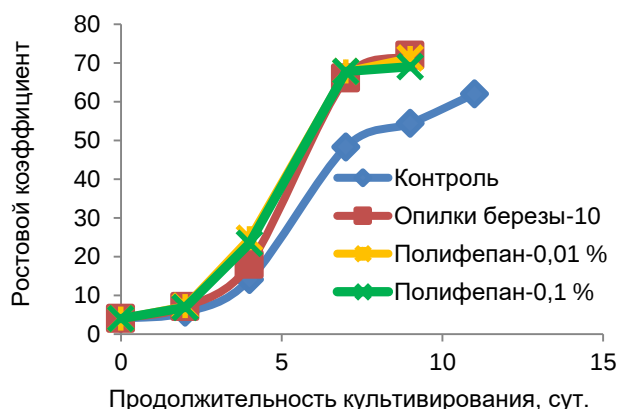


Рис. 6. Ростовой коэффициент *Inonotus obliquus* SUB2092728 в процессе культивирования на средах с различными источниками лигнина

Fig. 6. Growth coefficients changes of *Inonotus obliquus* SUB2092728 during cultivation on media with different lignin sources

При использовании всех добавок к ГКА на 8-е сутки наблюдается пигментация мицелия. При добавлении к среде опилок березы и полифепана в разных концентрациях наблюдается лучший рост штамма *Inonotus obliquus* SUB2092728 по сравнению с его культивированием на других средах (табл. 4, см. рис. 6). В отличие от контроля у колоний, выращенных на средах с полифепаном и опилками, переход в стационарную фазу наблюдается уже на 7-е сутки. Установлено, что рост гриба *Inonotus obliquus* SUB2092728 стимулирует наличие в среде от 0,31 до 3,13 мг/см² лигнина.

Результаты выращивания штамма гриба на среде ГКА с добавлением отвара коры дуба оказались неэффективными, возможно, из-за высокого содержания в нем фенольных веществ и практически отсутствия лигнина (см. табл. 3). Это также подтверждается данными по накоплению грибом биомассы и меланина (табл. 4).

Таблица 4
Выход биомассы и накопление меланина на тридцатые сутки культивирования *Inonotus obliquus* SUB2092728 на питательных средах с внесением различных источников лигнина

Table 4
Biomass yield and melanin accumulation on the 30th day of *Inonotus obliquus* SUB2092728 cultivation on nutrient media with a various lignin sources addition

Среда	Средняя скорость роста, мм/сут	Выход биомассы, г/см ²	Содержание меланина,	
			мг/см ²	%*
Контроль	2,13	2,38±0,22	0,15±0,0032	6,67±0,09
Опилки березы 10%	3,17	5,87±0,32	0,58±0,0040	14,53±0,16
Полифепан 1,0%	3,50	5,71±0,15	0,55±0,0033	15,78±0,34
Полифепан 0,1%	3,60	5,08±0,24	0,53±0,0035	13,70±0,28

Примечание. * – от абсолютно сухой биомассы.

Согласно полученным данным, использование гидролизованного лигнина (полифепана) в составе среды культивирования позволяет увеличить скорость роста *Inonotus obliquus* SUB2092728 в 1,5 раза по сравнению с контролем.

Независимо от источника лигнина, внесенного в питательную среду, выход биомассы, а также содержание в ней меланина выше в 2 раза по сравнению с контролем.

Из литературных данных известно, что штамм *Inonotus obliquus* В-26 на среде ГПА образует меланин в количестве 13,8 % от абсолютно сухой биомассы [19], в то время как *Inonotus obliquus* SUB2092728 накапливает меланин до 15,8 % на среде ГКА с добавлением полифепана в концентрации 1,0 %.

Для оценки качества полученного меланина проведено сравнение физико-химических харак-

теристик меланинов, выделенных из биомассы штамма *Inonotus obliquus* SUB2092728, с природным меланином чаги.

Анализ элементного состава исследуемых образцов (табл. 5) показал, что в меланинах, выделенных из культивируемой чаги, содержание углерода в 1,5 раза ниже, чем в меланинах, выделенных из природной чаги. Количество азота в меланинах, выделенных из культивируемой чаги, выше по сравнению с меланином из природной чаги в 2 раза. Кроме того, они имеют в 3 раза более высокое отношение О/С по сравнению с меланином природной чаги. Это свидетельствует о меньшей степени их ароматичности – в 2 раза ниже. Значения мольных соотношений С/Н и Н/С указывают на более высокую степень алифатичности меланинов из культивируемых штаммов в сравнении с выделенными из природной чаги.

Таблица 5

Элементный состав и антиоксидантная активность меланинов чаги

Table 5

Chaga melanins antioxidant activity and elemental composition

Меланин	С, %	Н, %	Н, %	О, %	О/С	Н/С	С/Н	Антиоксидантная активность меланина, мг/г *
Из природной чаги	53,6±1,0	4,2±0,2	0,29±0,05	41,8±0,2	0,59	0,07	12,76	88,79±0,79
В-26 **	38,2±0,1	5,5±0,2	5,8±0,1	50,4±0,2	1,32	0,15	6,89	–
Контроль	38,6±0,3	6,3±0,2	1,4±0,1	53,5±0,4	1,38	0,16	6,08	42,37±0,60
Опилки березы 10%	36,7±0,5	6,3±0,0	2,2±0,1	54,6±0,7	1,48	0,17	5,80	64,93±0,097
Полифепан 0,1%	33,9±0,1	6,1±0,2	1,9±0,1	57,7±0,0	1,70	0,17	5,48	88,64±2,88
Полифепан 1,0%	34,3±0,8	6,1±0,3	1,2±0,1	58,3±1,2	1,70	0,17	5,43	102,96±0,70

Примечание. * – в пересчете на кверцетин; ** – литературные данные [26].

Несмотря на существенные отличия элементного состава меланинов, полученных при добавлении в среды полифепана и выделенных из природной чаги, они имеют близкие значения антиоксидантной активности, в 2 раза превышающие контроль (см. табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выделен, идентифицирован и введен в культуру еще один высокопродуктивный по биомассе и меланину штамм гриба *Inonotus obliquus*. Показано, что *Inonotus obliquus* SUB2092728 имеет максимальную скорость роста – 2,18 мм/сут., на среде ГКА с началом пигментации на 8-е сутки

роста. Подбор источника лигнина позволил интенсифицировать рост гриба и увеличить скорость его роста до 3,60 мм/сут. Установлено, что меланины, выделенные из культивируемого штамма на 30-й день культивирования, близки между собой и отличаются от меланина природной чаги. Для них показана в 2 раза более низкая степень ароматичности и в 2 раза более высокая степень алифатичности по сравнению с меланином природной чаги. Установлено, что меланин, полученный при добавлении в среду полифепана в концентрации 1,0 г/л, имеет более высокую антиоксидантную активность – на 16 % большую, чем у природного меланина, и в 2 раза превышающую контроль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zheng W., Miao K., Liu Y., Zhao Y., Zhang M., Pan S., et al. Chemical diversity of biologically active metabolites in the sclerotia of *Inonotus ob-*

liquus and submerged culture strategies for upregulating their production // Applied Microbiology and Biotechnology. 2010. Vol. 87. Issue 4.

P. 1237–1254. [https://doi.org/10.1007/s00253-010-2682-](https://doi.org/10.1007/s00253-010-2682-2)

2. Szychowska K.A., Rybczyńska-Tkaczyk K., Tobiasza J., Yelnytska-Stawasza V., Pomianek T., Gmińska J. Biological and anticancer properties of *Inonotus obliquus* extracts // *Process Biochemistry*. 2018. Vol. 73. P. 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.07.015>

3. Seo H-K., Lee S-C. Antioxidant activity of subcritical water extracts from chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) // *Separation Science and Technology*. 2010. Vol. 45. Issue 2. P. 198–203. <https://doi.org/10.1080/01496390903423899>

4. Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Wagner H., Verpoorte R., Heinrich M. Medicinal plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications // *Journal of Ethnopharmacology*. 2014. Vol. 154. Issue 3. P. 481–536. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.04.007>

5. Ильина Г.В., Ильин Д.Ю. Ксилотрофные базидомицеты в чистой культуре: монография. Пенза: РИО ПГСХА, 2013. 222 с.

6. Сысоева М.А. Высокодисперсные коллоидные системы и меланин чаги: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. 226 с.

7. Огарков Б.Н., Огаркова Г.Р., Самусенок Л.В. Лекарственные грибы из экосистем Южного Байкала. Иркутск: ООО Изд-во «Время странствий», 2012. 104 с.

8. Cho N.-S., Shin Y.-S. Optimization of *in vitro* cultivation of *Inonotus obliquus* // *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. 2005. Vol. 33. Issue 5. P. 92–98.

9. Jalc D., Siroka P., Ceresnáková Zb. Effect of six species of white-rot basidiomycetes on the chemical composition and rumen degradability of wheat straw // *The Journal of General and Applied Microbiology*. 1997. Vol. 43. Issue 3. P. 133–137.

10. Wei Z.-H., Chen N., Li Y.-J., Fan Q.-L., Yu T.-F., Wang K.-X., et al. Glucose fed-batch integrated dissolved oxygen control strategy enhanced polysaccharide, total triterpenoids and inotodiol production in fermentation of a newly isolated *Inonotus obliquus* strain // *Process Biochemistry*. 2018. Vol. 66. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.01.006>

11. Xu X., Quan L., Shen M. Effect of chemicals on production, composition and antioxidant activity of polysaccharides of *Inonotus obliquus* // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015. Vol. 19. Issue 77. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.013>

12. Xiang Y., Xu X., Li J. Chemical properties and antioxidant activity of exopolysaccharides fractions from mycelial culture of *Inonotus obliquus* in a ground corn stover medium // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 134. Issue 4. P. 1899–1905. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.121>

13. Wang L.-X., Lu Z.-M., Geng Y., Zhang X.-M., Xu G.-H., Shi J.-S., et al. Stimulated production of steroids in *Inonotus obliquus* by host factors from birch // *Journal of Bioscience and Bioengi-*

neering. 2014. Vol. 118. Issue 6. P. 728–731. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2014.05.022>

14. Xu X., Lin M., Zang Q., Shi S. Solid state bioconversion of lignocellulosic residues by *Inonotus obliquus* for production of cellulolytic enzymes and saccharification // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 247. P. 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.192>

15. Гашникова Н.М., Балахнин С.М., Теплякова Т.В., Ананько Г.Г., Косогова Т.А., Сухих А.С. Антиретровирусная активность меланинов из природной и культивируемой чаги (*Inonotus obliquus*) // *Успехи медицинской микологии*. 2014. Т. 12. С. 299–301.

16. Пат. № 10670, Республика Беларусь. МПК С 12N 1/14, С 12P 19/00. Штамм гриба *Inonotus obliquus* БИМ F-350 Д – продуцент меланина, обладающий антимутагенными свойствами / В.Г. Бабицкая, В.В. Щерба, Н.В. Иконникова, Т.А. Пучкова, Т.В. Филимонова; патентообладатель Государственное научное учреждение «Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси»; N а 20060292; заявл. 03.04.2006; опубл. 30.06.2008.

17. Ананько Г.Г., Теплякова Т.В., Бардашева А.В., Ильичева Т.Н. Меланины из глубинной культуры *Inonotus obliquus* и их противовирусная активность в отношении вируса простого герпеса 2 типа // *Успехи медицинской микологии*. 2015. Т. 14. С. 384–388.

18. Огарков Б.Н., Огаркова Г.Р., Самусенок Л.В. Технологические культуры лекарственных грибов и их биологическая активность // *Успехи медицинской микологии*. 2015. Т. 14. С. 446–454.

19. Иконникова Н.В., Щерба В.В. Накопление меланиновых пигментов у штаммов *Phellinus robustus* и *Inonotus obliquus* при поверхностном культивировании // *Известия Национальной академии наук Беларуси*. 2009. N 2. С. 43–47.

20. Бухало А.С., Дудка И.А. Высшие съедобные базидомицеты в чистой культуре. Киев: Наукова думка, 1988. 144 с.

21. Poyedinok N., Mykhaylova O., Tugay T., Tugay A., Negriyko A., Dudka I. Effect of light wavelengths and coherence on growth, enzymes activity and melanin accumulation of liquid-cultured *Inonotus obliquus* (Ach.:Pers.) Pilat. // *Applied biochemistry and biotechnology*. 2015. Vol. 176. Issue 2. P. 333–343. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1577-3>

22. Денисенко Т.А., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу с фенольными соединениями // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19. N 4. С. 373–380. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.012>

23. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на

здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009. 212 с.

24. Горноста́й Т.Г., Оленников Д.Н., Пензина Т.А. Полякова М.С., Боровский Г.Б. Перспектива использования мицелия грибов рода *Inonotus* в качестве источника биоантиоксидантов // Биоантиоксидант: тезисы докладов IX Международной конференции (Москва, 29 сентября – 02 октября 2015 г.). М.: Изд-во РУДН, 2015. С. 42.

25. Babitskaya V.G., Scherba V.V., Ikonnikova N.V., Bisko N.A., Mitropolskaya N.Yu. Mela-

nin complex from medicinal mushroom *Inonotus obliquus* (Pers.: Fr.) Pilat (Chaga) (*Aphyllorhizomycetideae*) // International Journal of Medicinal Mushrooms. 2002. Vol. 4. Issue 2. P. 139–145. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushr.v4.i2.70>

26. Сушинская Н.В., Курченко В.П. Меланины трутовых грибов // Труды Белорусского государственного университета. Серия: физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. 2006. Т. 1. N 1. С. 144–155.

REFERENCES

1. Zheng W, Miao K, Liu Y, Zhao Y, Zhang M, Pan S, et al. Chemical diversity of biologically active metabolites in the sclerotia of *Inonotus obliquus* and submerged culture strategies for upregulating their production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010;87(4):1237–1254. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2682-4>
2. Szychowska KA, Rybczyńska-Tkaczyk K, Tobiasza J, Yelnytska-Stawasza V, Pomianek T, Gmińska J. Biological and anticancer properties of *Inonotus obliquus* extracts. *Process Biochemistry*. 2018;73:180–187. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.07.015>
3. Seo H-K, Lee S-C. Antioxidant activity of subcritical water extracts from chaga mushroom (*Inonotus obliquus*). *Separation Science and Technology*. 2010;45(2):198–203. <https://doi.org/10.1080/01496390903423899>
4. Shikov AN, Pozharitskaya ON, Makarov VG, Wagner H, Verpoorte R, Heinrich M. Medicinal plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications. *Journal of Ethnopharmacology*. 2014;154(3):481–536. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.04.007>
5. Ilyina GV, Ilyin DYU. *Xylotrophic basidiomycetes in a pure culture*. Penza: Penza State Agricultural Academy; 2013. 222 p. (In Russian)
6. Sysoeva MA. *Highly dispersive colloidal systems and chaga melanin*. Kazan: Kazan National Research Technical University; 2013. 226 p. (In Russian)
7. Ogarkov BN, Ogarkova GR, Samusenok LV. *Medicinal mushrooms from Southern Baikal ecosystems*. Irkutsk: Vremya stranstvii; 2012. 104 p. (In Russian)
8. Cho N-S, Shin Y-S. Optimization of *in vitro* cultivation of *Inonotus obliquus*. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. 2005;33(5):92–98.
9. Jalc D, Siroka P, Ceresnáková Zb. Effect of six species of white-rot basidiomycetes on the chemical composition and rumen degradability of wheat straw. *The Journal of General and Applied Microbiology*. 1997;43(3):133–137.
10. Wei Z-H, Chen N, Li Y-J, Fan Q-L, Yu T-F, Wang K-X, et al. Glucose fed-batch integrated dissolved oxygen control strategy enhanced polysaccharide, total triterpenoids and inotodiol production in fermentation of a newly isolated *Inonotus obliquus* strain. *Process Biochemistry*. 2018;66:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.01.006>
11. Xu X, Quan L, Shen M. Effect of chemicals on production, composition and antioxidant activity of polysaccharides of *Inonotus obliquus*. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015;19(77):143–150. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.013>
12. Xiang Y, Xu X, Li J. Chemical properties and antioxidant activity of exopolysaccharides fractions from mycelial culture of *Inonotus obliquus* in a ground corn stover medium. *Food Chemistry*. 2012;134(4):1899–1905. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.121>
13. Wang L-X, Lu Z-M, Geng Y, Zhang X-M, Xu G-H, Shi J-S, et al. Stimulated production of steroids in *Inonotus obliquus* by host factors from birch. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2014;118(6):728–731. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2014.05.022>
14. Xu X, Lin M, Zang Q, Shi S. Solid state bioconversion of lignocellulosic residues by *Inonotus obliquus* for production of cellulolytic enzymes and saccharification. *Bioresource Technology*. 2018;247:88–95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.192>
15. Gashnikova NM, Balakhnin SM, Teplyakova TV, Ananko GG, Kosogova TA, Sukhikh AS. Antiretroviral activity of melanins from natural and cultivated chaga (*Inonotus obliquus*). *Uspekhi meditsinskoi mikologii* = Advances in Medical Mycology. 2014;12:299–301. (In Russian)
16. Babitskaya VG, Shcherba VV, Ikonnikova NV, Puchkova TA, Filimonova TV. BIM F-350 D strain of fungus *Inonotus obliquus* – a producer of melanin with antimutagenic properties. Patent of the Belarus Republic, no. 10670, 2008. (In Russian)
17. Ananko GG, Teplyakova TV, Bardasheva AV, Ilicheva TN. Melanins of *inonotus obliquus* from submerged culture and their antiviral activity against type 2 herpes simplex virus. *Uspekhi meditsinskoi mikologii* = Advances in Medical Mycology. 2015;14:384–388. (In Russian)
18. Ogarkov BN, Ogarkova GR, Samusenok LV. Technological cultures of medicinal mushrooms and their biological activity. *Uspekhi meditsinskoy mikologii* = Advances in Medical Mycology. 2015;14:446–454. (In Russian)

19. Ikonnikova NV, Shcherba VV. Accumulation of melanin pigments in strains of *Phellinus robustus* and *Inonotus obliquus* during surface cultivation. *Izvestiya natsionalnoi akademii nauk Belarusi* = Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. 2009;2:43–47. (In Russian)

20. Bukhalo AS, Dudka IA. *Higher edible basidiomycetes in a pure culture*. Kiev: Naukova Dumka, 1988; 144 p. (in Russian)

21. Poyedinok N, Mykhaylova O, Tugay T, Tugay A, Negriyko A, Dudka I. Effect of light wavelengths and coherence on growth, enzymes activity and melanin accumulation of liquid-cultured *Inonotus obliquus* (Ach.:Pers.) Pilat. *Applied biochemistry and biotechnology*. 2015;176(2): 333–343. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1577-3>

22. Denisenko TA, Vishnikin AB, Tsiganok LP. Spectrophotometric determination of sum of phenolic compounds in plants using aluminum chloride, 18-molybdodiphosphate and Folin-Ciocalteu reagents. *Analitika i kontrol* = Analytics and Control. 2015;19(4):373–380. (In Russian) <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.012>

23. Yashin Yal, Ryzhnev VYu, Yashin AY, Chernousova NI. *Natural antioxidants. Content in foods and their impact on human health and aging*. Moscow: TransLit; 2009. 212 p. (In Russian)

24. Gornostay TG, Olenikov DN, Penzina TA, Polyakova MS, Borovskiy GB. The prospect of using of *inonotus* genus as a source of bioantioxidants. In: *Bioantioxidant: Proceedings of the IX International Conference*. 29 September – 02 October, Moscow. Moscow: RUDN University; 2015, p. 42. (In Russian)

25. Babitskaya VG, Scherba VV, Ikonnikova NV, Bisko NA, Mitropolskaya NYu. Melanin complex from medicinal mushroom *Inonotus obliquus* (Pers.: Fr.) Pilat (Chaga) (*Aphyllophoromycetideae*). *International Journal of Medicinal Mushrooms*. 2002;4(2):139–145. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushr.v4.i2.70>

26. Sushinskaya NV, Kurchenko VP. Melanins of tinder fungi. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta* = Scientific works of the Belarusian State University 2006;1(1):144–155. (In Russian)

Критерии авторства

Сысоева М.А., Уразлина Л.Н., Хабибрахманова В.Р., Григорьева Т.В., Сысоева Е.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Сысоева М.А., Уразлина Л.Н., Хабибрахманова В.Р., Григорьева Т.В., Сысоева Е.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Сысоева Мария Александровна,
д.х.н., доцент, заведующая кафедрой
пищевой биотехнологии,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
✉ e-mail: oxygen1130@mail.ru

Уразлина Ляйсан Наилевна,
аспирант,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
e-mail: industrious.64@mail.ru

Contribution

Maria A. Sysoeva, Lyaysyan N. Urazlina, Venera R. Khabibrakhmanova, Tatyana V. Grigoryeva, Elena V. Sysoeva have carried out the experimental work, analyzed the experimental results and prepared the text of the manuscript. Maria A. Sysoeva, Lyaysyan N. Urazlina, Venera R. Khabibrakhmanova, Tatyana V. Grigoryeva, Elena V. Sysoeva have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Maria A. Sysoeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Food Biotechnology Department,
Kazan National Research Technological
University,
68 Karl Marx St., Kazan 420015,
Russian Federation,
✉ e-mail: oxygen1130@mail.ru

Lyaysyan N. Urazlina
Postgraduate Student,
Kazan National Research Technological
University,
68 Karl Marx St., Kazan 420015,
Russian Federation,
e-mail: industrious.64@mail.ru

Хабибрахманова Венера Равилевна,
к.х.н., доцент,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
e-mail: venerakhabirakhmanova@gmail.com

Григорьева Татьяна Владимировна,
к.б.н, старший научный сотрудник,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
e-mail: 1Tatyana.Grigoreva@kpfu.ru

Сысоева Елена Владиславовна,
к.х.н., доцент,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
Российская Федерация,
e-mail: inonotus@yandex.ru

Venera R. Khabibrakhmanova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Kazan National Research Technological
University,
68 Karl Marx St., Kazan 420015,
Russian Federation,
e-mail: venerakhabirakhmanova@gmail.com

Tatyana V. Grigoryeva,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Kazan National Research Technological
University,
18 Kremlevskaya St., Kazan 420008,
Russian Federation,
e-mail: tatabio@inbox.ru

Elena V. Sysoeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Kazan National Research Technological
University,
68 Karl Marx St., Kazan 420015,
Russian Federation,
e-mail: inonotus@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК. 543:546.817.

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-107-113>

Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты мета-фенилендиамина

© Э.Г. Алиев*, Ф.Н. Бахманова**, С.З. Гамидов**, Ф.М. Чырагов**

* ОАО «Азерсу», г. Баку, Азербайджан

** Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Резюме: Синтезирован сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты м-фенилендиамина. Идентификацию полученного сорбента, высушенного при 50–60 °С, проводили методом инфракрасной спектроскопии. Был исследован процесс сорбции свинца синтезированным сорбентом. С этой целью было определено влияние pH среды, времени, ионной силы, концентрации металла на сорбцию. Эксперимент показал, что максимальная сорбция происходит при pH = 6. Полная сорбция свинца(II) происходит после 3 ч контакта металла с сорбентом. Результаты анализа влияния ионной силы на сорбцию показали, что увеличение ионной силы до 0,6 моль/л на сорбцию влияет незаметно, последующее же увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Построена изотерма сорбции свинца синтезированным сорбентом и исследованы оптимальные условия концентрирования. Результаты анализа показали, что с увеличением концентрации ионов свинца(II) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л оно становится максимальным (pH = 6, $CPb^{+2} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{об.} = 20$ мл, $m_{сорб.} = 0,05$ г, $CE = 405$ мг/г). Степень извлечения ионов свинца(II) при оптимальных условиях превышает 95 %. Исследование сорбции проводилось в статических и динамических условиях. Изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковой концентрацией на десорбцию свинца(II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция свинца(II) происходит в серной кислоте. Таким образом, предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая предварительное концентрирование свинца(II) синтезированным сорбентом, позволяет количественно выделять свинец(II) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

Ключевые слова: сорбент, сорбция, свинец, концентрирование, десорбция

Информация о статье: Дата поступления 7 ноября 2019.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты мета-фенилендиамина. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 9. N 4. С. 107–113. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-107-113>

Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments

Elchin H. Aliyev*, Fidan N. Bahmanova**, Sahil Z. Hamidov**, Famil M. Chyragov**

* Azersu Open Joint-Stock Company, Baku, Azerbaijan

** Baku State University, Baku, Azerbaijan

Abstract: A sorbent based on a copolymer of maleic anhydride with styrene, containing m-phenylenediamine fragments was synthesised. After drying at 50–60 °C, the obtained sorbent was identified using IR spectroscopy. Further, a study of lead sorption by a synthesised sorbent was conducted. For this purpose, the effect of pH, time, ionic strength and metal concentration on sorption was determined. According to the experiment, the maximum sorption was established at pH = 6. Complete sorption of lead (II) was

obtained following 3 hours of metal contact with the sorbent. The effect of increase in ionic strength to 0.6 mol/L on sorption was shown to be insignificant, with a subsequent increase leading to a critical decrease in sorption value. The isotherm of lead sorption by the synthesised sorbent was constructed and the optimal concentration conditions studied. The analysis results demonstrated an increase in the concentration of lead (II) ions in the solution to provide higher values of sorbed metal concentration with the maximum occurring at a concentration of $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L ($\text{pH} = 6$, $\text{CPb}^{+2} = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V_{\text{sample}} = 20$ mL, $m_{\text{sorb.}} = 0.05$ g, $\text{CE} = 405$ mg/g). Under optimal conditions, the extraction degree of lead (II) ions exceeds 95 %. The study of sorption was carried out both under static and dynamic conditions. Additionally, the effect of various mineral acids (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) of the equal concentration on the desorption of lead (II) from the sorbent was studied. The maximum desorption of lead (II) was obtained in sulphuric acid. Thus, the proposed express technique including preliminary concentration of lead (II) with a synthesised sorbent provides quantitative isolation of lead (II) from a large sample volume with a complex background composition.

Keywords: sorbent, sorption, lead, concentration, desorption.

Information about the article: Received November 7, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Aliyev EH, Bahmanova FN, Hamidov SZ, Chyragov FM. Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):107–113. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-107-113>

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы, такие как кадмий, хром и свинец, являются естественными компонентами земной коры и обычно присутствуют в окружающей природной среде в различных концентрациях. Они попадают в организм человека по пищевой цепочке и из воздуха. Некоторые из этих тяжелых металлов, так называемые микроэлементы (хром, железо, кобальт, медь, марганец, цинк и олово), в низких концентрациях важны для человеческого организма, поскольку необходимы для метаболизма. Однако при более высоких концентрациях они токсичны и вредны для человека. Отравление тяжелыми металлами может вызвать загрязненную питьевая вода, воздух с промышленными выбросами или загрязненная пища. Поэтому анализ природных объектов с целью определения в них тяжелых металлов и токсичных элементов, в том числе и свинца(II), очень актуален сегодня. Для решения этой задачи используют различные химические и физико-химические методы [1–8].

Основные методики определения ионов свинца(II) не всегда удовлетворяют современным требованиям (низкая степень сорбции, неудовлетворительная сорбционная емкость, температура сорбции, ионная сила и др.), возникает необходимость их отделения от сопутствующих элементов. Одним из наиболее перспективных и приемлемых с экологической точки зрения методов извлечения металлов является сорбционное концентрирование с применением полимерных хелатообразующих сорбентов [9–12].

В настоящей работе представлены результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств свинца(II) полимерным хелатообразующим сорбентом на основе сопо-

лимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащим фрагменты м-фенилендиамина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. Исходный раствор свинца(II) ($1 \cdot 10^{-2}$ М) готовили растворением точной навески $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (х.ч.) в дистиллированной воде [13]. Рабочие растворы свинца(II) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

В работе применен полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами м-фенилендиамина. Сорбент синтезирован по методике, представленной в работе [14]. Полученный сорбент высушен при 50–60 °С.

Для приготовления растворов с необходимой кислотностью использовали фиксанал HCl ($\text{pH} = 0\text{--}2$) и аммиачно-ацетатные буферные растворы ($\text{pH} = 3\text{--}11$). 0,1 N растворы CH_3COOH и NH_4OH готовили из 98-ми и 25 %-х коммерческих препаратов уксусной кислоты и аммиака соответственно. Для того чтобы создать постоянную ионную силу, использовали KCl (ч.д.а).

Сорбционную способность сорбента исследовали в статических условиях. К 50 мг сорбента добавляли 2 мл 10^{-2} М раствора свинца(II) и оставляли в буферной среде при $\text{pH} = 1\text{--}10$. Смесь отфильтровывали, измеряли оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм. Количество оставшегося свинца(II) в растворе находили на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывали соответственно количество сорбированных ионов металла.

Для определения значения ионной силы раствора, с которого начинается уменьшение сорбции металла, в разной посуде с одинаковой емкостью и формой были поставлены сорбционные опыты при оптимальном pH . В пробируку вво-

дили 0,05 г сорбента, 2 мл 10^{-2} М раствора металла и разные объемы KCl для создания необходимой ионной силы в растворе. Растворы перемешивали в течение 180 мин. Раствор от сорбента отделяли фильтрацией.

При изучении зависимости десорбции поглощенного металла из сорбента от кислотности и концентрации элюента в статическом режиме 0,05 г сорбента помещали в стакан емкостью 50 мл с раствором металла и оставляли на 3 ч, периодически перемешивая. Затем сорбент отделяли путем фильтрации, сушили, перемещали в пробирки и добавляли одинаковый объем разных кислот, оставляли на 3 ч, фильтровали. В полученном фильтрате определяли концентрацию десорбированного свинца (II).

Для исследования влияния на сорбцию скорости потока раствора пробы и элюента раствор свинца пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг сорбента, со скоростью 1–5 мл/мин.

Ход анализа. Для извлечения ионов свинца(II) из речных вод 100 мл отфильтрованной пробы подкисляли 5,0 мл HNO_3 (1 : 1) и пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг сорбента, со скоростью потока 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы элюировали 5,0 мл 1,0 М HClO_4 . Содержание концентрации Pb(II) в растворе элюата определяли по градуированному графику, предварительно построенному с помощью спектрометра ICP-OES thermo iCAP 7400 Duo.

Аппаратура. Идентификацию сорбента проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см^{-1} . pH растворов измеряли с помощью pH-метра марки HANNA edge[®], концентрацию ионов Pb(II) в исходном растворе определяли на приборе Agilent ICP-MS 7700e с использованием программного обеспечения Mass Hunter, а концентрацию поглощенного свинца – на приборе ICP-OES thermo iCAP 7400 Duo. Исследование сорбции проводилось в статических и динамических условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Идентификацию сорбента проводили методом инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре сорбента наблюдаются следующие полосы поглощения:

- деформационные (675, 699, 741, 800, 1487 см^{-1}) и валентные (3034, 3057 см^{-1}) колебания C–H связи замещенного бензольного кольца;
- деформационные (1451 см^{-1}) и валентные (2863, 2917, 2940 см^{-1}) колебания C–H связи группы CH и CH_2 ;
- деформационные (1566 см^{-1}) и валентные (3237 см^{-1}) колебания N–H связи;
- валентные (1703 см^{-1}) колебания C=O группы кислоты;
- валентные (1131 см^{-1}) колебания C–O связи кислоты;

- валентные (1771 см^{-1}) колебания C=O группы сложного эфира;
- валентные (1005, 1085 см^{-1}) колебания C–O связи сложного эфира;
- валентные (1336 см^{-1}) колебания $\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$ связи.

Для определения микроколичеств ионов свинца(II) исследованы условия предварительного концентрирования металла с использованием хелатообразующего сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, последующим определением ионов фотометрическим методом. Определены оптимальные условия концентрирования ионов свинца(II) полимерным сорбентом.

Влияние pH на сорбцию. Изучено влияние pH на концентрирование свинца(II) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH = 1–10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH = 6. Полученные результаты при различных значениях pH приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сорбционная емкость ионов свинца(II) при различных значениях pH

Table 1
Sorption capacity of lead (II) ions at different pH values

Параметр	Значение							
pH	1	2	3	4	5	6	7	8
CE, мг/г	310	320	325	76	394	405	378	333

Все дальнейшие исследования проводили при pH = 6.

Влияние ионной силы на сорбцию. Изучено влияние ионной силы μ на сорбцию: ионная сила до 0,6 незаметно влияет на сорбцию, последующее же увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции (табл. 2). Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования свинца(II).

Влияние времени на сорбцию металла. Также была исследована зависимость сорбции от времени (табл. 3). Полная сорбция свинца(II) происходит после 3 ч при статических условиях.

Таблица 2
Влияние ионной силы раствора на величину сорбции свинца (II):
 $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V = 20$ мл, pH = 6

Table 2
Effect of the ionic strength on the lead (II) sorption: $m_{\text{sorb}} = 50$ mg, $V = 20$ ml, pH = 6

Параметр	Значение							
μ	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	
CE, мг/г	405	405	410	302	194	87	78	

Таблица 3

Влияние времени на величину сорбции свинца(II): $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V = 20$ мл, $pH = 6$

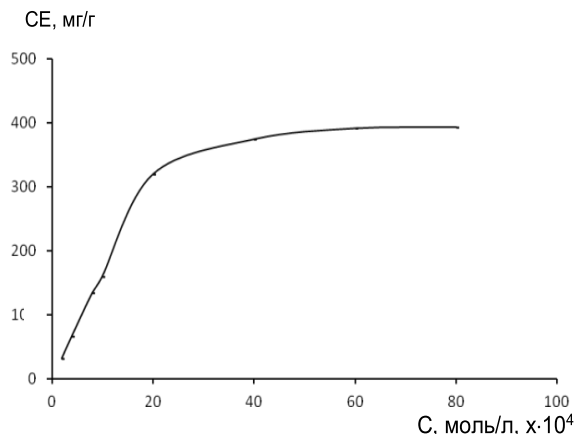
Table 3

Effect of time on the lead(II) sorption:
 $m_{\text{sorb}} = 50$ mg, $V = 20$ ml, $pH = 6$

Параметр	Значение						
t, мин	30	60	90	120	150	180	210
СЕ, мг/г	67	195	281	316	377	405	405

Влияние концентрации свинца(II) на процесс сорбции. Чтобы определить оптимальные условия сорбции свинца(II) с полученным сорбентом, было изучено влияние концентрации металла на сорбцию (на рисунке). Результаты анализа показали, что с увеличением концентрации ионов свинца(II) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации, равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, оно становится максимальным ($pH = 6$; $C_{Pb^{+2}} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{об.}} = 20$ мл; $m_{\text{сорб.}} = 0,05$ г; $CE = 405$ мг/г).

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) одинаковой концентрации на десорбцию свинца(II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция свинца(II) происходит в серной кислоте (табл. 4).



Изотерма сорбции свинца(II) с полученным сорбентом: $m_{\text{сорб}} = 30$ мг; $V = 20$ мл; $pH = 6$

Isotherm of sorption of lead (II) with the obtained sorbent: $m_{\text{sorb}} = 30$ mg; $V = 20$ ml; $pH = 6$

Исследование проводили также в динамических условиях. Была изучена зависимость сорбции от скорости подачи растворов пробы и элюента.

Влияние скорости потока растворов пробы и элюента. В результате эксперимента было установлено, что оптимальная скорость потока равна 1,0 мл/мин (табл. 5).

Разработанная методика была применена для выделения свинца(II) из воды реки Гасансу

Таблица 4

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения свинца(II), % ($n = 5$)

Table 4

Effect of different acids on the lead (II) desorption rate, % ($n = 5$)

Параметр	HCl	$HClO_4$	HNO_3	H_2SO_4
Концентрация, моль/л	0,5	0,5	0,5	0,5
	1,5	1,0	1,0	1,5
	2,0	2,0	2,0	2,0
Степень десорбции, %	79	85	85	87
	87	88	90	94
	90	93	94	96

Таблица 5

Влияние скорости потока растворов пробы на сорбцию свинца(II), % ($n = 5$)

Table 5

Effect of sample flow rate on sorption of lead (II) (%) ($n = 5$)

Скорость потока пробы, мл/мин	R, %
0,5	90
1,0	96
1,5	93
2,0	89
2,5	84
3,0	71
3,5	65
4,0	59
4,5	52
5,0	46

Максимальная десорбция поглощенных ионов $Pb(II)$ происходит при скорости потока элюента, равной 1,5 мл/мин (табл. 6). В дальнейших исследованиях в качестве элюента использовали 5,0 мл 1,0 M H_2SO_4 при скорости потока 1,5 мл/мин.

Таблица 6

Влияние скорости потока элюента на степень извлечения свинца(II), % ($n = 5$)

Table 6

Effect of eluent flow rate on the extraction of lead (II), % ($n = 5$)

Скорость потока пробы, мл/мин	R, %
0,5	85
1,0	88
1,5	95
2,0	90
2,5	86
3,0	80
3,5	70
4,0	62
4,5	53
5,0	41

Актафинского района Азербайджанской Республики. Полученные результаты обрабо-

таны статистически согласно методикам, представленным в работе М.И. Булатова и И.П. Калинин¹ (табл. 7).

Таблица 7
Содержание свинца(II) в реке Гасансу
Актафинского района Азербайджанской
Республики (n = 5, P = 0,95)

Table 7
Lead (II) determination in the Gasansu River
of the Agstafa region
of the Azerbaijan Republic (n = 5, P = 0,95)

Проба	Найдено Pb, мкг/л	
	ICP-OES thermo iCAP 7400 Duo	Фотометрическим методом
Первая	0,187±0,069	0,181±0,041
Вторая	0,185±0,054	0,184±0,056
Третья	0,186±0,060	0,185±0,060

Результаты анализа показали возможность использования синтезированного сорбента для

сорбционно-спектрофотометрического определения свинца(II). При оптимальных условиях проведения десорбции свинца(II) его сорбционная емкость составила 405,0 мг/г, в то время как по результатам исследования других авторов она составила 8,4 [15] и 11,0 мг/г [16]. Таким образом, разработанный авторами настоящей статьи метод является более экономичным, быстрым и экологически безопасным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированного м-фенилендиамином. Полученный сорбент был использован для извлечения свинца(II) из речной воды. Исследование показало, что в оптимальных условиях концентрирования ионы свинца(II) количественно сорбируются и десорбируются (R > 95%). Предлагаемая методика, включающая предварительное концентрирование свинца(II) данным сорбентом, позволяет количественно выделять свинец(II) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

¹ Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа; 3-е изд., испр. и доп. Л.: Химия. 1972. 407 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kocot K., Sitko R. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014. Vol. 94-95. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.003>
2. Karadaş C., Kara D. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4 // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2013. Vol. 32. Issue 1. P. 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.07.003>
3. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е. Способы определения свинца в объектах окружающей среды // *Астраханский вестник экологического образования* 2015. N 2 (32). С. 119–121.
4. Абдулазиз М.Б., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. Определение свинца в воде в диапазоне концентраций 0,0030–0,0200 мг/л методом РФА ПВО // *Вестник Технологического университета*. 2016. Т. 19. N 5. С. 104–106.
5. Onwu F.K., Ogah S.P.I. Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium (II), nickel (II), lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell // *African Journal of Biotechnology*. 2010. Vol. 9. Issue 42. P. 7086–7093. <https://doi.org/10.5897/AJB10.267>
6. Sahoo H.B., Tripathy S.B., Equeenuddin S.M., Sahoo P.K. Utilization of ochre as an adsorbent to remove Pb (II) and Cu (II) from contaminated aqueous media // *Environmental Earth Sciences*. 2014. Vol. 72. Issue 1. P. 243–250. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2950-6>
7. Oves M., Khan M.S., Zaidi A. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2013. Vol. 20. Issue 2. P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2012.11.006>
8. Pyrzynska K., Stafiej A. Sorption behavior of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) onto carbon nanotubes // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2012. Vol. 30. Issue 1. P. 41–53. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.581056>
9. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гусейнова Н.С., Искендеров Г.Б., Чырагов Ф.М. Определение свинца в печени с предварительным концентрированием на хелатообразующем сорбенте // *Азербайджанский фармацевтический и фармакотерапевтический журнал*. 2015. N 2. С. 29–32
10. Aliyeva R.A., Huseynova N.S., Abilova U.M., Iskandarov G.B., Chyragov F.M. Determination of lead (II) in liver corpse of a slaughtered cattle with preconcentration on a chelating sorbent // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 7. Issue 8. P. 617–622. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.78057>
11. Alieva R.A., Abilova U.M., Chyragov F.M., Guseynova N.S. Adsorption-photometric determination of lead in cattle liver // *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 72. Issue 11. P. 1161–1166. <https://doi.org/10.1134/S1061934817110028>

12. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М. Концентрирование урана хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 2. С. 175–179.

13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 261 с.

14. Alieva R.A., Veliev V.N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M. Preconcentration of molybdenum(VI) on polymeric adsorbents and its photometric determination with bis(2,3,4-trihydroxyphenylazo)benzidine in the presence of 1,10-phenanthroline // *Journal of Analytical Chemistry*. 2008. Vol. 63. Issue 9. P. 832–835. <https://doi.org/10.1134/S1061934808090049>

15. Gouda A.A., Zordok W.A. Solid-phase extraction method for preconcentration of cadmium and lead in environmental samples using multiwalled carbon nanotubes // *Turkish Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 42. P. 1018–1031. <https://doi.org/10.3906/kim-1711-90>

16. Alothman Z.A., Yilmaz E., Habila M., Soy-lak M. Separation and preconcentration of lead(II), cobalt(II), and nickel(II) on EDTA immobilized activated carbon cloth prior to flame atomic absorption spectrometric determination in environmental samples // *Turkish Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 39. Issue 5. P. 1038–1049. <https://doi.org/10.3906/kim-1502-65>

REFERENCES

1. Kocot K, Sitko R. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014;94-95:7–13. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.003>

2. Karadaş C, Kara D. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2013;32(1): 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.07.003>

3. Shachneva EYu, Archibasova DE. Methods for determination of lead in environmental objects. *Astrakhanskii vestnik ekologicheskogo obrazovaniya* = Astrakhan Bulletin for Environmental Education. 2015;2:119–121. (In Russian)

4. Abdulaziz MB, Bakhteev SA, Yusupov RA. Determination of lead in water in the concentration range of 0.0030 - 0.0200 mg/l by the XRF method of air defense. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of the Technological University. 2016;19(5):104–106. (In Russian)

5. Onwu FK, Ogah SPI. Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium (II), nickel (II), lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell. *African Journal of Biotechnology*. 2010;9(42): 7086–7093. <https://doi.org/10.5897/AJB10.267>

6. Sahoo HB, Tripathy SB, Equeenuddin SM, Sahoo PK. Utilization of ochre as an adsorbent to remove Pb (II) and Cu (II) from contaminated aqueous media. *Environmental Earth Sciences*. 2014;72(1):243–250. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2950-6>

7. Oves M, Khan MS, Zaidi A. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2013;20(2):121–129. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2012.11.006>

8. Pyrzynska K, Stafiej A. Sorption behavior of

Cu (II), Pb (II), and Zn (II) onto carbon nanotubes. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2012; 30(1): 41–53. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.581056>

9. Alieva RA, Abilova UM, Guseinova NS, Iskenderov GB, Chyragov FM. Determination of lead in the liver with preliminary concentration on a chelating sorbent. *Azerbaijdzhanskii farmatsevticheskii i farmakoterapevticheskii zhurnal* = Azerbaijan Pharmaceutical and Pharmacotherapy Journal. 2015;2:29–32. (In Russian)

10. Aliyeva RA, Huseynova NS, Abilova UM, Iskandarov GB, Chyragov FM. Determination of lead (II) in liver corpse of a slaughtered cattle with preconcentration on a chelating sorbent. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2016;7(8):617–622. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.78057>

11. Alieva RA, Abilova UM, Chyragov FM, Guseinova NS. Adsorption-photometric determination of lead in cattle liver. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(11):1161–1166. <https://doi.org/10.1134/S1061934817110028>

12. Gadzhieva SR, Bakhmanova FN, Alirzaeva EN, Shamilov NT, Chyragov FM. Uranium preconcentration with a chelating sorbent based on maleic anhydride–styrene copolymer. *Radiokhimiya* = Radiochemistry. 2018;60(2):175–179. (In Russian)

13. Korostelev PP. *Preparation of Solutions for Analytical Works*. Moscow: Nauka; 1964. 261 p. (In Russian)

14. Alieva RA, Veliev VN, Gamidov SZ, Chyragov FM. Preconcentration of molybdenum(VI) on polymeric adsorbents and its photometric determination with bis(2,3,4-trihydroxyphenylazo)benzidine in the presence of 1,10-phenanthroline. *Journal of Analytical Chemistry*. 2008;63(9):832–835. <https://doi.org/10.1134/S1061934808090049>

15. Gouda AA, Zordok WA. Solid-phase extraction method for preconcentration of cadmium and lead in environmental samples using multiwalled carbon nanotubes. *Turkish Journal of Chemistry*. 2018; 42:1018–1031. <https://doi.org/10.3906/kim1711-90>

16. Alothman ZA, Yilmaz E, Habila M, Soy-lak M. Separation and preconcentration of lead(II), cobalt(II), and nickel(II) on EDTA immobilized activated

carbon cloth prior to flame atomic absorption spectrometric determination in environmental samples.

Turkish Journal of Chemistry. 2015;39(5):1038–1049. <https://doi.org/10.3906/kim-1502-65>

Contribution

Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. выполнили экспериментальную работу, на обосновании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Критерии авторства

Elchin H. Aliyev, Fidan N. Bahmanova, Sahil Z. Hamidov, Famil M. Chyrarov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Elchin H. Aliyev, Fidan N. Bahmanova, Sahil Z. Hamidov, Famil M. Chyrarov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

AUTHORS' INDEX

Алиев Эльчин Габиль,
докторант, заведующий Центральной лабораторией ОАО «Азерсу»,
Az 1010, г. Баку, ул. А. Аббасова, 110,
Азербайджан,
✉ e-mail: ciraqov@mail.ru

Бахманова Фидан Нариман,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Бакинский государственный университет,
Az 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Азербайджан,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Гамидов Сахиль Захид,
к.х.н., доцент,
Бакинский государственный университет,
Az 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Азербайджан,
e-mail: ciraqov@mail.ru

Чырагов Фамиль Муса,
д.х.н., профессор,
Бакинский государственный университет,
Az 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Азербайджан,
e-mail: ciraqov@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elchin H. Aliyev,
Azersu Open Joint-Stock Company,
Central Laboratory,
110 A Abbasov St., Baku Az 1010,
Azerbaijan,
✉ e-mail: ciraqov@mail.ru

Fidan N. Bahmanova,
Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher,
Baku State University,
23 Z. Khalilov St., Baku AZ-1148,
Azerbaijan,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Sahil Z. Hamidov,
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor,
Baku State University,
23 Z. Khalilov St., Baku AZ-1148,
Azerbaijan,
e-mail: ciraqov@mail.ru

Famil M. Chyrarov,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Baku State University,
23 Z. Khalilov St., Baku AZ-1148,
Azerbaijan,
e-mail: ciraqov@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 662.756.3

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-114-123>

Выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива с позиции его выхода и физико-химических свойств

© Н.Е. Белозерцева, И.А. Богданов, А.А. Алтынов, А.Т. Бальжанова, Н.С. Белинская, М.В. Киргина

Томский политехнический университет, г. Томск, Российская Федерация

Резюме: Биодизельное топливо является одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии в настоящее время как в качестве топлива в чистом виде, так и в качестве смесового компонента нефтяных дизельных топлив. Работы исследователей по всему миру показывают, что добавление биодизельного топлива к нефтяному дизелю позволяет существенно повысить экологичность данного нефтепродукта. Однако влияние на большинство регламентируемых эксплуатационных показателей является неоднозначным в связи с тем, что характеристики биодизельного топлива сильно разнятся в зависимости от исходного сырья. Цель работы – выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива с позиции выхода целевого продукта, физико-химических и низкотемпературных свойств. В данном исследовании биодизельное топливо синтезировано из пяти различных пищевых растительных масел (подсолнечное, горчичное, льняное, кукурузное и рыжиковое) с использованием этанола в качестве переэтерифицирующего агента и гидроксида калия в качестве катализатора. Определены основные физико-химические (плотность, динамическая и кинематическая вязкости, молекулярная масса) и низкотемпературные свойства (температуры помутнения и застывания) растительных масел, а также полученных на их основе биодизельных топлив. Установлено, что наиболее предпочтительным сырьем для синтеза биодизельного топлива с позиции выхода целевого продукта является подсолнечное масло; с позиции физико-химических свойств – подсолнечное и кукурузное масла; низкотемпературных свойств – горчичное масло; экономической составляющей – подсолнечное масло. В работе определены рекомендации по выбору наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива, которые будут полезны при использовании биодизеля в качестве смесового компонента товарных дизельных топлив.

Ключевые слова: биодизельное топливо, реакция переэтерификации, растительное масло, этанол, физико-химические свойства, низкотемпературные характеристики

Благодарность: Работа выполнена в Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и в рамках государственного задания № 10.13268.2018/8.9.

Информация о статье: Дата поступления 02 августа 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Алтынов А.А., Бальжанова А.Т., Белинская Н.С., Киргина М.В. Выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива с позиции его выхода и физико-химических свойств. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020;10(1):114–123. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-114-123>

Selection of the most beneficial raw materials for the synthesis of biodiesel from a standpoint of its yield and physicochemical properties

© Natalia E. Belozertseva, Ilya A. Bogdanov, Andrey A. Altynov, Aryuna T. Balzhanova, Nataliya S. Belinskaya, Maria V. Kirgina

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

Abstract: Biodiesel presents itself as one of the most promising alternative energy sources at the present time, both as a pure fuel and a mixed component of petroleum-based diesel fuels. According to research works carried out around the world, the addition of biodiesel to diesel oil is established to significantly improve the environmental friendliness of this oil product. Nevertheless, its effect on most regulated operational indicators remains ambiguous due to the characteristics of biodiesel fuel varying greatly depending on the feedstock. The present paper is aimed at resolving the issue of selecting the most beneficial raw material for the synthesis of biodiesel from the perspective of the target product yield, physicochemical and low temperature characteristics. In this study, biodiesel was synthesised from five different edible vegetable oils (sunflower, mustard, linseed, corn and camelina) using ethanol and potassium hydroxide as transesterifying agent and catalyst, respectively. The main physicochemical (density, dynamic and kinematic viscosity, molecular weight) and low-temperature (cloud point and pour point) properties of vegetable oils, as well as biodiesel fuels derived therefrom, are determined. According to the obtained yield values of the target product, sunflower oil is shown to be the optimal raw material for the synthesis of biodiesel. From the position of their physical and chemical properties, sunflower and corn oil appear to equally preferential, while, with regard to low temperature properties, mustard oil turns out to be the optimal feedstock. Sunflower oil was additionally determined to be a leader in terms of economics. The paper presents recommendations for choosing the most preferable raw materials for the synthesis of biodiesel, which are useful in application of biodiesel as a mixed component for commercial diesel fuels.

Keywords: biodiesel fuel, transesterification reaction, vegetable oil, ethanol, physicochemical properties, low temperature characteristics

Acknowledgement: The research is carried out at Tomsk Polytechnic University within the framework of Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program grant and Russian State Project "Science" no. 10.13268.2018/8.9.

Information about the article: Received August 02, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Belozertseva NE, Bogdanov IA, Altynov AA, Balzhanova AT, Belinskaya NS, Kirgina MV. Selection of the most beneficial raw materials for the synthesis of biodiesel from a standpoint of its yield and physicochemical properties. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2020;10(1):114–123. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-114-123>

ВВЕДЕНИЕ

За последнее столетие потребление человеком энергии в виде нефти и газа выросло кратно. В то же время природные ископаемые истощаются, а спрос на различное моторное топливо только увеличивается [1]. Кроме того, все чаще стали подниматься вопросы экологии в отношении сжигания нефтяных моторных топлив [2–6]. В связи с этим поиск альтернативных источников энергии и топлив, которые будут возобновляемыми и экологически безопасными, является одним из наиболее актуальных в наше время.

Наиболее перспективным из альтернативных топлив является биодизельное топливо (или биодизель) [7]. Во многих странах применение биодизеля в качестве 5–20 %-й добавки к нефтяному дизельному топливу принято законодательно, что, несомненно, способствует развитию биоэнергетики [8].

Биодизельное топливо представляет собой смесь моноалкильных сложных эфиров жирных кислот (чаще всего метиловых или этиловых), полученных в результате реакции переэтерификации возобновляемых биологических ресурсов, таких как растительные масла, животные жиры, водоросли и др. [9].

Наибольшее распространение в качестве сырья для производства биодизеля получили различные масличные культуры. Основными используемыми культурами являются рапс (страны Европейского Союза), подсолнечник (Франция, Италия), соя (США, Бразилия и страны Африки), канولا (Канада), пальмовое масло (Индонезия, Малайзия) и ятрофа (Индия, страны Африки).

Характеристики конечного продукта синтеза – биодизельного топлива – зависят от множества факторов: типа сырья, соотношения исходных реагентов и их химического состава, чистоты исходных реагентов, содержания влаги в сырье, условий проведения реакции (температура, время реакции, давление), типа используемого катализатора и др. Работы по определению степени влияния каждого из параметров на синтез биодизеля ведутся многими научными группами по всему миру.

Следует отметить, что реакция переэтерификации может быть катализирована гомогенным щелочным катализатором (гидроксид натрия, метоксид натрия, гидроксид калия) или гомогенным кислотным катализатором (серная или соляная кислоты). Гомогенные катализаторы щелочного типа считаются более предпочти-

тельными несмотря на то, что применение данных катализаторов вызывает омыление триацилглицерина и получаемых эфиров жирных кислот. Омыление приводит к повышению расхода катализатора, снижению выхода биодизеля и усложнению процессов разделения получаемых продуктов [10].

Кислотные катализаторы по сравнению с щелочными не приводят к омылению, однако скорость протекания реакции ниже, в связи с чем требуются более высокие температуры и давления для достижения желаемой конверсии. Разделение и очистка продуктов просты, следовательно, реакция экономически более осуществима, и катализатор может быть повторно использован после простого процесса фильтрации [11, 12].

Помимо названных применяются и такие гетерогенные катализаторы, как карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3), карбонаты щелочноземельных металлов (CaCO_3), оксиды щелочноземельных металлов (CaO , MgO , SrO , BaO) и другие оксиды (например, ZnO) [13].

Важным параметром, определяющим качество и выход биодизеля, также является концентрация катализатора. Так, авторы работы [14] рассмотрели зависимость выхода этиловых эфиров жирных кислот от концентрации катализатора NaOH при переэтерификации масла семян фирмианы платанолистной в избытке этилового спирта путем варьирования количества катализатора от 0,05 до 0,4 % масс. (от общей сырьевой массы). Была определена оптимальная концентрация катализатора, при которой наблюдался максимальный выход продукта – 0,3 % масс.

При синтезе биодизеля в качестве переэтерифицирующего компонента обычно используют такие спирты, как метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол и изопропиловый спирт. В большинстве существующих методик применяется метиловый спирт, являющийся токсичной жидкостью III класса опасности, оказывающий поражающее действие на нервную и сосудистую систему человека при попадании в организм через дыхательные пути или кожный покров. Поэтому в целях безопасности целесообразно использовать этиловый спирт, который, кроме того, является более доступным сырьевым компонентом. Однако производство биодизельного топлива с использованием этанола в качестве переэтерифицирующего агента не получило распространения вследствие высокой растворимости получаемых эфиров в данном спирте, что затрудняет выделение целевых продуктов реакции и приводит к более низкому выходу конечного продукта [10].

Важное значение для реакции переэтерификации имеет соотношение сырьевых компонентов. Следует отметить, что спирт должен присутствовать в избытке, но его количество является определяющим для успешного протекания реакции. Авторы работы [11] досконально изучили этот вопрос, варьируя соотношение спирт : масло

от 3 : 1 до 15 : 1. Было выявлено, что наибольший выход продукта наблюдается при соотношении 10,8 : 1. Аналогичным образом авторы [14] исследовали влияние времени протекания реакции переэтерификации, наблюдая выход конечного продукта в течение времени от 5 до 40 мин, и выявили, что на 20-й мин наблюдается наибольший выход этиловых эфиров жирных кислот.

Одним из ключевых параметров, влияющих на скорость реакции переэтерификации, является температура. Несмотря на то что реакцию можно проводить и при комнатной температуре (что и реализовали авторы работы [15]), исходя из кинетики скорость реакции возрастает по мере увеличения температуры. Более того, в случае переэтерификации масел более высокие температуры приводят к снижению вязкости масла и лучшему смешиванию реагентов [10].

Вместе с тем увеличение температуры реакции переэтерификации целесообразно до определенного критического значения. Проведение реакции при температуре выше критической приводит к снижению выхода биодизельного топлива из-за омыления (в случае гомогенных катализаторов щелочного типа), а также к повышенному испарению используемого спирта [16]. Температура реакции обычно поддерживается ниже точки кипения спирта, однако, существует возможность проведения реакции при более высоких температурах в условиях дефлегмации или при высоком давлении.

Существует множество работ, посвященных поиску оптимальной температуры синтеза биодизеля. Так, авторы работы [17] исследовали влияние изменения температуры от 30 до 70 °C на реакцию переэтерификации масла канолы при использовании метанола и катализатора NaOH . Была установлена оптимальная температура для максимизации выхода биодизеля, которая составила 45 °C, в то время как повышение температуры реакции с 45 до 70 °C привело к снижению выхода биодизеля с 93,5 до 90,4 % из-за ускоренного омыления при более высоких температурах. Однако при этом время протекания реакции уменьшилось с 60 до 15 мин за счет увеличения скорости реакции.

Авторы работы [11] также проводили исследование влияния температуры в диапазоне 25–70 °C на реакцию переэтерификации семян масла фирмианы платанолистной при использовании этанола и катализатора NaOH . Авторами отмечается, что при увеличении температуры с 25 до 40 °C выход конечного продукта увеличивается практически на 10 % (с 82,8 до 92,3 %) при проведении реакции в течение 20 мин, в то время как увеличение температуры с 40 до 70 °C привело к увеличению выхода продукта лишь на 5 % при аналогичном времени реакции. Таким образом, авторами была определена оптимальная температура проведения реакции переэтерификации, которая составила 52,7 °C.

Проведенный литературный обзор показывает, что к настоящему моменту установлены тенденции и определены оптимальные условия (по ключевым параметрам) для получения высоких выходов биодизеля из различных масличных культур. Однако большая часть описанных результатов получена для определенного типа сырья и не может быть распространена на масла других культур, так как установлено, что каждое растительное масло имеет свой специфический состав, который критическим образом влияет на выбор параметров проведения реакции переэтерификации, выход и качество получаемого биодизеля [18].

Таким образом, целью данной работы являлся выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза биодизельного топлива с позиции выхода целевого продукта, физико-химических и низкотемпературных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. В данной работе в качестве объекта исследования выступили пищевые нерафинированные растительные масла, полученные из пяти различных масличных культур. Для растительных масел была принята следующая маркировка: подсолнечное масло – П, горчичное масло – Г, льняное масло – Л, кукурузное масло – К, рыжиковое масло – Р.

С использованием имеющихся образцов растительного масла в качестве сырья было синтезировано биодизельное топливо (БиоДТ). Для полученных продуктов была принята следующая маркировка: продукт, полученный из подсолнечного масла – П_{БиоДТ}, продукт из горчичного масла – Г_{БиоДТ}, продукт из льняного масла – Л_{БиоДТ}, продукт из кукурузного масла – К_{БиоДТ}, продукт из рыжикового масла – Р_{БиоДТ}.

Методы определения состава и свойств. Для определения состава и свойств сырья для синтеза БиоДТ полученных смесей этиловых эфиров жирных кислот, а также смесей БиоДТ/ДТ в работе были использованы следующие методы:

– плотность при температуре 15 °С была определена с использованием вискозиметра Stanbinger SVM3000 Anton Paar в соответствии с методикой, представленной в ISO 12185:1996 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки»;

– вязкость при 20 °С определяли с использованием вискозиметра Stanbinger SVM3000 Anton Paar в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 33-2016 «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости»;

– молекулярная масса была определена с использованием установки для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1 в

соответствии с методикой, представленной в ASTM D2224-78 «Method of Test for Mean Molecular Weight of Mineral Insulating Oils by the Cryoscopic Method»;

– температура помутнения (T_n) была определена с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 согласно методике, представленной в ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации»;

– температура застывания (T_z) была определена с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 согласно методике, представленной в ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания».

Синтез БиоДТ проводился в избытке этилового спирта (молярное соотношение растительное масло : спирт составляло 1 : 9), в качестве катализатора был использован гидроксид калия (КОН).

Перед проведением эксперимента с различными образцами растительного масла требовалось приготовить спиртовой раствор КОН. Масса сухого КОН составляла 1 % масс. от общей массы растительного масла и этилового спирта. Приготовление спиртового раствора проводилось на орбитальном шейкере для колб до полного растворения сухого вещества (КОН) в этиловом спирте.

Реактором для синтеза БиоДТ выступил термостойкий стакан 1 объемом 1 л, помещенный на плиту 2, снабженный мешалкой 3 и термометром 4 (рисунок). Верх стакана был изолирован от окружающей среды с помощью металлической фольги для предотвращения улетучивания этилового спирта во время проведения реакции переэтерификации

Растительное масло было помещено в стакан и нагрето до температуры 75 °С при постоянном перемешивании. После достижения маслом установленной температуры к нему был добавлен приготовленный спиртовой раствор КОН. Время реакции переэтерификации составило 6°ч.

После окончания синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, после чего к смеси добавлялся глицерин в количестве 25 % масс. от массы растительного масла для облегчения отделения смеси этиловых эфиров жирных кислот от остатков непрореагировавших компонентов.

Смесь, полученную после проведения реакции, выдерживали в делительной воронке до образования видимых границ раздела фаз, где верхний слой – смесь продукта и остаточного спирта, средний слой – непрореагировавшие растительное масло и спиртовой раствор щелочи, нижний слой – глицериновая фаза.

Остаточный спирт из продуктовой смеси был отогнан с помощью роторного испарителя.

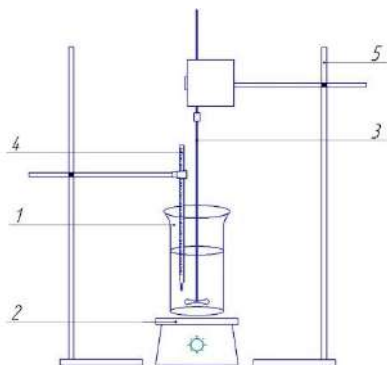


Схема установки для синтеза БиодТ:
1 – термостойкий стакан; 2 – электронагреватель с регулятором;
3 – автоматическая лопастная мешалка;
4 – термометр; 5 – лабораторный штатив

Installation diagram for the biodiesel synthesis:
1 – heat-resistant beaker; 2 – electric stove with heat control;
3 – automatic blade stirrer;
4 – thermometer; 5 – laboratory stand

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения свойств сырья для синтеза БиодТ. Результаты определения физико-химических свойств растительных масел – сырья для синтеза БиодТ, полученные с использованием обозначенных методик, представлены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что наибольшей вязкостью характеризуется кукурузное масло, наименьшей – льняное. При рассмотрении плотности стоит отметить, что наибольшей плотностью характеризуется льняное масло, а наименьшей – горчичное. Наибольшей молекулярной массой характеризуется подсолнечное масло, наименьшей – рыжиковое масло.

Результаты определения молекулярной массы растительных масел также были использованы для определения соотношений реагентов для синтеза БиодТ, исходя из молярного соотношения растительное масло : спирт – 1 : 9.

Таблица 1

Физико-химические свойства растительных масел

Table 1

Physicochemical properties of vegetable oils

Свойство	П	Г	Л	К	Р
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	57,431	66,138	47,411	66,960	59,273
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	62,455	72,142	51,067	72,984	64,363
Плотность при 15 °С, кг/м ³	922,9	920,1	931,5	920,8	923,8
Молекулярная масса, г/моль	743,207	720,948	708,769	736,112	703,286

Таблица 2
Низкотемпературные свойства растительных масел

Table 2
Low-temperature characteristics of vegetable oils

Свойство	П	Г	Л	К	Р
T_n , °С	-9	-18	-13	-11	-7
T_z , °С	-19	-29	-16	-14	-17

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что наилучшие низкотемпературные характеристики имеет горчичное масло; наиболее положительной T_n – рыжиковое масло; наиболее положительной T_z – кукурузное масло.

Результаты синтеза БиодТ из растительных масел. По представленной методике был проведен синтез БиодТ из различных растительных масел. Об эффективности синтеза БиодТ можно судить по степени превращения исходного сырья и выходу целевого продукта – смеси этиловых эфиров жирных кислот. Выходы БиодТ, полученных реакцией переэтерификации различных растительных масел, приведены в табл. 3.

Из представленных в табл. 3 результатов видно, что наибольший выход БиодТ наблюдается для подсолнечного масла, наименьший – для рыжикового.

Различие выходов продукта можно объяснить различным составом масел, т.е. содержанием триацилглицеринов различных жирных кислот [19]. Известно, что глубина переэтерификации зависит не только от типа используемого спирта, но и от строения молекул триацилглицеринов жирных кислот, вступающих в реакцию [20].

Результаты определения физико-химических свойств БиодТ, полученных из различных растительных масел, представлены в табл. 4.

Как можно видеть из результатов, представленных в табл. 4, наибольшей вязкостью характеризуется продукт, полученный из рыжикового масла, наименьшей – продукт, полученный из подсолнечного масла. Наибольшую плотность имеет продукт, полученный из льняного масла, наименьшую – продукт, полученный из кукурузного масла. Кроме того, наибольшую молекулярную массу имеет продукт, полученный из рыжикового масла, наименьшую – продукт, полученный из кукурузного масла.

Таблица 3

Выход БиодТ из различных растительных масел

Table 3

Biodiesel yield from various vegetable oils

Параметр	П _{БиодТ}	Г _{БиодТ}	Л _{БиодТ}	К _{БиодТ}	Р _{БиодТ}
Масса исходных компонентов, г	584,40	573,20	567,10	580,75	572,70
Масса конечного продукта, г	345,50	288,70	290,80	322,10	247,30
Выход, %	59,12	50,37	51,28	55,46	43,18

Таблица 4

Физико-химические свойства полученных БиодТ

Table 4

Physicochemical properties of the obtained biodiesels

Свойство	П _{БиодТ}	Г _{БиодТ}	Л _{БиодТ}	К _{БиодТ}	Р _{БиодТ}
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	15,488	19,598	16,294	17,297	20,834
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	17,191	21,734	17,879	19,225	22,988
Плотность при 15 °С, кг/м ³	904,7	905,0	915,1	903,4	910,0
Молекулярная масса, г/моль	260,639	304,633	282,067	205,630	345,024

При сравнении физико-химических свойств сырья для синтеза БиодТ (см. табл. 1) и полученных продуктов (см. табл. 4) можно отметить, что наблюдается существенное уменьшение значений всех физико-химических свойств. Вязкость полученных БиодТ по сравнению с исходными растительными маслами снизилась в среднем более чем в 3 раза; плотность продуктов снизилась на 13–18 кг/м³ по сравнению с сырьем для синтеза. Из представленных результатов видно, что значения молекулярной массы БиодТ в сравнении с исходным сырьем снизились в среднем более чем в 2,5 раза. Наблюдаемые тенденции объясняются тем, что в ходе реакции переэтерификации триацилглицерины, имеющие достаточно высокую молекулярную массу, переходят в сложные смеси этиловых эфиров жирных кислот, молекулярная масса которых, как известно, значительно ниже.

Существенное снижение всех физико-химических свойств продуктов по сравнению с сырьем положительно сказывается на возможности применения полученных БиодТ для транспортных средств, так как вязкое и тяжелое топливо затрудняет работу двигателя.

Результаты определения низкотемпературных свойств (T_n и T_z) полученных БиодТ представлены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что полученные БиодТ характеризуются более положительными T_n и T_z по сравнению с растительными маслами, из которых они синтезированы (см. табл. 3). Продукт, полученный из горчичного масла, имеет наилучшие низк-

температурные свойства, продукт, полученный из подсолнечного масла – наихудшие.

Таблица 5

Низкотемпературные свойства полученных БиодТ

Table 5

Low-temperature characteristics of the obtained biodiesels

Свойство	П _{БиодТ}	Г _{БиодТ}	Л _{БиодТ}	К _{БиодТ}	Р _{БиодТ}
T_n , °С	+7	-11	-10	+5	-5
T_z , °С	-8	-14	-12	-10	-11

Выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза БиодТ. Наиболее предпочтительным в качестве смесового компонента ДТ будет БиодТ, характеризующееся наименьшей плотностью, вязкостью и молекулярной массой, имеющее наиболее отрицательные низкотемпературные свойства, при этом выход БиодТ при переэтерификации растительного масла должен быть максимален.

С целью выбора наиболее предпочтительного сырья для синтеза БиодТ было проведено ранжирование полученных продуктов с присвоением баллов. Полученным БиодТ были присвоены баллы от 1 до 5 в порядке увеличения плотности, вязкости и низкотемпературных свойств (от более отрицательных к менее отрицательным температурам), а также в порядке уменьшения выхода. Сложение баллов позволяет определить наиболее предпочтительное сырье для синтеза

БиодТ: следуя представленной логике, наиболее предпочтительным будет сырье с наименьшей суммой баллов.

Результаты сравнения полученных БиодТ (в баллах) представлены в табл. 6.

Таблица 6
Выбор наиболее предпочтительного сырья для синтеза БиодТ

Таблица 6
Choice of the most preferred feedstock for the biodiesel synthesis

Критерий оценки	Баллы				
	П _{БиодТ}	Г _{БиодТ}	Л _{БиодТ}	К _{БиодТ}	Р _{БиодТ}
Выход	1	4	3	2	5
Вязкость	1	4	2	3	5
Плотность	2	3	5	1	4
Молекулярная масса	2	4	3	1	5
T_n	5	1	2	4	3
T_3	5	1	2	4	3
Сумма баллов по физико-химическим свойствам	5	11	10	5	14
Сумма баллов по низко-температурным свойствам	10	2	4	8	6
Общая сумма баллов	16	17	17	15	25

Исходя из результатов, представленных в табл. 6, можно заключить, что с точки зрения физико-химических свойств наиболее предпочтительным сырьем для синтеза БиодТ являются подсолнечное и кукурузное масла, с точки зрения низкотемпературных свойств – горчичное масло.

ВЫВОДЫ

1. Из пяти рассмотренных растительных масел (подсолнечное, горчичное, льняное, кукурузное, рыжиковое) с использованием этанола в качестве переэтерифицирующего агента и гидроксида калия в качестве катализатора было синтезировано БиодТ и рассчитаны его выходы для каждого из масел. Установлено, что

наибольший выход БиодТ наблюдается для подсолнечного масла (59,12 %), наименьший – для рыжикового (43,18 %). Различие выходов БиодТ объясняется различным составом масел и различной реакционной способностью жирных кислот, входящих в состав масел.

2. Определены основные физико-химические и низкотемпературные свойства исходных растительных масел. Показано, что наибольшей вязкостью характеризуется кукурузное масло, наименьшей – льняное; наибольшей плотностью характеризуется льняное масло, наименьшей – горчичное; наибольшей молекулярной массой характеризуется подсолнечное масло, наименьшей – рыжиковое. Выявлено, что наилучшие низкотемпературные характеристики имеет горчичное масло; наиболее положительной T_n – рыжиковое; наиболее положительной T_3 – кукурузное масло.

3. Определены основные физико-химические и низкотемпературные свойства полученных БиодТ. Выявлено, что наибольшей вязкостью характеризуется БиодТ, полученное из рыжикового масла, наименьшей – БиодТ из подсолнечного масла; наибольшей плотностью характеризуется БиодТ, полученное из льняного масла, наименьшей – БиодТ из кукурузного масла; наибольшей молекулярной массой характеризуется БиодТ, полученное из рыжикового масла, наименьшей – БиодТ из кукурузного масла. Также показано, что наилучшие низкотемпературные свойства имеет БиодТ, полученное из горчичного масла, наихудшими – БиодТ из подсолнечного масла.

4. Установлено, что с точки зрения физико-химических свойств наиболее предпочтительным сырьем для синтеза БиодТ являются подсолнечное и кукурузное масла, с точки зрения низкотемпературных свойств – горчичное масло. В целом наиболее предпочтительным сырьем является кукурузное масло, однако, с учетом стоимости, популярности и доступности масел на рынке, наиболее предпочтительным сырьем для синтеза БиодТ является подсолнечное масло.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Erdiwansyah, Mamat R., Sani M.S.M., Sudhakar K., Kadarohman A., Sardjono R.E. An overview of Higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines // *Energy Reports*. 2019. Vol. 5. P. 467–479. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.04.009>
2. Марков В.А., Каськов С.И. Лобода С.С. Растительные масла как экологическая добавка к нефтяному дизельному топливу // *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*. 2018. N 7. С. 48–60. <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2018-7-48-60>
3. Dwivedi G., Jain S., Sharma M.P. Impact analysis of biodiesel on engine performance – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 4633–4641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.089>
4. Srihar K., Balasubramanian K.A. Dual biodiesel for diesel engine -Property, performance and emission analysis // *International Energy Journal*. 2014. Vol. 14. Issue 3. P. 107–120.
5. Tongroon M., Saisirirat P., Suebwong A., Aunchaisri J., Kananont M., Chollacoop N. Combustion and emission characteristics investigation of diesel-ethanol-biodiesel blended fuels in a compression-ignition engine and benefit analysis // *Fuel*. 2019. Vol. 255. 115728. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115728>
6. Богданов И.А., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямыхгонных дизельных топлив на эффектив-

ность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2018. N 11. С. 37–42.

7. Капустин В.М., Карпов С.А., Сайдахмедов А.И. Биодизельное топливо: преимущества, недостатки и перспективы промышленного производства // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2011. N 4. С. 49–54.

8. Левтеров А.М., Савицкий В.Д., Левтерова Л.И. Экспериментальные исследования моторных качеств смесового биодизельного топлива // Автомобильный транспорт. 2011. N 28. С. 81–84.

9. Дворецкий С.И., Зазуля А.Н., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Рязанцева И.А. Производство биодизельного топлива из органического сырья // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2012. N 5 (39). С. 126–135.

10. Günay M.E., Türker L., Tapan N.A. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems // Fuel. 2019. Vol. 250. P. 27–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.147>

11. Tapan N.A., Yıldırım R., Günay M.E. Analysis of past experimental data in literature to determine conditions for high performance in biodiesel production // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2016. Vol. 10. N 4. P. 422–434. <https://doi.org/10.1002/bbb.1650>

12. Islam A., Taufiq-Yap Y.H., Chan E.S. Moniruzzaman M., Islam S., Nabi M.N. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production // Energy Conversion and Management. 2014. Vol. 88. P. 1200–1218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.037>

13. Gusniah A., Veny H., Hamzah F. Ultra-

sonic assisted enzymatic transesterification for biodiesel production // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58. Issue 2. P. 581–589. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03570>

14. Sun S., Guo J., Duan X. Biodiesel preparation from Phoenix tree seed oil using ethanol as acyl acceptor // Industrial Crops and Products. 2019. Vol. 137. P. 270–275.

15. Yang X.X., Wang Y.T., Yang Y.T., Feng E.Z., Luo J., Zhang F., et al. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases // Energy Conversion and Management. 2018. Vol. 164. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.085>

16. Abbah E.C., Nwandikom G.I., Egwuonwu C.C., Nwakuba N.R. Effect of reaction temperature on the yield of biodiesel from neem seed oil // American Journal of Energy Science. 2016. Vol. 3. N 3. P. 16–20.

17. Leung D.Y.C., Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production // Fuel Processing Technology. 2006. Vol. 87. N 10. P. 883–890. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003>

18. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Kumar D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review // Fuel. 2019. Vol. 253. P. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>

19. Снопе М., Мяки-Арвела П., Симакова И.Л., Мюллер Ю., Мурзин Д.Ю. Обзор каталитических методов производства биодизельного топлива из натуральных масел и жиров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. N 1. С. 3–17.

20. Саргужиева Б.А. Реакции алкоголиза и переэтерификации в процессе производства биотоплива // Наука в центральной России. 2015. N 5 (17). С. 75–84.

REFERENCES

1. Erdiwansyah, Mamat R, Sani MSM, Sudhakar K, Kadarohman A, Sardjono RE. An overview of Higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines. *Energy Reports*. 2019;5:467–479. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.04.009>

2. Markov VA, Kaskov SI, Loboda SS. Vegetable Oils as an Environmentally Safe Additive to Petroleum Diesel Fuel. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroyeniye* = Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Building. 2018;7:48–60. (In Russian) <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2018-7-48-60>

3. Dwivedi G, Jain S, Sharma MP. Impact analysis of biodiesel on engine performance – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:4633–4641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.089>

4. Srithar K, Balasubramanian KA. Dual biodiesel for diesel engine -Property, performance and emission analysis. *International Energy Jour-*

nal. 2014;14(3):107–120.

5. Tongroon M, Saisirirat P, Suebwong A, Aunchaisri J, Kananont M, Chollacoop N. Combustion and emission characteristics investigation of diesel-ethanol-biodiesel blended fuels in a compression-ignition engine and benefit analysis. *Fuel*. 2019;255:115728. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115728>

6. Bogdanov IA, Altynov AA, Belinskaya NS, Kirgina MV. Study of the influence of the composition of straight-run diesel fuels on the effectiveness of low-temperature additives. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* = Oil refining and petrochemistry. Scientific and technological achievements and advanced experience. 2018;11:37–42. (In Russian)

7. Kapustin VM, Karpov SA, Saydakhmedov AI. Biodiesel: advantages, lacks and prospects of industrial production. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*

= Oil refining and petrochemistry. scientific and technological achievements and advanced experience. 2011;4:49–54. (In Russian)

8. Levterov A, Savitskiy V, Levterova L. Experimental researches of motor qualities of blenderized biodiesel fuel. *Avtomobil'nyi transport* = Automobile transport. 2011;28:81–84. (In Russian)

9. Dvoretzky SI, Zazulya AN, Nagornov SA, Romantsova SV, Ryazantseva IA. Biodiesel Production from Organic Raw Materials *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University. 2012;5:126–135. (In Russian)

10. Günay ME, Türker L, Tapan N.A. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems. *Fuel*. 2019;250:27–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.147>

11. Tapan NA, Yıldırım R, Günay ME. Analysis of past experimental data in literature to determine conditions for high performance in biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2016;10(4):422–434. <https://doi.org/10.1002/bbb.1650>

12. Islam A, Taufiq-Yap YH, Chan ES Moniruz-zaman M, Islam S, Nabi MN. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*. 2014;88:1200–1218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.037>

13. Gusniah A, Veny H, Hamzah F. Ultrasonic assisted enzymatic transesterification for biodiesel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019;58(2):581–589. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03570>

14. Sun S, Guo J, Duan X. Biodiesel prepara-

tion from Phoenix tree seed oil using ethanol as acyl acceptor. *Industrial Crops and Products*. 2019;137:270–275.

15. Yang XX, Wang YT, Yang YT, Feng EZ, Luo J, Zhang F, et al. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases. *Energy Conversion and Management*. 2018;164:112–121. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.085>

16. Abbah EC, Nwandikom GI, Ekwuonwu CC, Nwakuba NR. Effect of reaction temperature on the yield of biodiesel from neem seed oil. *American Journal of Energy Science*. 2016;3(3):16–20.

17. Leung DY, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. 2006;87(10):883–890. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003>

18. Singh D, Sharma D, Soni SL, Sharma S, Kumar D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel*. 2019;253:60–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>

19. Snåre M., Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Myllyoja J., Murzin D.Yu. Overview of catalytic methods for production of next generation biodiesel from natural oils and fats. *Sverkhkriticheskie fluïdy: teoriya i praktika*. = Supercritical Fluids: Theory and Practice. 2009;4(1):3–17. (In Russian)

20. Sarguzhieva BA. Alcoholysis and transesterification in the production process biofuel. *Nauka v tsentral'noi Rossii* = Science in Central Russia. 2015;5(7):75–84. (In Russian)

Критерии авторства

Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Алтынов А.А., Бальжанова А.Т., Белинская Н.С., Киргина М.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Алтынов А.А., Бальжанова А.Т., Белинская Н.С., Киргина М.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Белозерцева Наталья Евгеньевна, аспирант, Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30, Российская Федерация, ✉ e-mail: belozertsevanatasha@mail.ru

Contribution

Natalia E. Belozertseva, Ilya A. Bogdanov, Andrey A. Altynov, Aryuna T. Balzhanova, Nataliya S. Belinskaya, Maria V. Kirgina carried out the experimental work, summarized the material and wrote the manuscript. Natalia E. Belozertseva, Ilya A. Bogdanov, Andrey A. Altynov, Aryuna T. Balzhanova, Nataliya S. Belinskaya, Maria V. Kirgina have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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 AUTHORS

Natalia E. Belozertseva, Postgraduate Student, Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation, ✉ e-mail: belozertsevanatasha@mail.ru

Богданов Илья Александрович,
аспирант,
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30,
Российская Федерация,
e-mail: bogdanov_ilya@mail.ru

Алтынов Андрей Андреевич,
аспирант,
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30,
Российская Федерация,
e-mail: andrey_altun@mail.ru

Бальжанова Арюна Тогмитовна,
студентка,
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30,
Российская Федерация,
e-mail: balzhanova@mail.ru

Белинская Наталия Сергеевна,
к.т.н., научный сотрудник,
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30,
Российская Федерация,
e-mail: belinskaya@tpu.ru

Киргина Мария Владимировна,
к.т.н., доцент,
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30,
Российская Федерация,
e-mail: mkirgina@tpu.ru

Ilya A. Bogdanov,
Postgraduate Student,
Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., Tomsk 634050,
Russian Federation,
e-mail: bogdanov_ilya@mail.ru

Andrey A. Altynov,
Postgraduate Student,
Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., Tomsk 634050,
Russian Federation,
e-mail: andrey_altun@mail.ru

Aryuna T. Balzhanova,
Student,
Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., Tomsk 634050,
Russian Federation,
e-mail: balzhanova@mail.ru

Nataliya S. Belinskaya,
Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., Tomsk 634050,
Russian Federation,
e-mail: belinskaya@tpu.ru

Maria V. Kirgina,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., Tomsk 634050,
Russian Federation,
e-mail: mkirgina@tpu.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 66.040.262

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-124-132>

Термолизная переработка отходов гидролизного производства

© С.В. Гунич*, Е.В. Янчуковская**

* АО «Инновационно-технологические системы», г. Москва, Российская Федерация

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

Резюме: Одна из актуальных задач рационального природопользования – решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Накопленные отходы занимают значительные площади земли и выступают источником загрязнения окружающей среды, вследствие чего ухудшаются условия жизни человека. Количество некоторых углеродсодержащих отходов столь велико, что их рассматривают как вторичные техногенные сырьевые ресурсы. В частности, лигнин как составная часть древесины, в больших количествах скапливающийся в отвалах целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятий, может быть использован для получения широкого спектра продуктов – от ароматических альдегидов, спиртов до минеральных удобрений и кормовых добавок. Однако ввиду своей высокой устойчивости к микробиологическому разложению и способности к самовозгоранию (в сухом виде) лигнин является наиболее трудноутилизируемым остаточным продуктом. Недостатком существующих технологий его переработки является невозможность переработки больших объемов, а также удаленность перерабатывающих предприятий от мест хранения. В настоящей статье рассматривается возможность разложения лигнина на pilotной установке СВЧ-термолиза с целью его утилизации и получения целевых продуктов. Использование СВЧ-излучения сокращает время разложения лигнина по сравнению с традиционным способом, уменьшает объем утилизируемого вещества, обезвреживает и очищает его от патогенных микроорганизмов. Установка входит в состав действующего мусороперерабатывающего завода (г. Томбов). По результатам исследования определены технологические параметры процесса, представлен усредненный оценочный выход продуктов термолиза. Получаемый углеродный остаток может быть использован, например, для производства катализаторов и углеродных сорбентов, жидкая фракция – легкогорючих топливных фракций. Действующая система газоочистки делает процесс экологически безопасным.

Ключевые слова: гидролизное производство, переработка лигнина, опытная установка, термолиз, экологическая безопасность, целевые продукты

Информация о статье: Дата поступления 12 марта 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Термолизная переработка отходов гидролизного производства // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 124–132. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-124-132>

Thermolysis waste processing in hydrolysis production

Sergei V. Gunich*, Elena V. Yanchukovskaya**

* Society "Innovative technological systems", Moscow, Russian Federation

** Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: One of the urgent tasks of rational environmental management concerns the recycling of large-tonnages of industrial waste. Occupying significant landfill areas, accumulated waste acts as a source of environmental pollution, resulting in a decline in human living conditions. The great quantity of some carbon-

containing wastes leads to their consideration as secondary technogenic raw material resources. In particular, since comprising an integral part of the structure of wood and accumulating in large quantities in the wastes of paper pulp and hydrolysis plants, lignin potentially forms a promising basis for producing a wide range of products, including aromatic aldehydes, alcohols, mineral fertilisers and feed additives. However, due to its high resistance to microbiological decomposition and propensity to spontaneous combustion (in dry form), the utilisation of lignin for such purposes presents certain difficulties. Additional limitations affecting existing technologies for lignin processing include the inability to efficiently process large volumes, as well as the remoteness of processing enterprises from storage sites. In the present article, the decomposition of lignin in a microwave thermolysis pilot plant comprising part of an existing waste recycling plant (Tombov, Russia) is investigated in connection with its disposal and extraction of target products. Under the applied microwave radiation, the decomposition time of lignin is reduced in comparison with the traditional method. This is combined with a decrease in volume of utilised substance complemented by its neutralisation and cleaning of pathogenic microorganisms. Based on the results of the study, the technological parameters of the process are determined and the average estimated yield of thermolysis products is provided. The resulting carbon residue can be applied in the production of catalysts and carbon sorbents, while the liquid component can be used as a raw material for low-combustible fuel fractions. The existing gas cleaning system makes the process more environmentally friendly.

Keywords: hydrolysis production, lignin processing, pilot plant, thermolysis, environmental safety, target products

Information about the article: Received March 12, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Gunich SV, Yanchukovskaya EV. Thermolysis waste processing in hydrolysis production. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):124–132. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-124-132>

ВВЕДЕНИЕ

В Иркутской области, являющейся лидером среди регионов России по объемам лесозаготовок, накоплено немало отходов переработки древесины. Среди них – гидролизный лигнин, полимер, составная часть стенок клеток растений. Около городов Зима, Тулун и Усть-Кут скопилось около 3 млн т подобных отходов, оставшихся после ликвидации гидролизных заводов. К этому количеству необходимо прибавить отходы Бирюсинского гидролизного завода, а также 6,2 млн т шлам-лигнина, накопленного за годы работы Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Одной из проблем, связанных с хранением лигнина в отвалах, является его высокая горючесть.

Вопросам использования лигнина с максимальной эффективностью и минимальными затратами посвящен ряд работ [1–4]. Один из вариантов – переработка лигнина в органическое удобрение. Однако данный способ не позволяет перерабатывать большие объемы. Альтернативой может послужить термолизная утилизация отходов гидролизного производства с целью выработки газообразных, жидких и твердых продуктов [5–7].

Целью данного исследования являлось выявление возможности переработки гидролизного лигнина на установке СВЧ-термолиза, предназначенной для утилизации широкого спектра отходов II-V классов опасности [8], получение образцов продуктов термолиза и анализ их физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По заказу ОАО «Восточно-Сибирский комбинат биотехнологий» на опытно-полупромышленной (пилотной) установке термолиза твердых бытовых отходов «WUT-01» производительностью от 20 до 200 кг отходов в сутки в составе мусороперерабатывающего завода ООО «Комэк», г. Тамбов, были проведены исследования по определению технологических параметров процесса, количественного выхода продуктов термолизной переработки гидролизного лигнина, а также анализ их физико-химических свойств [9]. Установка предназначена для термической деструкции различных горючих твердых коммунальных (бытовых) отходов, биомассы, иловых осадков очистных сооружений сточных вод, древесно-растительных отходов, нефтешламов и др. [10].

Основной аппарат установки – реактор термолиза, представляет собой стальную сварную камеру прямоугольного сечения, выполненную из коррозионностойкой жаропрочной стали марки 20Х23Н18. Камера оборудована СВЧ-генератором, оснащена трубопроводами для подачи охлаждающей воды и водяного пара от парогенератора, соединенная газовым коллектором с системой фракционирования и возврата газообразных продуктов термолиза на горелки для сжигания отходов в камере сгорания.

В качестве сырья (объекта исследования) был отобран смешанный образец (объединенная проба) отходов из свалки лигнина бывшего предприятия ОАО «Тулунский гидролизный завод» (Иркутская область, г. Тулун).

Свойства поступившего на переработку сырья:

- влажность пробы отходов – 45–60 % масс.;
- плотность – 123 кг/м³;
- насыпная плотность в воздушно-сухом состоянии – около 200 кг/м³;
- температура сжигания – 750–850 °С;
- зольность – более 10 % масс.

Визуально отходы представляют собой перепревшие мелкодисперсные тонко измельченные древесные остатки различной крупности (преимущественно менее 5 мм) со слабо выраженным специфическим запахом дурно пахнущих газов (рис. 1).



Рис. 1. Образец исходного сырья для термолиза

Fig. 1. Thermolysis feed sample

Лигнин в количестве 20 кг загружали в реактор термолиза без предварительного измельчения и сушки. Процесс проводили до максимальной выработки газообразных летучих продуктов термообработки; скорость нагрева реактора составляла 200–300 °С/ч. Общее время цикла термолиза – 5–6 ч, в том числе: время нагрева до начала выделения летучих продуктов – 3–3,5 ч; период выделения летучих продуктов – 2–2,5 ч. Период охлаждения реактора – 12 ч. Диапазон рабочей температуры в реакционной камере – 750–850 °С. Давление в реакционной камере – атмосферное.

В интервале температур 120–300 °С наблюдалось активное образование водо-углеводородной эмульсии, направляемой в колонну фракционирования для конденсации при температуре 60–70 °С. Полученный конденсат представлял собой горючую вязкую жидкость бурого цвета с характерным запахом углеводородов и содержал выпаренную воду, частицы механических примесей исходного сырья и термолизных смол.

При высоких температурах исходное сырье без доступа воздуха разлагается на угольный остаток и горючий газ (смесь летучих углеводородов, окиси углерода, водорода и прочих газов),

выход и напор которого увеличивался с повышением температуры (рис. 2).



Рис. 2. Образец твердого остатка термолиза лигнина

Fig. 2. Lignin thermolysis solid residue sample

Остаток выгружали из печи при температурах выше температур самовоспламенения сажи (540 °С). Для безопасного обращения с углеродным веществом предусмотрена установка для сухого тушения, которое осуществляется циркулирующим воздухом, подаваемым газодувкой. В процессе продувки некоторая часть углерода сгорает, выделяя углекислый газ и водяные пары, которые вместе с потоком воздуха охлаждают нисходящий поток углеродных частиц до температуры 100–150 °С. Далее нагретые газы тушения проходят стадии обеспыливания в циклоне и мокрого пылеулавливания в скруббере. Теплота, принимаемая газами тушения, может утилизироваться в градирне либо в экономайзере (при наличии потребителя тепловой энергии). Образующиеся при тушении углерода стоки подаются на тонкослойный отстойник, где осветляются, а отстаиваемая часть (преимущественно мелкодисперсные частицы сажи и углеродного вещества) выводится на конвейер к основному потоку.

Получаемое углеродное вещество после стадии тушения направляется на установку гранулирования, объединенную с упаковочной машиной. Поскольку данное вещество имеет сравнительно низкую насыпную плотность и склонно к пылеобразованию, применяется его формование в пеллеты (цилиндрические гранулы диаметром 8 мм и длиной 20 мм) с последующей упаковкой в мешки-«бигбэги».

Чтобы разделить газообразные продукты термолиза на конденсируемую и неконденсируемую фракции, необходимо охлаждение газового потока. При этом допустим непосредственный контакт между горячим газовым потоком и теплоносителем (промывной водой). Процесс реализуется в насадочном скруббере, куда подается промывная вода и газы термолиза по противоточной схеме. Сконденсированная широкая

фракция углеводов направляется через отпарную колонну в приемную емкость.

Несконденсированные газы (так называемый синтез-газ) представляют собой смесь окиси углерода (CO), молекулярного водорода (H₂), диоксида углерода (CO₂), метана (CH₄), паров воды и некоторых органических соединений [11].

Синтез-газ откачивается из скруббера, подвергается осушке в адсорбере, заполненном силикагелем, очищается и направляется на дожигание в камеру сгорания реактора термолиза к горелке как вторичное газовое топливо (рис. 3).



Рис. 3. Горение синтез-газа, образующегося в процессе термолиза

Fig. 3. Combustion of synthesis gas generated during thermolysis

В результате этого часть вредных и токсичных компонентов, содержащихся в нем, окисляется, сгорает и выделяется в виде дымовых газов, что и обуславливает необходимость применения газоочистки.

Продукты сгорания топлива в реакторе термолиза (дымовые газы) откачиваются дымососом в систему газоочистки, где последовательно проходят стадию каталитической очистки в адсорбере и стадию мокрой очистки в газопромывателях. В качестве катализатора используется муллитокремнеземистое волокно с активированным углем и частицами оксида меди [12].

На данной стадии из потока дымовых газов улавливаются полиароматические и хлорорганические загрязняющие вещества (сажа, бензапирены, фураны, диоксиноподобные вещества). Для мокрой очистки дымовых газов используется 10%-й водный раствор карбамида, щелочи и гашеной извести (известкового молока), в результате чего газы очищаются от оксидов серы, азота, углерода. Очищенные и охлажденные дымовые

газы по вентиляционному каналу выбрасываются в атмосферу [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было проведено 6 экспериментов термолизной переработки лигнина с одинаковой массой загрузки, их результаты представлены в табл. 1.

Исследованы следующие технологические операции термолизной переработки исходного сырья:

- загрузка образца отходов в установку массой 20 кг;
- запуск и выход на рабочий режим (разогрев реактора до 800 °С;
- выпаривание содержащейся влаги (дренаж влаги в емкости через спускную арматуру установки);
- термолизная деструкция отходов;
- выработка жидких продуктов термолиза (жидкая текучая эмульсия), пригодных для разделения, перегонки, экстракции и иных методов фракционирования на водную фазу и фазу легкогорючих жидких топливных фракций;
- выработка горючего синтез-газа, используемого в качестве вторичного топлива для обогрева реактора в автотермическом режиме;
- выработка твердых продуктов (твердый угольный остаток), гранулируемых в пеллеты.

Для определения потребительских свойств угольного остатка изучили его элементный состав (углерод, водород, азот, сера, кислород) на мультиэлементном CHNS/O анализаторе Thermo Flash методом пиролиза с газо-хроматографическим анализом и на энергодисперсионном детекторе SSD X-Max (в комплекте с СЭМ JEOL 6510LV) энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом. Результаты представлены в табл. 2 и 3.

Углерод определяет способность вещества выделять тепло при горении в присутствии воздуха или чистого кислорода.

Среднее содержание углерода в образцах составляет 69–73 % масс. Разброс значений обусловлен, вероятно, неоднородностью проб. Одним из возможных объяснений меньшего содержания углерода в пробах может быть наличие в них некоторого количества минеральных частиц, содержащих кальций, калий и другие элементы.

Количество азота также важно для термохимической переработки вещества. Его некоторое повышение в угольном остатке связано, возможно, с наличием определенных компонентов в гидролизном сырье.

Сера является вредной примесью: в случае сжигания угольного остатка могут образовываться летучие сернистые соединения, загрязняющие атмосферу. Вместе с тем содержание серы, согласно данным табл. 2 и 3, изменяется от 0,3 до 0,5 % масс., что сопоставимо с содержанием ее в малосернистых углях.

Таблица 1

Результаты экспериментов термолиза

Table 1

Thermolysis experiment results

Усредненный оценочный выход продуктов термолиза, % от исходной массы в сухом виде			
Жидкие продукты	Газообразные продукты	Твердый угольный остаток	Непрореагировавшее исходное сырье (потери в разгрузочном патрубке и трубах)
21	48	29	2
Итого: 100			

Таблица 2

Содержание легких (биогенных) элементов в угольном остатке по данным энергодисперсионного анализа, % масс.

Table 2

Content of light (biogenic) elements in the coal residue according to energy dispersive analysis, % mass.

Элемент	Проба			Среднее
	1	2	3	
Углерод	75,30	67,30	76,70	73,10
Азот	—	13,00	—	13,00
Сера	0,45	0,31	—	0,38
Кислород	12,52	10,07	12,00	11,53
Общее содержание	88,27	90,68	88,70	—
Среднее по трем пробам	89,22			—

Таблица 3

Содержание легких (биогенных) элементов в угольном остатке по данным пиролиза, % масс.

Table 3

Content of light (biogenic) elements in the coal residue according to pyrolysis, % mass.

Элемент	Проба			Среднее
	1	2	3	
Водород	3,64	5,03	4,02	4,23
Углерод	67,38	70,65	69,51	69,18
Азот	5,05	7,40	7,71	6,72
Сера	0,53	0,51	0,44	0,49
Кислород	11,05	8,56	10,11	9,91
Общее содержание	87,65	92,15	91,79	—
Среднее по трем пробам	90,53			—

Энергодисперсионным анализом в образцах угольного остатка определили содержание галогенов (F, Cl, Br, I), основных металлов (Mg, Na, Al, Ca, K, Fe), иных элементов (Zn, Cu, Ba, P, Si), тяжелых металлов, таких как Pb, Cd, Hg.

В различных образцах отмечено содержание, % масс.: фосфора – до 0,2; бария – меньше 0,3; кремния – до 0,9. Общее содержание металлов в угольном остатке – до 6 % масс. Галогены также содержатся в небольших количествах.

Присутствие таких токсичных элементов, как свинец, кадмий, ртуть, выявлено в незначительных количествах. Например, ртути – до 0,1 % масс (в различных сортах угля содержание ртути колеблется от 0,09 до 0,39 % масс.).

Результаты сравнительного анализа показателей послереакционной плотности (одна из

основных характеристик металлургического кокса, определяющая его восстановительную способность в пирометаллургических процессах) угольного остатка и кокса каменноугольного показаны в табл. 4.

Качественное и количественное определение компонентного состава синтез-газа осуществляли методом газовой хроматографии с детектированием по теплопроводности на 4-х канальном газовом хроматографе Varian CP-4900 (США), с пламенно-ионизационным детектированием на хроматографе Varian 3800 (США), с масс-спектрометрическим детектированием на хроматографе Varian 3800 (США). Для обработки хроматографических данных применялось программное обеспечение Varian (США). Результаты итогового анализа представлены в табл. 5.

Таблица 4

Показатели послереакционной плотности угольного остатка и кокса

Table 4

Post-reaction density indicators of the coal residue and coke

Опыт	Послереакционная плотность угольного остатка и кокса CSR, %, по ASTM D 5341–93a		
	Опытный образец угольного остатка, крупность 3–5 мм	Кокс металлургический крупностью, мм,	
		60–80	40–60
1	47,9	51,3	56,1
2	45,2	52,8	58,3
3	46,3	52,5	58,0
4	47,8	51,9	57,5
5	46,8	52,0	57,7
Среднее	46,8	52,1	57,5
Ошибка, %	9,6	11,3	7,9

Таблица 5

Содержание компонентов синтез-газа

Table 5

Composition of the synthesis gas

Компонент	Формула	Содержание, % об.
Водород	H ₂	40,920
Моноксид углерода	CO	035,70
Диоксид углерода	CO ₂	0,030
Метан	CH ₄	0,006
Этан	C ₂ H ₆	0,002
Этилен	C ₂ H ₄	0,002
Воздух	O ₂ +N ₂ (~21/78)	23,290

Установлено, что в составе синтез-газа не содержатся летучие органические соединения с молекулярной массой в диапазоне 33–500. Преимущественными компонентами синтез-газа являются моноксид углерода и водород, присутствие которых и определяет его тепло-творную способность. Наличие воздуха в синтез-газе обусловлено, вероятно, попаданием воздушного потока в объект исследования при пробоотборе.

После разгонки органического слоя жидкой текучей эмульсии был проведен анализ полученных фракций на групповой состав при температурах <120 °C и >120 °C (до 210 °C). Групповой состав фракции в интервале температур 120–210 °C представлен в табл. 6.

Таблица 6

Групповой состав фракции 120–210 °C

Table 6

Group composition of the fraction 120–210 °C

Класс соединений	Содержание, % масс.
Ароматические соединения	60,23
Олефины	21,54
Парафины	6,83
Соединения, которые не удалось определить	8,70

Содержание серы в полученных после разгонки фракциях анализировали на энергодисперсионном анализаторе серы АСЭ-1 (табл. 7).

Таблица 7

Содержание серы во фракциях

Table 7

Sulfur content in fractions

Фракция, °C	Содержание серы, % масс.
<120	0,15
120–210	0,25

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты показали, что технология термолизной переработки, реализованная в масштабе пилотной установки «WUT-01», позволяет утилизировать промышленные отходы гидролизного производства с получением целевых продуктов – синтез-газа, жидких углеводородных фракций, угольных пеллет.

Масса и объем исходного сырья сокращаются в 4–5 раз в зависимости от его состава и технологических особенностей процесса. Применяемая переработка лигнина в отличие от традиционного способа нагрева уменьшает время его разложения (в зависимости от влажности исходного материала) до 5–6 ч.

Как показал теплотехнический анализ проб, полученный в процессе термолиза угольный остаток (в зависимости от содержания минеральных примесей в исходном лигнине) по теплоте сгорания (25–30 МДж/кг) аналогичен топливу RDF и каменноугольному полукоксу [14]. Показатель послереакционной плотности угольного остатка соответствует значениям данного показателя металлургического кокса.

При дальнейших исследованиях свойств жидких фракций и угольного остатка можно будет давать рекомендации по их практическому применению [15, 16].

Использование вырабатываемого газообразного топлива для нагрева реактора термо-

лиза позволяет экономить общие эксплуатационные затраты процесса термической переработки отходов.

Благодаря наличию системы газоочистки рассматриваемый процесс является технически надежным и экологически безопасным.

Выполнен расчет количества теплоты, необходимого для передачи в единицу времени объему вещества в реакторе; установлена согласованность параметров СВЧ-излучения (частота, тип волны) с физико-химическими характеристи-

ками лигнина (проводимость, диэлектрическая и магнитная проницаемость, однородность), целью которой является достижение полного поглощения излучения при его равномерном распределении по объему реакционной зоны.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют приступить к разработке технологии термолизной переработки гидролизного лигнина и проектированию специальных многокамерных модульных реакторов непрерывного действия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Huang Y.-F., Chiueh P.-T., Kuan W.-H., Lo S.-L. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis // *Energy*. 2015. Vol. 89. P. 974–981. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.035>

2. Lo S.-L., Huang Y.-F., Chiueh P.-T., Kuan W.-H. Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 105. P. 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.277>

3. Morgan H.M.Jr., Bu Q., Liang J., Liu Y., Mao H., Shi A., et al. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals // *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 230. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.059>

4. Liu Q., Wang S., Zheng Y., Luo Z., Cen K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008. Vol. 82. Issue 1. P. 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>

5. Garcia-Nunez J.A., Pelaez-Samaniego M.R., Garcia-Perez M.E., Fonts I., Abrego J., Westerhof R.J.M., et al. Historical developments of pyrolysis reactors: a review // *Energy and Fuels*. 2017. Vol. 31. Issue 6. P. 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>

6. Huang Y.-F., Chiueh P.-T., Kuan W.-H., Lo S.-L. Product distribution and heating performance of lignocellulosic biomass pyrolysis using microwave heating // *Energy Procedia*. 2018. Vol. 152. P. 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.09.092>

7. Gauthier G., Melkior T., Grateau M., Thiery S., Sylvain S. Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: New experimental developments and results // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 104. P. 521–530. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.017>

8. Chen P., Xie Q., Addy M., Zhou W., Liu Y., Wang Y., et al. Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 215. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.094>

9. Пат. № 2013126238А, Российская Федерация. Способ переработки бытовых и производ-

ственных отходов в печное топливо и углеродное вещество и устройство для его осуществления / С.В. Гунич, Т.И. Малышева; заявитель и патентообладатель С.В. Гунич, Т.И. Малышева; заявл. 10.06.2013; опубл. 20.12.2014. Бюл. № 35.

10. Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. Анализ современных методов переработки твердых бытовых отходов // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. N 2 (13). С. 110–115.

11. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Анализ процессов пиролиза отходов производства и потребления // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. N 1 (16). С. 86–93.

12. Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. Переработка илового осадка очистных сооружений // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. N 1. С. 183–188. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-183-187>

13. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Очистка продуктов сгорания топлива установки переработки твердых бытовых отходов // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018. Т. 8. N 1. С. 92–98. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-92-98>

14. Beneroso D., Arenillas A., Montes-Moran M.A., Bermudez J.M., Mortier N., Verstichel S., et al. Ecotoxicity tests on solid residues from microwave induced pyrolysis of different organic residues: An addendum // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016. Vol. 121. P. 329–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.013>

15. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101. P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>

16. Correa C.R., Hehr T., Voglhuber-Slavinsky A., Rauscher Y., Kruse A. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 140. P. 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.007>

REFERENCES

1. Huang Y-F, Chiueh P-T, Kuan W-H, Lo S-L. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyroly-

sis. *Energy*. 2015;89:974–981. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.035>

2. Lo S-L, Huang Y-F, Chiueh P-T, Kuan W-H.

Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Energy Procedia*. 2017;105:41–46. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.277>

3. Morgan HMJr, Bu Q, Liang J, Liu Y, Mao H, Shi A, et al. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals. *Bioresource Technology*. 2017;230: 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.059>

4. Liu Q, Wang S, Zheng Y, Luo Z, Cen K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008;82(1):170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>

5. Garcia-Nunez JA, Pelaez-Samaniego MR, Garcia-Perez ME, Fonts I, Abrego J, Westerhof RJM, et al. Historical developments of pyrolysis reactors: a review. *Energy and Fuels*. 2017;31(6): 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>

6. Huang Y-F, Chiueh P-T, Kuan W-H, Lo S-L. Product distribution and heating performance of lignocellulosic biomass pyrolysis using microwave heating. *Energy Procedia*. 2018;152:910–915. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.09.092>

7. Gauthier G, Melkior T, Grateau M, Thiery S, Sylvain S. Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: New experimental developments and results. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;104:521–530. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.017>

8. Chen P, Xie Q, Addy M, Zhou W, Liu Y, Wang Y, et al. Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresource Technology*. 2016;215:163–172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.094>

9. Gunich SV, Malysheva TI. *Method for processing of domestic and productive wastes in the stove fuel and carbon substance and device for its realization*. Patent RF, no. 2013126238A; 2014. (In Russian)

10. Gunich SV, Yanchukovskaya EV, Dneprovskaya NI. Analysis of modern methods of hard domestic wastes processing. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2015;2:110–115. (In Russian)

11. Gunich SV, Yanchukovskaya EV. Analysis of processes of pyrolysis of wastes of production and consumption. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2016;1:86–93. (In Russian)

12. Gunich SV, Yanchukovskaya EV, Dneprovskaya NN. Processing of sludge treatment facilities. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2017;7(1): 183–187. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-183-187>

13. Gunich SV, Yanchukovskaya EV. Cleaning of fuel combustion products in a solid domestic waste treatment plant. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018;8(1):92–98. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-92-98>

14. Beneroso D, Arenillas A, Montes-Moran MA, Bermudez JM, Mortier N, Verstichel S, et al. Ecotoxicity tests on solid residues from microwave induced pyrolysis of different organic residues: An addendum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016;121:329–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.013>

15. Burhenne L, Messmer J, Aicher T, Laborie M-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;101:177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>

16. Correa CR, Hehr T, Voglhuber-Slavinsky A, Rauscher Y, Kruse A. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019;140:137–147. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.007>

Критерии авторства

Гунич С.В., Янчуковская Е.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Sergei V. Gunich, Elena V. Yanchukovskaya, carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Sergei V. Gunich, Elena V. Yanchukovskaya have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гунич Сергей Васильевич,
генеральный директор,
АО «Инновационно-технологические системы»,
107140, г. Москва,
ул. Верхняя Красносельская, 9,
Российская Федерация,
✉ e-mail: e.t.systems@mail.ru

Янчуковская Елена Владимировна,
к.т.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: lenyan@istu.edu

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei V. Gunich,
Director General,
Society «Innovative technological systems»,
9 Verkhnyaya Krasnoselskaya St.,
Moscow 107140, Russian Federation,
✉ e-mail: e.t.systems@mail.ru

Elena V. Yanchukovskaya,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University 83,
Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: lenyan@istu.edu

Оригинальная статья / Original article

УДК 661.183 : 669.213

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139>

Адсорбционное извлечение никеля(II) из водных растворов техногенного характера

© Г.Н. Дударева, Н.В. Иринчинова, В.И. Дударев

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

Резюме: Разработана схема основного аппаратного узла для адсорбционного извлечения никеля из промышленных растворов, образующихся при переработке окисленных никелевых руд. Растворы представляют собой водную вытяжку комплексных соединений переходных металлов из руды с исходным содержанием никеля 1–2 %. Ступенчатая обработка растворов ориентирована на последовательное осаждение металлов аммиачной водой в виде гидроксидов, их декантационное и фильтратационное отделение и т.д., что существенно усложняет процесс получения целевого металла. Адсорбционный процесс значительно повышает экономическую эффективность извлечения ценного металла. По своим свойствам углеродные сорбенты отличаются химической устойчивостью, выдерживая жесткие условия высокотемпературного воздействия, противостоят сильноокислотной и сильнощелочной обработке. При этом они имеют развитую пористую структуру, значительную удельную поверхность и механическую прочность. Никель извлекается углеродными адсорбентами из растворов в слабощелочной среде при повышенной температуре. Схема узла извлечения ионов никеля(II) адсорбционным методом основана на использовании адсорбера с псевдоожиженным слоем, для которого вычислены эксплуатационные параметры на основе изучения непосредственно сорбции ионов никеля. Процесс адсорбционного извлечения ионов никеля(II) позволяет производить его полное селективное отделение и получение после десорбции насыщенного раствора, пригодного для прямого электролитического получения металла.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, селективное извлечение никеля, водные растворы

Информация о статье: Дата поступления 13 мая 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И. Адсорбционное извлечение никеля(II) из водных растворов техногенного характера. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 133–139. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139>

Adsorption extraction of nickel (II) from industrial aqueous solutions

Galina N. Dudareva, Nadejda V. Irinchinova, Vladimir I. Dudarev

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: A scheme for the primary unit of a technological means for the adsorption extraction of nickel from industrial solutions resulting from the processing of oxidised nickel ores is presented. The solutions comprise an aqueous extract of complex compounds of transition metals from an ore having an initial nickel content of 1–2 %. The traditional stepwise treatment of the solutions is oriented towards sequential precipitation of metals by ammonia water in the form of hydroxides, involving their decantation and filtration, etc., which significantly complicates the process of obtaining the target metal. The adsorption process significantly increases the economic efficiency of the extraction process for this valuable metal. In terms of their properties, carbon sorbents are chemically resistant, able to endure the harsh conditions of high temperature exposure and treatments based on strongly acidic and strongly alkaline solutions. Moreover, such sorbents have a developed porous structure, a significant specific surface area and high mechanical strength. The process of nickel extraction using carbon adsorbents from solutions in a weakly alkaline environment at elevated temperatures is described. The scheme of the nickel (II) ion extraction by adsorption unit is based on the use of a fluidised bed whose operational parameters are calculated directly by studying the sorption of nickel ions. The adsorp-

tion extraction of nickel (II) ions facilitates the complete selective separation and derivation of the metal following desorption of a saturated solution making the process suitable for direct electrolytic metal production.

Keywords: carbon adsorbents, selective nickel recovery, aqueous solutions

Information about the article: Received May 13, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Dudareva GN, Irinchinova NV, Dudarev VI. Adsorption extraction of nickel (II) from industrial aqueous solutions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):133–139. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139>

ВВЕДЕНИЕ

Никельсодержащие окисленные руды являются одним из проблемных видов сырья для производства никеля [1]. В состав руды входят такие металлы, как железо, алюминий, никель, хром, кобальт, марганец, магний, кальций [2]. По инновационной технологии руда обрабатывается при высокой температуре хлоридом аммония, далее выполняется водное выщелачивание и последовательное осаждение металлов аммиачной водой в виде гидроксидов, их декантационное и фильтрационное отделение [3]. Образующиеся растворы представляют собой водную вытяжку комплексных соединений переходных металлов из руды. При содержании в руде 1–2 % никеля такой передел является весьма длительным и не обеспечивает рентабельности производства никеля [4]. Одним из доступных и реальных путей решения этой проблемы является применение сорбционного способа, являющегося удобным и эффективным процессом при использовании углеродных адсорбентов [5]. Такие адсорбенты по своей природе способны выдерживать действие высоких температур и давления, агрессивных сред, механического воздействия [6]. Способ является высокоселективным в определенных условиях [7]. Для многократного использования адсорбента его емкость можно восстанавливать химическими или термохимическими процессами. Кроме того, адсорбционные процессы легко поддаются контролю и автоматизации. Адсорбционным способом возможно концентрирование никеля из большого объема производственных стоков в насыщенный раствор, пригодный для непосредственного электролитического выделения металла [8].

Целью настоящего исследования являлась разработка схемы и аппаратное оформление эффективного адсорбционного узла извлечения ионов никеля(II) из промышленных растворов с использованием новых углеродных адсорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные адсорбенты, использованные в данной работе, получены парогазовой активацией термообработанных каменных углей и представляют собой черные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от

1 до 2 мм, удельной поверхностью 550 м²/г, механической прочностью 82 %, суммарным объемом пор (по воде) 0,61 см³/г, сорбционной активностью по йоду 84 %, насыпной плотностью 560 г/дм³. Адсорбенты предварительно модифицировали органическим реагентом – диметилглиоксимом (ДМГ), избирательно взаимодействующим с ионами никеля(II) [9]. Модифицирование адсорбентов ДМГ проводили из 10 %-го раствора гидроксида натрия (NaOH) и 96 %-го этилового спирта (C₂H₅OH). При модифицировании использовали стандартный прием пропитки адсорбентов и последующего доведения образцов до постоянного веса. Адсорбцию никеля из производственных растворов проводили в статических условиях. Испытательный раствор объемом 50 см³ помещали в коническую колбу вместимостью 0,25 дм³, добавляли 1 г модифицированного сорбента и при перемешивании раствор аммиака (NH₃) до pH = 9,5–10 по универсальной индикаторной бумаге. Смесь перемешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке. Далее адсорбент отфильтровывали на бумажный фильтр и направляли на регенерацию. Фильтр ополаскивали 3–5 мл 0,1 N раствором соляной кислоты (HCl) и водой по каплям до нейтральной реакции. Фильтрат количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливали необходимые реактивы и доводили до метки дистиллированной водой. Количественное определение никеля проводили по методике с N-ацил-ацетгидразином [10]. Для определения количества сорбированного никеля сорбент подвергали регенерации с одновременным концентрированием никеля в малом объеме элюента. Модифицированные углеродные адсорбенты способны эффективно извлекать ионы никеля(II) из слабощелочной водной среды. Сорбционная емкость адсорбентов в отношении ионов никеля(II), определенная в статическом режиме, составляла 0,35 ммоль/г (при температуре 294 К), а динамическая обменная емкость – 85 % от статической (0,30 ммоль/г при той же температуре) [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная схема включает адсорбци-

онное извлечение никеля из определенного объема водных растворов модифицированным углеродным адсорбентом и аналитическое определение фотометрическим методом остаточной концентрации никеля в очищенном стоке [12].

Схема узла извлечения ионов никеля(II) сорбционным методом основана на использовании стандартного адсорбера с псевдооживленным слоем адсорбента. Растворы предварительно корректируются по кислотности среды. Оптимальную кислотность среды (рН = 9,5) создают добавлением раствора гидроксида аммония. Далее раствор насосом подается в нижнюю корпусную часть адсорбера, где осуществляется адсорбционный процесс. Аппараты с псевдооживленным слоем адсорбента имеют ряд преимуществ по сравнению с другими конструкциями адсорберов: большая площадь контакта фаз при том же объеме загрузки, большее время контакта фаз. Для работы была выбрана конструкция адсорбера в виде цилиндрической колонны с конусообразной нижней частью и распределительными решетками внутри аппарата. В лабораторных условиях лучшие сорбционные характеристики адсорбентов проявились в статическом режиме. Для организации непрерывного процесса извлечения использовали два адсорбера: после насыщения углеродного адсорбента в первом аппарате его переключали на перезагрузку, а второй включали на сорбцию. Во время перезагрузки адсорбент направлялся в десорбер, оснащенный мешалкой, куда подавался 1 %-й раствор соляной кислоты. Концентрированный раствор никеля(II) после десорбции предлагается возвращать в производство для дальнейшего использования. Расчет основных параметров адсорбера производили согласно СНиП 2.04.03-85¹ с учетом данных, полученных в ходе опытных исследований.

В промышленных установках высота псевдооживленного слоя в 1,2–1,5 раза выше высоты неподвижного слоя² [13].

Скорость потока промышленного раствора находили из соотношения:

$$Re = wdp_{ж} / \mu_{ж},$$

где Re – критерий Рейнольдса; d – диаметр шара того же объема, что и частица, м; ε_{nc} – порозность псевдооживленного слоя; $\mu_{ж}$ – динамическая вязкость воды, равная 0,0101 Па·с.

Критерий Архимеда вычисляли по формуле:

$$Ar = \frac{D^3 \cdot \rho_{ж}^2 \cdot g \cdot (\rho_T \pm \rho_{ж})}{\mu_{ж}^2 \cdot \rho_{ж}} = 13134,44.$$

где $\rho_{ж}$ – плотность воды, км/м³; g – ускорение

свободного падения, м/с²; ρ_T – истинная плотность адсорбента, км/м³.

Критерий Рейнольдса, рассчитанный по формуле

$$Re = \frac{Ar \varepsilon_{nc}^{4,75}}{18 + 0,61 \sqrt{Ar \varepsilon_{nc}^{4,75}}}$$

равен 15,51. Далее с учетом вычисленного значения Re определили скорость потока воды w , м/с:

$$w = \frac{Re \cdot \mu_{ж}}{dp_{ж}} = 0,01.$$

Диаметр аппарата определяли из уравнения расхода:

$$D_a = \sqrt{\frac{4q_w}{\pi w}} = 1,88.$$

Примем диаметр аппарата $D_a = 2$.

Высота неподвижного слоя H_0 связана с высотой псевдооживленного следующим соотношением [13]:

$$(1 - \varepsilon_H) \cdot H_0 = (1 - \varepsilon_{nc}) \cdot H_{nc},$$

где $\varepsilon_{nc} = \left(\frac{18Re + 0,36Re^2}{Ar} \right) \cdot 0,21 = 0,64$ – порозность псевдооживленного слоя.

Тогда высота псевдооживленного слоя, м, равна:

$$H_{nc} = \frac{H_0(1 - \varepsilon_0)}{1 - \varepsilon_0} = 1,4.$$

Объем псевдооживленного слоя равен 3,91 м³.

Скорость потока раствора должна быть меньше скорости начала псевдооживления, которая для слоя сферических частиц может быть найдена из соотношения [14]

$$Re_{onc} = w_{nc} dp_{ж} / \mu_{ж},$$

где $Re_{onc} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}} = 6,57$ – критическое

значение модифицированного критерия Рейнольдса; w_{nc} – скорость начала псевдооживления, м/с; d – диаметр шара того же объема, что и частица, м.

¹ СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения (с изменением № 1); утв. постановлением Госкомитета СССР по делам строительства от 21.05.1985 г. № 71.

² Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / под ред. Ю.И. Дытнерского. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1991. 496 с.

Рассчитанное значение скорости начала псевдооживления составило 0,005 м/с. Критическая скорость начала псевдооживления выше скорости потока жидкости, что обеспечивает нормальные условия движения адсорбента через аппарат.

Скорость уноса рассчитывали из уравнения

$$w_y = \frac{Re_y \nu}{d},$$

где ν – кинематическая вязкость воды, равная 10^{-6} м²/с.

При минимальном размере частиц адсорбента $d = 0,5 \cdot 10^{-3}$ м критерий Архимеда равен:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot \rho_{ж}^2 \cdot g \cdot (\rho_T - \rho_{ж})}{\mu_{ж}^2 \cdot \rho_{ж}} = 840,6.$$

Соответствующий данному критерию Архимеда критерий Рейнольдса равен:

$$Re_y = \frac{Ar}{18 + 0,61\sqrt{Ar}} = 23,56.$$

Тогда скорость уноса будет равна 0,05 м/с.

При расчете получено следующее соотношение скоростей начала псевдооживления, рабочего потока и скорости уноса: $0,005 < 0,01 < 0,05$ м/с, что вполне соответствует реальному процессу.

При среднем размере частиц адсорбента $d = 1,25 \cdot 10^{-3}$ м и скорости уноса 0,05 м/с критерий Рейнольдса равен 58,89, порозность слоя – 0,69. Тогда высота слоя, соответствующая началу уноса, будет равна:

$$H_y = \frac{H_0(1 - \varepsilon_0)}{1 - \varepsilon_y} = 1,63.$$

Высота неподвижного слоя $H_0 = 1$ м; псевдооживленного – $H_{nc} = 1,4$ м; высота слоя, соответствующая началу уноса, $H_y = 1,63$ при общей высоте адсорбера $H = 2,5$ м.

Расход адсорбента определяли, приняв, что на выходе из аппарата адсорбент полностью насыщен. Массовый расход адсорбента, кг/ч, рассчитанный как

$$G = \frac{q_w}{A} (C_H - C_K),$$

Равен 2,5 здесь A – емкость адсорбента, определенная по изотерме сорбции, г/кг.

Для расчета площади поверхности контакта фаз примем, что частицы имеют сферическую форму. В таком случае объем одной частицы равен:

$$V_q = \frac{\pi d^3}{6} = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3.$$

Площадь одной частицы:

$$S_q = \pi d^2 = 4,91 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2.$$

Объем загрузки, который будет учитывать только объем частиц адсорбента, рассчитывается по формуле

$$V_3 = H_0 S_0 \varepsilon_0 = 1,42 \cdot \text{м}^3,$$

где S_0 – площадь адсорбера; H_0 – высота загрузки.

Число частиц, вступающих в контакт с жидкой фазой, рассчитывается как

$$N = \frac{V_3}{V_q} = 1,39 \cdot 10^9.$$

Площадь контакта фаз в псевдооживленном слое равна:

$$S_{к.ф.пс.} = N S_q = 6801,24 \text{ м}^2.$$

Площадь контакта фаз в неподвижном слое:

$$S_{к.ф.н.} = V_3 a = 906,83 \text{ м}^2,$$

где a – удельная поверхность адсорбента, м²/м³.

В псевдооживленном слое площадь контакта фаз значительно больше. Этот факт позволяет судить о рациональности применения аппаратов с псевдооживленным слоем.

Время контакта фаз для псевдооживленного слоя рассчитывается по формуле:

$$t_{кф} = \frac{V_{зпс}}{q_w} = \frac{\pi^2 H_{пс}}{q_w} = 1166,88 \text{ с} = 19 \text{ мин.}$$

При неподвижном слое адсорбента скорость потока $W = q_w / S_0 = 0,0012$ м/с. Учитывая, что высота неподвижного слоя $H_0 = 1$ м, получим:

$$t_{кф} = \frac{H_0}{W} = 33,45 \text{ с} = 13,89 \text{ мин.}$$

При условии обеспечения необходимого расхода время контакта фаз в псевдооживленном слое выше, чем в неподвижном.

Рассчитаем продолжительность работы адсорбционной установки t_{ads} до проскока (при одном адсорбере, находящемся в процессе перегрузки) для $Re > 4$, ч:

$$t_{ads} = \frac{p_{Т}^{Hac}}{D_{sb}^{max} W} \left\{ H_{tot} - \frac{W}{\beta} \left[\frac{1}{p} \ln \left(\frac{C_H}{C_K} - 1 \right) + \ln \left(1 - \frac{C_K}{C_H} \right) + 1 \right] \right\} = 240,$$

где $D_{sb}^{max} = \frac{C_H - C_0}{a_{sb}^{min}}$ – минимальная доза адсор-

бента, кг/м³; H_{tot} – общая высота загрузки адсор-

бента в установке с учетом резервного адсорбе-

ра, м; $P = C_H / C_{0,5}$; $C_{0,5} = 15 \frac{C_s^{0,5072}}{K_p^{0,39282,6759}}$, моль/м³; C_s – растворимость никеля в воде, $C_s = 12,48$ моль/м³; K_p – константа равновесия, $K_p = 1490$ при 294 К (1730 при 314 К); γ – отношение молярного объема данного вещества к молярному объему стандартного вещества.

С учетом того, что каждый аппарат работает три цикла и степень очистки в каждом последующем на 10 % ниже, чем в предыдущем, общее время работы одного адсорбера до перезагрузки угля составляет 648 ч.

Переключение адсорберов обычно производится раньше полного насыщения загрузки, поскольку при времени, граничащем со временем полного насыщения адсорбента, концентрация металлов в растворе близка к равновесной и скорость сорбции снижается.

Результаты расчетов параметров адсорбера представлены в таблице.

Технико-экономическое обоснование и сравнение предложенного технологического способа очистки стоков от никеля с современными действующими технологиями выполнено с учетом минимизации производственных затрат на дополнительные операции с растворами [14–19].

**Характеристики адсорбера
с псевдооживленным слоем
для извлечения ионов никеля(II)**

**Characteristics of fluidized bed adsorber
for extraction of nickel (II) ions**

Показатель	Значение
Размер частиц адсорбента, мм	0,5–2,0
Общая площадь работающих адсорберов, м ²	2,83
Высота загрузки одного адсорбера, м	1
Скорость перемещения воды, м/с	0,01
Высота адсорбера, м	2,5
Диаметр адсорбера, м	2
Массовый расход адсорбента, кг/ч	2,5
Продолжительность работы одного адсорбера до регенерации адсорбента, ч	240
Продолжительность работы одного адсорбера до перезагрузки адсорбента, ч	648

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана схема адсорбционного извлечения ионов никеля(II) из водных растворов техногенного характера и его аппаратное оформление на основании расчета оптимальных параметров. Предложенная схема может быть рекомендована для селективного извлечения никеля из промышленных растворов, образующихся при переработке окисленных никелевых руд.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. В 3 т. Т. 2. М.: Изд-во ООО «Наука и технологии», 2001. 468 с.
2. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Хлораммонийная технология переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2011. N 1. С. 18–21.
3. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Климова О.В., Минаева Л.А., Рандин О.И. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. N 1 (81). С. 16–23.
4. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 442 с.
5. Леонов С.Б., Домрачева В.А., Елшин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Рандин О.И. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей: монография. Иркутск: Из-во ИРГТУ, 2000. 268 с.
6. Дударева Г.Н. Сорбционное концентрирование и аналитическое определение никеля: монография. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2015. 154 с.
7. Дударева Г.Н., Везенцев А.И. Углеродные сорбенты для избирательного извлечения никеля(II) из водных растворов // Научные ведомости Белгородского университета. Серия: Естественные науки. 2013. N 10 (153). С. 125–130.
8. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Тэхника. 1989. 199 с.
9. Дударева Г.Н., Рандин О.И. Сорбция ионов никеля(II) модифицированными углеродными сорбентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. N 1 (4). С. 34–38.
10. Dudareva G.N., Nguen N.A.T., Syrykh Yu.S., Petukhova G.A. Adsorption of nickel (II) ions on carbon adsorbents // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49. Issue 4. P. 413–420. <https://doi.org/10.1134/S2070205113040023>
11. Nguen N.A.T., Dudareva G.N. The mechanism of nickel(II) adsorption using AD-05-2 and sibunit carbon adsorbents // Journal of Science and Technology. 2012. Vol. 50. N 3B. P. 26–31.
12. Dudareva G.N., Randin O.I., Petukhova G.A., Vakul'skaya T.I. On the mechanism of sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. Vol. 51. Issue 6. P. 939–943. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060064>
13. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 810 с.
14. Колмачихина О.Б., Набойченко С.С., Бошняк М.В., Галимьянов А.Р. Выщелачивание

окисленных руд с предварительным хлорирующим обжигом // Цветные металлы. 2019. N 2. С. 21–25. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.03>

15. Серпокровлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. 261 с.

16. Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. Современные проблемы пирометаллургической переработки окисленных никелевых руд России // Цветные металлы. 2016. N 11 (887). С. 50–56. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.11.04>

17. Mu W., Cui F., Huang Z., Zhai Y., Xu Q., Luo S. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-

temperature roasting system // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 177. P. 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.260>

18. Дударев В.И., Иринчинова Н.В., Филатова Е.Г. Адсорбция ионов никеля(II) из водных растворов углеродными адсорбентами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. N 1. С. 75–80. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017601.5455>

19. Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I., Petukhova G.A. Study of removal of nickel (II) from aqueous solutions by sorption // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. Vol. 55. Issue 5. P. 841–848. <https://doi.org/10.1134/S2070205119050071>

REFERENCES

1. Reznik ID, Ermakov GP, Shneerson YaM. *Nikel'*. Vol. 2. Moscow: Nauka i tekhnologii; 2001. 468 p. (In Russian)

2. Andreev AA, Dyachenko AN, Kraydenko RI. Chlorine-ammonium technology for processing of oxidized nickel ores. *Tsvetnye Metally*. 2011; 1:18–21. (In Russian)

3. Dudarev VI, Filatova EG, Dudareva GN, Klimova OV, Minaeva LA, Randin OI. Sorption concentration of heavy metals and determination of nickel in industrial solutions. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials. 2015;1:16–23. (In Russian)

4. Utkin NI. *Non-ferrous metal production*. Moscow: Intermet Inzhiniring; 2000. 442 p. (In Russian)

5. Leonov SB, Domracheva VA, Elshin VV, Dudarev VI, Oznobihin LM, Randin OI. *Carbon sorbents on the basis of coal*. Irkutsk: Irkutsk State Technical University; 2000. 268 p. (In Russian)

6. Dudareva GN. *Sorptive concentration and analytical determination of nickel*. Irkutsk: Irkutsk National Research Technical University; 2015. 154 p. (In Russian)

7. Dudareva GN, Vezentsev AI. Carbon sorbents for selective extraction of nickel (II) from aqueous solutions. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki* = Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural Sciences. 2013;10:125–130. (In Russian)

8. Zapol'skii AK, Obraztsov VV. *Complex processing of the galvanic production sewage*. Kiev: Tekhnika; 1989. 199 p. (In Russian)

9. Dudareva GN, Randin OI. The sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2013;1:34–38. (In Russian)

10. Dudareva GN, Nguen NAT, Syrykh YuS, Petukhova GA. Adsorption of nickel(II) ions on Carbon Adsorbents. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013;49(4):413–420. <https://doi.org/10.1134/S2070205113040023>

11. Nguen NAT, Dudareva GN. The mechanism of nickel (II) adsorption using AD-05-2 and sunit carbon adsorbents. *Journal of Science and Technology*. 2012;50(3B)26–31.

12. Dudareva GN, Randin OI, Petukhova GA, Vakul'skaya TI. On the mechanism of sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015;51(6):939–943. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060064>

13. Gel'perin NI. *Basic processes and apparatuses of chemical technology*. Moscow: Khimiya; 1981. 810 p. (In Russian)

14. Kolmachikhina OB, Naboichenko SS, Bosnyak MV, Galimyanov AR. Oxidized nickel ore leaching with preliminary chloridizing roasting. *Tsvetnye Metally*. 2019;2:21–25. (In Russian) <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.03>

15. Serpokrylov NS, Vil'son EV, Getmantsev SV, Marochkin AA. *Ecology of wastewater treatment by physico-chemical methods*. Moscow: Izdatel'stvo Associacii stroitel'nyh vuzov; 2009. 261 p. (In Russian)

16. Tsemekhman LSh., Tsymbulov LB. Modern problems of pyrometallurgical processing of oxidized nickel ores in Russia. *Tsvetnye Metally*. 2016;11:50–56. (In Russian) <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.11.04>

17. Mu W, Cui F, Huang Z, Zhai Y, Xu Q, Luo S. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-temperature roasting system. *Journal of Cleaner Production*. 2018;177:371–377. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.260>

18. Dudarev VI, Irinchinova NV, Filatova EG. Absorption of nickel ions (II) from water solutions by carbon adsorbents. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology. 2017; 1:75–80. (In Russian) <https://doi.org/10.6060/tcct.2017601.5455>

19. Dudareva GN, Irinchinova NV, Dudarev VI,

Petukhova GA. Study of removal of nickel (II) from aqueous solutions by sorption. *Protection of Metals*

and *Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(5): 841–848. <https://doi.org/10.1134/S2070205119050071>

Критерии авторства

Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дудаев В.И. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дудаев В.И. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дударева Галина Николаевна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ e-mail: gndudareva@mail.ru

Иринчинова Надежда Владимировна,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: irnavl@mail.ru

Дударев Владимир Иванович,
д.т.н., профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: vdudarev2@ex.istu.edu

Contribution

Galina N. Dudareva, Nadejda V. Irinchinova, Vladimir I. Dudarev carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Galina N. Dudareva, Nadejda V. Irinchinova, Vladimir I. Dudarev have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Galina N. Dudareva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: gndudareva@mail.ru

Nadejda V. Irinchinova,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: irnavl@mail.ru

Vladimir I. Dudarev,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: vdudarev2@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 664.8 + 634.11

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-140-148>

Сравнительные исследования методов извлечения биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами из косточек винограда (*Vitis vinifera* L.)

© Н.В. Макарова, Д.Ф. Валиулина, Н.Б. Еремеева

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация

Резюме: Целью работы являлось сравнительное исследование влияния методов экстракции – мацерация (настаивание), ультразвуковое воздействие, микроволновое облучение, на общее содержание фенолов, флавоноидов, а также значения антирадикальной активности, восстанавливающей силы при экстрагировании отходов винного производства – косточек винограда. В качестве методов исследования выбраны спектрофотометрические методы определения общего содержания фенолов, флавоноидов, антирадикальной активности со свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, восстанавливающей силы с реактивом FRAP, антиоксидантной активности на модели с линолевой кислотой. По результатам анализа установлено, что использование ультразвуковой экстракции виноградных косточек позволяет получить более высокое содержание фенолов, флавоноидов, а также высокие значения антирадикальной активности, восстанавливающей силы, антиокислительного действия. Аналогичное влияние на ряд показателей экстракта виноградных косточек оказывает и микроволновое излучение, хотя эти показатели ниже по величине. Для получения экстракта виноградных косточек, обладающего высокой антиоксидантной активностью, используемого в качестве компонента многих биологически активных добавок, а также косметических средств с высокой антиокислительной способностью, можно рекомендовать ультразвуковую обработку как метод интенсификации при тех же температурных параметрах и времени процесса. Это позволит получать экстракты с более высоким содержанием биологически активных веществ.

Ключевые слова: виноградные косточки, экстрагирование, ультразвук, СВЧ-облучение, фенолы, флавоноиды, антиоксиданты

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания на фундаментальные исследования Самарского государственного технического университета № 0778-2020-0005.

Информация о статье: Дата поступления 23 января 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Макарова Н.В., Валиулина Д.Ф., Еремеева Н.Б. Сравнительные исследования методов извлечения биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами из косточек винограда (*Vitis vinifera* L.). Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 140–148. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-140-148>

Comparative studies of extraction methods of biologically-active substances with antioxidant properties from grape seed (*Vitis vinifera* L.)

Nadezhda V. Makarova, Dinara F. Valiulina, Natalya B. Eremeeva

Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

Abstract: The aim of the work was to compare the influence of extraction methods on the total phenol and flavonoid content as well as antiradical activity and reducing power of biologically-active extracts obtained from grape seeds. The examined methods for obtaining by-products of wine production consisted of macera-

tion, ultrasonic exposure and microwave irradiation. Research methods included a spectrophotometric approach used for determining the total content of phenols and flavonoids, the free radical of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to evaluate antiradical activity, a ferric reducing ability of plasma (FRAP) assay to assess reducing power and a linoleic acid model to test antioxidant activity. The results show that ultrasonic techniques allow higher phenol and flavonoid content to be extracted from grape seed feedstock, yielding extracts with high antiradical activity, reducing power and antioxidant values. A similar effect on a number of parameters of grape seed extract is achieved exerted by microwave irradiation, although these parameters' values are lower. Thus, ultrasonic treatment can be recommended as an intensification method for obtaining grape seed extracts having high antioxidant activity, frequently used as a component of many biologically active additives, as well as in various cosmetic products.

Keywords: grape seed, extraction, ultrasound, microwave irradiation, phenols, flavonoids, antioxidants

Acknowledgments: The study was performed as a part of the State task for fundamental research of the Samara State Technical University no. 0778-2020-0005.

Information about the article: Received January 23, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Makarova NV, Valiulina DF, Ereemeeva NB. Comparative studies of extraction methods of biologically-active substances with antioxidant properties from grape seed (*Vitis vinifera* L.). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):140–148. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-140-148>

ВВЕДЕНИЕ

Рак – серьезное и опасное заболевание, которое является медико-социальной проблемой. Врачи-онкологи всего мира отмечают, что показатели заболеваемости и смертности от рака с каждым годом увеличиваются. Ученые считают, что в скором времени злокачественные новообразования займут лидирующие позиции и опередят сердечно-сосудистую патологию.

Немаловажное влияние на заболеваемость и смертность от рака оказывает рацион питания. Одними из способов профилактики раковых заболеваний являются правильный образ жизни и питание функциональными продуктами [1]. В качестве потенциальных противораковых агентов могут выступать как индивидуальные вещества, так и смеси фенолов, флавоноидов и витаминов в пищевых продуктах.

Виноградные косточки и кожица являются основными отходами при переработке винограда на вино, сок прямого отжима, сок восстановленный, виноградный концентрат. Данные, приведенные в публикации [2], показывают, что экстракт проантоцианидинов, полученный из виноградных косточек, обладает способностью тормозить трансформацию ДНК. Исследование китайских ученых доказывает способность проантоцианидинов, полученных из виноградных косточек, также тормозить рост раковых клеток [3].

Ученые из Испании изучили влияние экстракта виноградных косточек на *Campylobacter* на линии человеческих клеток [4]. Результаты этих исследований показывают, что данный экстракт обладает противовоспалительной активностью.

Антимикробная активность против трех микроорганизмов – *Staphylococcus aureus*, *Escherich-*

ia coli, *Klebsiella pneumonia*, и противогрибковое действие против *Colletotrichum capsici* были выявлены авторами работы [5] в экстракте виноградных косточек.

Данные обзора [6] свидетельствуют, что богатые полифенолами пищевые продукты способны предупреждать возникновение таких заболеваний, как гипертензия и сердечно-сосудистые нарушения. А именно виноградные косточки являются источником полифенолов.

Диабет относится к заболеваниям, связанным не только с повышением содержания сахара в крови, но и с нарушениями в метаболизме углеводов, липидов, протеинов. Целью экспериментов иранских ученых было использование экстракта виноградных косточек для снижения сахара и липидов в крови кроликов, страдающих диабетом [7]. В качестве контролируемых параметров выступали уровень глюкозы, холестерина, триглицеридов, липопротеинов высокой и низкой плотности. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что экстракт виноградных косточек проявляет противодиабетическое действие.

Объектом исследования, результаты которого опубликованы в работе [8], являлось изучение влияния полифенолов виноградных косточек на перевариваемость пищевых липидов и пищевых белков под действием ферментов, таких как α -амилаза, липаза, пепсин, трипсин. Показано, что полифенолы виноградных косточек не ухудшают перевариваемость пищи.

В работе [9] представлены результаты гемодинамических, эхокардиографических, гистопатологических исследований, которые доказывают защитное действие экстракта виноградных косточек по отношению к кардиоток-

сичности крыс, индуцируемой доксорубицином. Авторы делают вывод о возможности использования экстракта виноградных косточек в химиотерапии как антиоксидантного и противовоспалительного средства.

Результаты многих исследований свидетельствуют о проявлении антиканцерогенного и антиоксидантного действия экстракта виноградных косточек. Так, например, авторы работы [10] доказали, что метанольный экстракт виноградных косточек предупреждает генотоксические и гистологические изменения в тканях мышей на клеточном уровне.

Итальянские исследователи изучили цитостатический и апоптозный эффекты на линиях клеток Caco-2 и HCT-8 для экстракта виноградных косточек таких сортов винограда, как Palieri и Red Globe [11].

Изучение роли экстракта косточек красного винограда *in vitro* на примере изменения ДНК и эритроцитов свидетельствуют, что этанольный и водный экстракты блокируют изученные изменения [12]. Показано, что этанольный экстракт косточек красного винограда действует более эффективно.

В работе [13] приведены результаты исследования химического состава (общего содержания полифенолов, флаван-3-олов, мономерных, полимерных, димерных галлатовых эфиров флаван-3-олов) и антирадикальной активности по методу DPPH косточек 15 сортов винограда (4 красных, 11 белых) урожая 2013 и 2014 гг. Полученные данные свидетельствуют, что сорт винограда влияет на изученные показатели.

Авторами статьи [14] исследовано влияние природы растворителя (этанол или ацетон) на антиоксидантные свойства и восстанавливающую силу экстрактов виноградных косточек как отхода от переработки винограда сорта Pok Dum. Именно использование температуры 50 °C при 6 ч экстракции 50 %-м этанолом приводит к получению экстракта с выходом 14,9 %.

В работе [15] приведены данные по изучению антиоксидантной активности экстракта виноградных косточек в отношении томатов, папайи, бананов, манго (т.е. объектов со свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом). Результаты свидетельствуют, что 20 мг экстракта виноградных косточек в капсулах по содержанию витаминов заменяют 1 г каждого из названных плодов.

Антиоксидантная и антимикробная активность экстракта виноградных косточек и виноградной кожицы была исследована индийскими учеными [16]. Антиоксидантная активность изучалась методом улавливания супероксид анион и DPPH радикалов. Антимикробная активность тестировалась против *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumonia*, *Eterococcus faecalis*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*. По полу-

ченным показателям антиоксидантной и антимикробной активности экстракт косточек выше, чем экстракт кожицы.

В работе [17] приведены результаты анализа антиоксидантной активности. Хроматографическими методами изучен фенольный состав экстрактов виноградных косточек и виноградных выжимок нескольких сортов винограда (Cabernet Sauvignon (красный), Kalecik Karasi (красный), Narince (белый)). Виноградные косточки имеют более высокие значения показателей, что позволило турецким ученым рекомендовать их в качестве исходного сырья для получения антиоксидантов.

Таким образом, виноградные косточки могут выступать в качестве источника биологически активных веществ, в том числе антиоксидантов, а экстрагирование является одной из основных технологий извлечения этих веществ.

Объектом исследования корейских ученых являлась оптимизация и изучение влияния условий суперкритической жидкостной экстракции (температуры, давления, концентрации этанола) на эффективность экстрагирования фенольных соединений [18]. Оптимизация параметров экстракции проведена с помощью метода поверхности отклика.

Авторами работы [19] был охарактеризован химический состав и антиоксидантная активность экстрактов виноградных косточек 11 сортов винограда, произрастающего на территории Галиции. Результаты показали, что экстракты, полученные с помощью метода жидкостной экстракции, независимо от сорта винограда имеют высокое содержание полифенолов и проявляют высокую антиоксидантную активность.

Исследование содержания жиров, общих фенолов, общих антоцианинов экстрактов виноградных косточек 11 сортов винограда (Alphonse Lavallé, Ada Karasi, Sauvignon blanc, Sangiovese, Paraz Karasi, Narince, Gamay, Semillon, Cinsaut, Chardonnay, Cabernet Sauvignon), выращенных на территории Турции, Франции, Италии, позволили авторам рекомендовать виноградные косточки как компонент нутрицевтического питания [20].

В работе [21] приведены данные по необычному использованию экстракта виноградных косточек в качестве стимулирующего средства при проращивании кукурузы и овса. Этот эффект авторы связывают с наличием в составе экстракта виноградных косточек таких веществ, как полифенолы, танины, флавоноиды, антоцианины.

На примере листьев эвкалипта изучена технология экстрагирования для получения фенолов и флавоноидов [22]. Микроволновая (в течение 5 мин) или ультразвуковая (в течение 60 мин) экстракции являются альтернативой традиционному настаиванию в течение 24 ч.

Для получения антиоксидантных веществ из фрукта *Gordonia axillaris* авторами работы [23] использована микроволновая экстракция. В качестве переменных параметров изучались: концентрация этанола, соотношение сырье/растворитель, время экстракции, температура экстракции, микроволновая мощность. В результате установлено, что микроволновая экстракция может составить конкуренцию традиционному методу получения экстрактов с помощью аппарата Сокслета.

Условия ультразвуковой экстракции (концентрация этанола, время экстракции, соотношение водного этанола и сырья) были оптимизированы с помощью метода поверхности отклика на примере *Epimedium brevicornum* Maxim для получения максимального выхода фенольных соединений и антиоксидантной активности методами DPPH и FRAP [24]. В качестве наиболее эффективных были выбраны следующие параметры: концентрация этанола – 50 %, время экстракции – 2,75 мин, соотношение водный этанол и сырье – 250 мл/г.

На примере растения *Mesembryanthemum edule* L. Aizoaceae было установлено, что ультразвуковая экстракция является эффективным методом интенсификации экстрагирования для получения более высоких параметров антиоксидантной активности методами: ABTS, восстанавливающая сила, обесцвечивание β -каротина в системе β -каротин – линолевая кислота [25].

Аналогичные результаты были достигнуты при получении комплекса антоцианов из шелковицы [26].

Таким образом, из результатов приведенных выше исследований очевидно, что экстракция выступает в качестве основного метода получения антиоксидантных веществ из растительного сырья, а микроволновое излучение и ультразвуковая обработка интенсифицируют процесс экстрагирования.

Необходимо отметить, что целый ряд работ указывает на возможные прикладные варианты использования экстракта виноградных выжимок с антиоксидантной активностью: как компонента маффинов [27], говяжьей колбасы [28], говяжьих отбивных [29], бисквита [30], а также в качестве корма для радужной форели [31].

Целью настоящей работы являлись: 1) сравнительное исследование показателей общего содержания фенолов, флавоноидов, антиоксидантной активности косточек винограда (*Vitis vinifera* L.) винных сортов (Русский конкорд, Журавлик, Декабрьский) при проведении экстрагирования тремя способами: настаивание, микроволновое облучение, ультразвуковая обработка; 2) выбор оптимального метода экстрагирования косточек винограда для максимального извлечения биологически активных веществ (БАВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растительное сырье. Виноградные косточки получены из трех сортов винограда (*Vitis vinifera* L.) урожая 2018 г.: Русский конкорд, Декабрьский, Журавлик, произрастающих на территории Самарской области. Анализы повторены трижды. Для экстракции виноградные косточки были измельчены до размера 1,0–2,0 мм.

Метод мацерации для приготовления экстракта виноградных косточек. Навеску измельченных виноградных косточек 1 г (для экстракта концентрацией 0,1 г/см³) помещали в колбу с притертой пробкой, добавляли 10 мл 98 %-го этилового спирта, разбавленного водой в соотношении 1:1, выдерживали в термостате при 37 °С в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. Далее отделяли прозрачный слой экстракта центрифугированием на центрифуге в течение 15 мин при скорости 3000 об./мин.

Метод приготовления экстракта виноградных косточек с использованием микроволнового излучения. Навеску измельченных виноградных косточек 1 г (для экстракта концентрацией 0,1 г/см³) помещали в колбу с притертой пробкой, добавляли 10 мл 98 %-го этилового спирта, разбавленного водой в соотношении 1:1, обрабатывали микроволновым излучением мощностью 800 Вт в течение 1 мин. Далее отделяли прозрачный слой экстракта центрифугированием на центрифуге в течение 15 мин при скорости 3000 об./мин.

Метод приготовления экстракта виноградных косточек с использованием ультразвукового излучения. Навеску измельченных виноградных косточек 1 г (для экстракта концентрацией 0,1 г/см³) помещали в колбу с притертой пробкой, добавляли 10 мл 98 %-го этилового спирта, разбавленного водой в соотношении 1:1, обрабатывали ультразвуковым излучением мощностью 37 кГц 90 мин при 37 °С. Далее отделяли прозрачный слой экстракта центрифугированием на центрифуге в течение 15 мин при скорости 3000 об./мин.

Метод определения общего содержания фенольных веществ. Определение фенольных веществ основано на их способности связываться с белковыми веществами, осаждаться солями металлов, окисляться и давать цветные реакции. Колориметрический метод определения общего содержания фенольных веществ основан на применении реактива Фолина. Содержание фенольных веществ в прозрачном растворе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре. Спектр поглощения снимали при длине волны 725 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Калькуляцию фенольных соединений в мг галловой кислоты/100 г виноградных косточек проводили по калибровочной кривой (мг ГК/100 г).

Метод определения общего содержания флавоноидов. Содержание флавоноидов опре-

деляли спектрофотометрическим методом. Спектр поглощения снимали при длине волны 510 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Калькуляцию флавоноидов в мг катехина/100 г виноградных косточек проводили по калибровочной кривой (мг К/100 г).

DPPH-метод (метод определения радикал-удерживающей способности с использованием реактива 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила). Колориметрию свободных радикалов 2,2-ди-фенил-1-пикрилгидразила проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре при длине волны 517 нм в кювете толщиной слоя жидкости 10 мм. В кювету сравнения помещали этиловый спирт.

FRAP-метод (метод определения железосвязывающей активности экстрактов). Определение железосвязывающей активности проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 593 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. В кювету сравнения приливали дистиллированную воду. Определение железосвязывающей активности проводили по калибровочной кривой в ммоль Fe^{2+} /1 кг исходного сырья [32].

Метод оценки антиоксидантных свойств с использованием модельной системы с линолевой кислотой. Метод исследования на модели с линолевой кислотой основан на регистрации перокисления линолевой кислоты, которое определялось по реакции веществ, реагирующих с радикалом аммония и хлоридом железа(II) при 500 нм, образующихся при нагревании 40 °С за период 120 ч смеси из экстракта фруктов, линолевой кислоты, фосфатного буфера и Tween-20 [33].

В колбы, снабженные притертой пробкой, к 1,00 мл экстракта виноградных косточек концентрацией 0,1 мг/см³ приливали 1,00 мл 2,51 %-го спиртового раствора линолевой кислоты, 2,00 фосфатного буфера pH 7,0, добавляли 1,00 мл 50 %-го этилового спирта и 1 мл Tween 20. В пробы контроля вместо экстракта добавляли дистиллированную воду. Пробы выдерживали в термостате в течение 120 ч при температуре 40 °С. После выдержки отбирали 0,01 мл смеси, добавляли 9,70 мл 75 %-го этилового спирта, 0,10 мл 30 %-го раствора аммониевой соли тиоциановой кислоты. Выдерживали в течение 3 мин. Добавляли 0,10 мл 0,1 М раствора хлорида железа(II).

Анализ проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 500 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. В кювету сравнения приливали дистиллированную воду. Результаты рассчитывали в процентах ингибирования процессов окисления линолевой кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фенольные соединения являются одной из самых больших групп природных соединений,

проявляющих биологическую активность в широком спектре. Наиболее значимое практическое применение этих соединений – профилактика сердечно-сосудистых заболеваний [34]. Определение общего содержания фенольных соединений – неотъемлемая часть анализа антиоксидантной активности растительных систем. Результаты определения общего содержания фенольных веществ в экстрактах виноградных косточек представлены на рис. 1. Уровень фенолов в исследуемых объектах колеблется от 1104 мг галловой кислоты (ГК)/100 г исходного сырья (ИС) в экстракте, полученном методом настаивания, до 1208 мг ГК/100 г ИС в экстракте виноградных косточек, полученном с использованием ультразвуковой обработки. При практически одинаковых условиях экстракции именно использование ультразвука интенсифицирует процесс извлечения фенольных соединений из виноградных косточек.

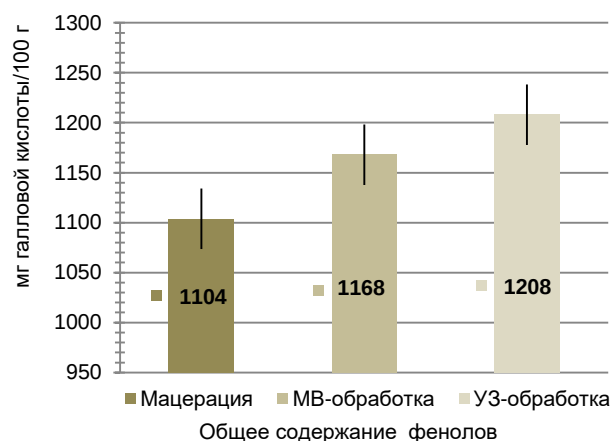


Рис. 1. Общее содержание фенолов в экстрактах виноградных косточек

Fig. 1. Total phenol content in grape seed extracts

Флавоноиды относятся к широко известной группе вторичных метаболитов и используются в традиционной медицине как компоненты фармакологических средств [35]. Результаты определения общего содержания флавоноидов в экстрактах виноградных выжимок представлены на рис. 2. По данному показателю лидирующим является ультразвуковой экстракт виноградных косточек (780 мг катехина/100 г ИС), тогда как экстракт, полученный при помощи микроволнового излучения, имеет самое низкое значение (644 мг катехина/100 г ИС). Таким образом, по уровню двух изученных показателей именно ультразвуковой метод можно рекомендовать как метод, обеспечивающий высокий уровень фенолов и флавоноидов в случае экстракта виноградных косточек, которые, по мнению многих ученых, определяют показатели антиоксидантной активности и биологического действия.

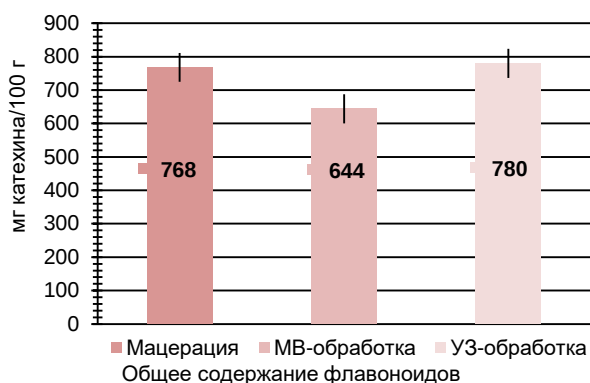


Рис. 2. Общее содержание флавоноидов в экстрактах виноградных косточек

Fig. 2. The total flavonoids content in grape seed extracts

Улавливание свободных радикалов играет важную роль в формировании общей системы антиоксидантной активности, в том числе и для живых клеток [36]. Именно 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH) является одним из широко используемых реактивов для определения антирадикальной активности благодаря его простоте, наглядности, точности измерений, широкой апробированности.

Результаты определения антирадикальной активности экстрактов виноградных косточек методом DPPH представлены на рис. 3. Интересно отметить, что для экстрактов виноградных косточек, полученных ультразвуковым и микроволновым методами, этот показатель (0,52 и 0,82 мг/мл соответственно) приблизительно в 10 раз выше, чем для экстракта, полученного традиционной технологией настаивания (7,55 мг/мл).

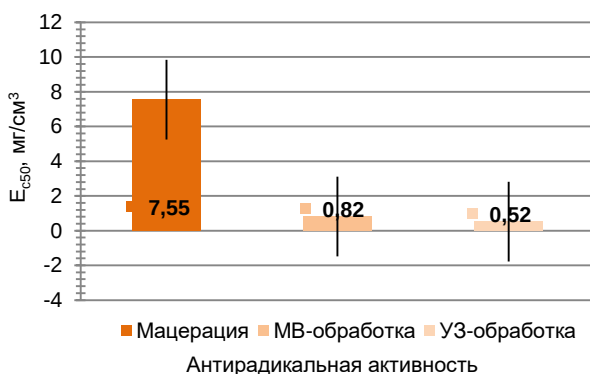


Рис. 3. Антирадикальная активность экстрактов виноградных косточек

Fig. 3. Antiradical activity of grape seed extracts

FRAP-метод является одним из самых надежных и востребованных для оценки способности антиоксиданта тормозить катализирующее действие ионов металлов на окислительные процессы [37]. Результаты определения значения FRAP для экстрактов виноградных косточек

представлены на рис. 4. По способности антиоксиданта тормозить катализирующее действие ионов металлов все изученные объекты – экстракты виноградных косточек, можно расположить в следующий ряд по значению антиоксидантной активности, измеренной методом FRAP: ультразвуковой экстракт (21,87 ммоль Fe²⁺/1 кг) > микроволновой экстракт (14,42 ммоль Fe²⁺/1 кг) > экстракт, полученный методом настаивания (13,40 ммоль Fe²⁺/1 кг).

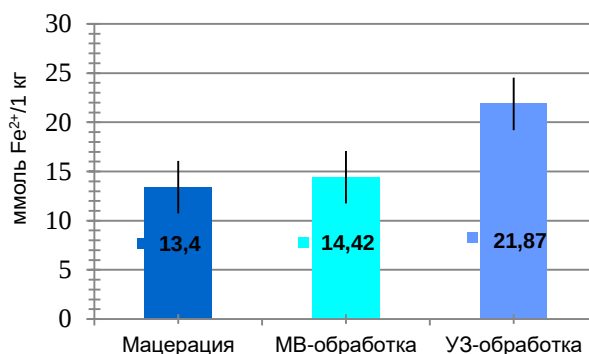


Рис. 4. Восстанавливающая сила экстрактов виноградных косточек

Fig. 4. Regenerating power of grape seed extracts

Реальные пищевые системы чаще всего состоят из некоторого количества сухих веществ и значительной доли воды и жира. Для оценки способности антиоксиданта тормозить процессы окисления жирных кислот используется модельная система с линолевой кислотой [38]. Результаты определения антиоксидантной активности экстрактов виноградных косточек в системе линолевая кислота представлены на рис. 5. По уровню этого показателя именно экстракты виноградных косточек, полученные ультразвуковой и микроволновой экстракциями, способны тормозить окисление линолевой кислоты на 70,6 и 62,4 % соответственно, тогда как экстракт виноградных косточек, полученный методом настаивания, имеет более низкий показатель.

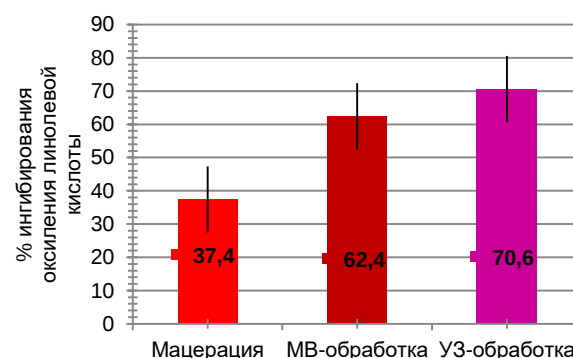


Рис. 5. Антиоксидантная активность экстрактов виноградных косточек

Fig. 5. Antioxidant activity of grape seed extract

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного анализа влияния традиционного метода настаивания (мацерации) и инновационных технологий (микроволновое облучение, ультразвуковая обработка) на уровень содержания фенолов и флавоноидов, а также показатели антиоксидантной активности в экстрактах косточек винограда

показано, что из трех методов извлечения биологически активных веществ наибольший выход фенолов и флавоноидов дает УЗ-обработка, несколько меньше – СВЧ-облучение.

Антиоксидантная активность БАВ, изученная этими методами, значительно превышает активность экстракта, полученного методом мацерации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vanamala J. Food systems approach to cancer prevention. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2017;57(12):2573–2588. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1028023>.
2. Hassan HA, Edrees GM, El-Gamel EM, El-sayed EA. Amelioration of cisplatin-induced nephrotoxicity by grape seed extract and fish oil is mediated by lowering oxidative stress and DNA damage. *Cytotechnology*. 2014;66(3):419–429. <https://doi.org/10.1007/s10616-013-9589-8>
3. Feng L-L, Liu B-X, Zhong J-Y, Sun L-B, Yu H-S. Effect of grape procyanidins on tumor angiogenesis in liver cancer xenograft models. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*. 2014;15:737–741.
4. Silvan JM, Mingo E, Martinez-Rodriguez AJ. Grape seed extract (GSE) modulates *Campylobacter* pro-inflammatory response in human intestinal epithelial cell lines. *Food and Agricultural Immunology*. 2017;28(5):739–753. <https://doi.org/10.1080/09540105.2017.1312292>
5. Ranjitha CY, Priyanka S, Deepika R, Smitha Rani GP, Sahana J, Prashith Kekuda TR. Antimicrobial activity of grape seed extract. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2014;3(8):1483–1488.
6. Rasines-Perea Z, Teissedre P-L. Grape polyphenols effects in human cardiovascular diseases and diabetes. *Molecules*. 2017;22(1):68. <https://doi.org/10.3390/molecules22010068>
7. Ganjali Z, Javadian F, Estakhr J, Heidari A. Anti-lipidemic and anti-hyperglycemic properties of methanolic extracts of grape seed in diabetic rats. *International Journal of Animal and Veterinary Advances*. 2012;4(3):173–175.
8. Yu J, Mi Y, Ji S. *In vitro* evaluating the influence of grape seed polyphenol extract on the digestibility of macronutrients. *Journal of Health Science*. 2016;4:167–176. <https://doi.org/10.17265/2328-7136/2016.04.001>
9. Razmaraii N, Babaei H, Nayeibi AM, Asadnassab G, Helan JA, Azarmi Y. Cardioprotective effect of grape seed extract on chronic doxorubicin-induced cardiac toxicity in Wistar rats. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*. 2016;6(3):423–433. <https://doi.org/10.15171/apb.2016.055>
10. Aboul-ela El, Omara EA. Genotoxic and histopathological aspects of treatment with grape seed extract on cancer induced with cyclophosphamide in mice. *Cell Biology*. 2014;2(3):18–27. <https://doi.org/10.11648/j.cb.20140203.11>
11. Dinicola S, Cucina A, Pasqualato A, D'Anselmi F, Proietti S, Lisi E, et al. Antiproliferative and apoptotic effects triggered by grape seed extract (GSE) versus epigallocatechin and procyanidins on colon cancer cell lines. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012;13(1):651–664. <https://doi.org/10.3390/ijms13010651>
12. Hassan HMM. Protective effects of red grape seed extract on DNA, brain and erythrocytes against oxidative damage. *Global Journal of Pharmacology*. 2013;7(3):241–248. <https://doi.org/10.5829/idosi.gjp.2013.7.3.1108>
13. Giannini B, Mulinacci N, Pasqua G, Innocenti M, Valletta A, Cecchini F. Phenolics and antioxidant activity in different cultivars/clones of *Vitis vinifera* L. seeds over two years. *Plant Biosystems*. 2016;150(6):1408–1416. <https://doi.org/10.1080/11263504.2016.1174174>
14. Vayupharp B, Laksanalamai V. Recovery of antioxidants from grape seeds and its application in fried food. *Journal of Food Processing and Technology*. 2012;3(4). 6 p. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000152>
15. Songsermsakul P, Pornphairin E, Porasuphatana S. Comparison of antioxidant activity of grape seed extract and fruits containing high β -carotene, vitamin C, and E. *International Journal of Food Properties*. 2013;16:643–648. <https://doi.org/10.1080/10942912.2011.561462>
16. Nirmala JG, Narendhirakannan RT. *In vitro* antioxidant and antiradical activities of grapes (*Vitis vinifera* L.) seed and skin extracts – muscat variety. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2011;3(4):242–249.
17. Baydar NG, Babalik Z, Türk FH, Çetin ES. Phenolic composition and antioxidant activities of wines and extracts of some grape varieties grown in Turkey. *Journal of Agricultural Sciences*. 2011;17:67–76.
18. Ghafoor K, Al-Juhaimi FY, Choi YH. Supercritical fluid extraction of phenolic compounds and antioxidants from grape (*Vitis labrusca* B.) seeds. *Plant Foods Human Nutrition*. 2012;67(4):407–414. <https://doi.org/10.1007/s11130-012-0313-1>
19. Garcia-Jares C, Vazquez A, Lamas JP, Pajaro M, Alvarez-Casas M, Lores M. Antioxidant white grape seed phenolics: pressurized liquid extracts from different varieties. *Antioxidants*. 2015;4(4):737–749. <https://doi.org/10.3390/antiox4040737>
20. Al Juhaimi FY, Geçgel Ü, Gülcü M, Hamarcu M, Özcan MM. Bioactive properties, fatty acid composition and mineral contents of grape

seed and oils. *South African Journal for Enology and Viticulture*. 2017;38(1):103–108. <https://doi.org/10.21548/38-1-1042>

22. Ignat I, Stingu A, Volf I, Popa VI. Characterization of grape seed aqueous extract and possible applications in biological systems. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2011;45(3-4):205–209.

23. Gharekhani M, Ghorbani M, Rasoulnejad N. Microwave-assisted extraction of phenolic and flavonoid compounds from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn leaves as compared with ultrasound-assisted extraction. *Latin American applied research*. 2012; 42(3):305–310.

24. Li Y, Li S, Lin S-J, Zhang J-J, Zhao C-, Li H-B. Microwave-assisted extraction of natural antioxidants from the exotic *Gordonia axillaris* fruit: optimization and identification of phenolic compounds. *Molecules*. 2017, vol. 22, pp. 1481.

25. Zhao Y, Hou Y, Tang G, Cai E, Liu Sh, Yang H, et al. Optimization of ultrasonic extraction of phenolic compounds from *Epimedium brevicornum* Maxim using response surface methodology and evaluation of its antioxidant activities *in vitro*. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2014. ID 864654. 7 p. <https://doi.org/10.1155/2014/864654>

26. Falleh H, Ksouri R, Lucchessi M-E, Abdelly Ch, Mangé Ch. Ultrasound-assisted extraction: effect of extraction time and solvent power on the levels of polyphenols and antioxidant activity of *Mesembryanthemum edule* L. *Aizoaceae* shoots. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2012; 11(2):243–249. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v11i2.10>

27. Zou T-B, Wang M, Gan R-Y, Ling W-H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from mulberry, using response surface methodology. *International Journal of Molecular Sciences*. 2011;12(5):3006–3017. <https://doi.org/10.3390/ijms12053006>

28. Jaisanthi J, Banu AT. Phytonutrient composition, antioxidant activity and acceptability of baked product incorporated with grape seed extract. *Journal of Human Nutrition and Food Science*. 2014;2(6):1049.

29. El-Zainy ARM, Morsy AE, Sedki AG, Mossa NM. Polyphenols grape seeds extract as antioxi-

dant and antimicrobial in beef sausage. *International Journal of Current Science*. 2016;19(2):112–121.

30. Tajik H, Aminzare M, Raad TM, Hashemi M, Azar HH, Raeisi M, et al. Effect of Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract on the shelf life of raw buffalo patty and fate of inoculated *Listeria monocytogenes*. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2015;39(6): 3005–3013. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12553>

31. Pasqualone A, Bianco AM, Paradiso VM, Summo C, Gambacorta G, Caponio F. Physico-chemical, sensory and volatile profiles of biscuits enriched with grape marc extract. *Food Research International*. 2014;65:385–393.

32. Hassanzadeh P, Moradi M, Vaezi N, Moosavy M-H, Mahmoudi R. Effects of chitosan edible coating containing grape seed extract on the shelf-life of refrigerated rainbow trout fillet. *Veterinary Research Forum*. 2018;9(1):73–79.

33. Valeeva AR, Makarova NV, Valiulina DF. Optimisation of conditions for extracting bioactive compounds exhibiting antioxidant properties from hawthorn fruit (*Crataegus*). *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019; 9(2):239–249. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-239-249>

34. Yeşiloğlu Y. Total phenolic and flavonoid contents and antioxidant activity of extracts from *Vitis vinifera* L. *Bulgarian Chemical Communications*. 2016;48: 9–13.

35. Huang D. Dietary antioxidants and health promotion. *Antioxidants*. 2018;7(1):9. <https://doi.org/10.3390/antiox7010009>

36. Fernandes IL, Pérez RG, Soares S, Mateus N, de Freitas V. Wine flavonoids in health and disease prevention. *Molecules*. 2017;22(2):292. <https://doi.org/10.3390/molecules22020292>

37. Arina NB, Rohman A. The phenolic contents and antiradical activity of Indonesian *Phyllanthus urinaria* L. *International Food Research Journal*. 2013;20(3):1119–1124.

38. Rabeta MS, Nur Faraniza R. Total phenolic content and ferric reducing antioxidant power of the leaves and fruits of *Garcinia atrovirens* and *Cynometra cauliflora*. *International Food Research Journal*. 2013;20(4):1691–1696.

Критерии авторства

Валиулина Д.Ф., Макарова Н.В., Еремеева Н.Б. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Валиулина Д.Ф., Макарова Н.В., Еремеева Н.Б. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Nadezhda V. Makarova, Dinara F. Valiulina, Natalya B. Eremeeva carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Nadezhda V. Makarova, Dinara F. Valiulina, Natalya B. Eremeeva have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict interests

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Макарова Надежда Викторовна,
д.х.н., профессор, заведующая
кафедрой технологии и организации
общественного питания,
Самарский государственный технический
университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
Российская Федерация,
✉ e-mail: makarovanv1969@yandex.ru

Валиулина Динара Фанисовна,
к.т.н., доцент,
Самарский государственный технический
университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
Российская Федерация,
e-mail: dinara-bakieva@mail.ru

Еремеева Наталья Борисовна,
старший преподаватель,
Самарский государственный технический
университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
Российская Федерация
e-mail: rmvnatasha@rambler.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Nadezhda V. Makarova,
Dr. Sci. (Chemistry),
Head of Department of Technology
and Organization of Public Catering,
Samara State Technical University,
244 Molodogvardeiskaya St., Samara 443100,
Russian Federation,
✉ e-mail: makarovanv1969@yandex.ru

Dinara F. Valiulina,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Samara State Technical University,
244 Molodogvardeiskaya St., Samara 443100,
Russian Federation,
e-mail: dinara-bakieva@mail.ru

Natalya B. Ereemeeva,
Chief Lecturer,
Samara State Technical University,
244 Molodogvardeiskaya St., Samara 443100,
Russian Federation,
e-mail: rmvnatasha@rambler.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 66.063.61; 662.758.2; 665.614

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-149-158>

Определение эквивалентного алканового углеродного числа западносибирских нефтей как стадия оптимизации ПАВ-полимерных композиций для химического заводнения

© Л.П. Паничева*, Е.А. Сидоровская*, Н.Ю. Третьяков*, С.С. Волкова*,
Е.А. Турнаева**, А.А. Громан***, О.А. Нуриева***, Г.Ю. Щербаков***,
И.Н. Кольцов***

*Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Российская Федерация

** Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Российская Федерация

*** ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Резюме: Гидрофобность нефти и нефтепродуктов может характеризоваться эквивалентным алкановым углеродным числом (EACN). Данная характеристика может быть определена на основе корреляции между данными межфазного натяжения и других характеристик для гомологичных масел и ряда алканов с последующей интерпретацией на нефти и нефтепродукты. EACN может быть использовано для подбора эффективного поверхностно-активного вещества (ПАВ) для эмульгирования нефти и нефтепродуктов. Целью данной работы являлось определение эквивалентного алканового углеродного числа ряда образцов сырой нефти, отобранных на месторождениях Западной Сибири, с использованием в качестве стандарта высокоэффективных композиций промышленных ПАВ импортного и российского производства класса сульфонатов. Для определения EACN нефти и нефтепродуктов использовалась характеристика S^* – оптимальная концентрация NaCl (оптимум солености) в водной фазе ПАВ, обеспечивающая на границе с углеводородной фазой минимальное поверхностное натяжение и образование максимального объема микроэмульсии при фазовом эксперименте. Прямое определение величин межфазного натяжения на границе раствор ПАВ – нефть проводилось на тензиометре методом вращающейся капли при температуре 87 °C. В соответствии с эмпирическими уравнениями корреляции между параметрами фазового поведения водных растворов ПАВ с нефтью или смесью углеводородов, EACN и параметрами ПАВ выявлены линейные зависимости и определен характеристический параметр K предложенных трех стандартных композиций ПАВ, который согласуется с литературными данными для индивидуальных поверхностно-активных веществ. В работе предложены композиции промышленных ПАВ для определения EACN нефти и нефтепродуктов. Получены уравнения линейной регрессии зависимости $\log S^* \sim EACN$ с высокими коэффициентами корреляции ($R^2 = 0,9444–0,9999$). Это позволило определить EACN для керосина и семи образцов нефти месторождений Западной Сибири. На основе данного показателя возможен подбор перспективных ПАВ для снижения межфазного натяжения в системе «углеводороды – водный раствор», а также прогнозирование эффективности составов с целью получения эмульсий.

Ключевые слова: нефть, углеводород, поверхностно-активное вещество, эквивалентное алкановое углеродное число, межфазное натяжение, микроэмульсия

Благодарность: Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Института химии ТюмГУ.

Информация о статье: Дата поступления 11 июля 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Паничева Л.П., Сидоровская Е.А., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А., Громан А.А., Нуриева О.А., Щербаков Г.Ю., Кольцов И.Н. Определение эквивалентного алканового углеродного числа западносибирских нефтей как стадия оптимизации ПАВ-полимерных композиций для химического заводнения // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 149–158. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-149-158>

Determination of equivalent alkane carbon number for West Siberian oils as a stage of optimisation in surfactant-polymer compositions for chemical flooding

Larisa P. Panicheva*, Elizaveta .A. Sidorovskaya*, Nikolai Yu. Tret'yakov*,
Svetlana .S. Volkova*, Elena .A. Turnaeva**, Andrey A. Groman***,
Olga A. Nurieva***, Georgii Yu. Shcherbakov***, Igor N. Koltsov***

* University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

** Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation

*** LLC Gazpromneft STC, St. Petersburg, Russian Federation

Abstract: The hydrophobicity of oil and oil products can be characterised in terms of its equivalent alkane carbon number (EACN). This characteristic can be determined on the basis of the correlation between the interfacial tension data and other characteristics for homologous oils and a number of alkanes having subsequent interpretation for oil and oil products. The EACN is a useful metric for selecting an effective surfactant for the emulsification of oil and oil products. The research is aimed at determining the equivalent alkane carbon number of various crude oil samples obtained in the oil fields of Western Siberia using standard high-performance compositions of imported and domestic industrial sulphonate surfactants. In order to determine the EACN of oil and oil products, the S^* characteristic was applied representing the optimal NaCl concentration (optimum salinity) in the aqueous surfactant phase, as well as providing the minimum surface tension and formation of the maximum microemulsion volume during the phase experiment at the interface with the hydrocarbon phase. Direct determination of the interfacial tension at the "oil / surfactant solution" interface was carried out with a tensiometer using the spinning drop method at a temperature of 87 °C. Linear dependencies are identified in accordance to the empirical correlation equations between the EACN, surfactant parameters and phase behaviour parameters of aqueous surfactant solutions and oil or a mixture of hydrocarbons. The K characteristic parameter of the proposed three standard surfactant compositions is determined to be consistent with the literature data for individual surfactants. The composition of industrial surfactants for determining the EACN of oil and oil products is proposed. The equations of linear regression for the $\log S^* \sim \text{EACN}$ dependency with high correlation coefficients ($R^2 = 0.9444\text{--}0.9999$) are obtained, resulting in the determination of the EACN for kerosene and seven oil samples from Western Siberian oil fields. Promising surfactants can be selected on the basis of this indicator for reducing interfacial tension in the "hydrocarbon / water solution" system, as well as for predicting the most effective composition for obtaining emulsions.

Keywords: oil, hydrocarbon, surfactant, equivalent alkane carbon number, interfacial tension, microemulsion

Acknowledgement: The work was performed using the equipment of the Research Resource Center "Natural Resource Management and Physico-Chemical Research", University of Tyumen.

Information about the article: Received July 11, 2019; accepted for publication February 25, 2019; available online March 31, 2020.

For citation: Panicheva LP, Sidorovskaya EA, Tret'yakov NYu, Volkova SS, Turnaeva EA, Groman AA, Nurieva OA, Shcherbakov GYu, Koltsov IN. Determination of equivalent alkane carbon number for West Siberian oils as a stage of optimisation in surfactant-polymer compositions for chemical flooding. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):149–158. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-149-158>

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и нефтепродукты состоят из сотен компонентов, в том числе углеводородов, содержание и характеристики которых влияют на свойства конкретной нефтяной системы и ее гидрофобность. Гидрофобность нефти и нефтепродуктов, в общем случае масла, является существенным параметром, влияющим на тип и стабильность эмульсий, образуемых в системе «поверхностно-активное вещество (ПАВ) – масло

– вода». Эффективный подбор поверхностно-активных веществ для эмульгирования нефти или нефтепродуктов может быть реализован при использовании интегральной характеристики гидрофобности масла – эквивалентного алканового углеродного числа (EACN). Данная характеристика может быть определена на основе корреляции между данными межфазного натяжения и других характеристик для гомологичных масел и ряда алканов [1, 2] с последующей ин-

терпретацией на нефти и нефтепродукты. Данный метод может быть модифицирован изменением условий и характеристик создаваемой эмульсионной системы, а также использованием промышленного ПАВ сложного состава. Эти изменения позволяют проводить определение EACN в условиях получения или эксплуатации эмульсионной системы, что существенно повысит ценность получаемых данных для решения практических задач.

Так, например, химическое заводнение, являющееся методом повышения нефтеотдачи пласта, имеет стадию подбора компонентов из ряда поверхностно-активных веществ, соразвителей, полимера, позволяющих получить микроэмульсию с пластовыми флюидами. Подбор многокомпонентного состава и его корректировка для конкретного месторождения может занимать длительное время, сокращение этого периода может быть реализовано за счет теоретического прогноза и моделирования системы «нефть – водный раствор заводнения». В процессе эффективного подбора ПАВ-полимерных композиций химического заводнения анализ состава и классификация сырой нефти месторождений занимает одну из ключевых позиций. В настоящее время при разработке методов химического повышения нефтеотдачи с использованием ПАВ-полимерного заводнения вводится использование интегральной характеристики гидрофобности нефти EACN [3].

Целью данной работы являлось определение эквивалентного алканового углеродного числа ряда образцов сырой нефти, отобранных на месторождениях Западной Сибири, с использованием в качестве стандарта высокоэффективных композиций промышленных ПАВ импортного и российского производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для построения градуировочной зависимости проведены исследования фазового поведения и межфазного натяжения чистых углеводородов и модельной системы: н-октан (ч., ТУ 6-09-3748-74); н-декан (ч., ТУ 6-09-3614-74); н-додекан (ч., ТУ 6-09-3730-74); керосин (ГОСТ 4753-78); смесь углеводородов (ASTM D5307 Crude oil internal standard), содержащая по 25 % масс. гептадекана, гексадекана, пентадекана и тетрадекана (расчетное значение EACN составляет 15,42), с последующим определением характеристик проб сырой нефти, отобранных на месторождениях Западной Сибири.

В данных исследованиях на примере нефти и нефтепродуктов рассмотрены возможности использования метода определения эквивалентного алканового углеродного числа, основанного на эмпирических уравнениях корреляции между параметрами фазового поведения водных растворов стандартных анионных ПАВ с нефтью и углеводородами. Новизна исследований представле-

на в том, что в качестве стандартных ПАВ использованы промышленные образцы, аналогичные тем, что используются в комбинированных промышленных составах, и представляющие собой смеси гомологов:

– смесь внутренних олефинсульфонатов натрия C24-28 и C15-18 (Enordet 1SPD13IW, производство Shell Chemicals);

– смеси алкоксилированного алкилглицидилсульфоната натрия (AGS 25, производство ООО «Завод синтанолов» ГК НОРКЕМ) и алкилбензолсульфоната натрия (ABS; сульфонол отбеленный, ТУ 2481-135-07510508-2007).

Для получения прозрачных водных растворов ПАВ в заданном интервале солёности использовался соразвититель – изобутиловый спирт (ИВА; ч.д.а., ГОСТ 6016-77). Для создания необходимого диапазона солёности к водным растворам ПАВ добавлялся натрий хлористый (х.ч., ГОСТ 4233-77).

Для определения EACN нефти и нефтепродуктов использовалась характеристика – оптимальная концентрация NaCl (оптимум солёности S^*) в водной фазе ПАВ, обеспечивающая на границе с углеводородной фазой минимальное поверхностное натяжение и образование максимального объема микроэмульсии при фазовом эксперименте.

Фазовый эксперимент. Равные объемы углеводорода и водного раствора ПАВ, нагретые до заданной температуры (87 °C), помещались в пробирки с последующей герметизацией и встряхиванием в течение 1 мин, повторное встряхивание – через 5 мин. Данные системы термостатировались при температуре 87 °C в статичном режиме с дополнительным встряхиванием через 1 ч и 7 суток после начала эксперимента. Для регистрации результатов исследований проводились измерения объемов эмульсионной, водной и органической фаз. Фотофиксация фазовых изменений проводилась через 1, 3, 7 и 14 суток, пример представлен на рис. 1.

Сканирование позволяет выделить область образования средней фазы микроэмульсии и соответствующий ей диапазон солёности. Для определения оптимальной солёности, соответствующей образованию средней фазы микроэмульсии, солюбилизующей равные объемы водной и органической фаз, в большинстве случаев требуется дополнительное сканирование диапазона солёности, соответствующего образованию средней фазы микроэмульсии, с более узким шагом, либо прямые измерения межфазного натяжения.

Определение межфазного натяжения. Прямое определение величин межфазного натяжения на границе раствор ПАВ – нефть проводилось на тензиометре KRÜSS Spinning Drop Tensiometer – SITE 100 методом вращающейся капли (оптический метод) при температуре эксперимента 87 °C.

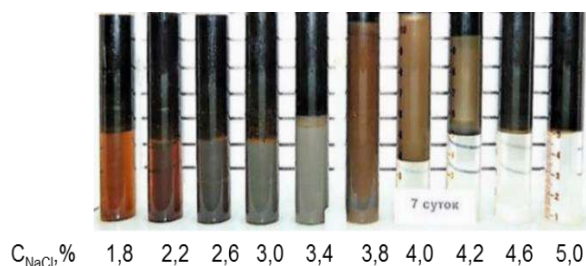


Рис. 1. Влияние солености на фазовое поведение системы «водный раствор Enordet 1SPD13IW – нефть»

Fig. 1. Influence of salinity on the phase behavior of the system “aqueous solution Enordet 1SPD13IW – oil”

Экстраполяция кривых межфазного натяжения в системах до и после оптимума солености (S^*) позволяет определить концентрацию NaCl водной фазы ПАВ (оптимум солености), соответствующую минимальному межфазному натяжению, как показано на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки гидрофобности нефти и нефтепродуктов ранее преимущественно использовался параметр гидрофильно-липо-фильного баланса (ГЛБ) в рамках концепции ГЛБ, используемой для характеристики поверхностно-активных веществ. Данный подход получил развитие в середине прошлого века в работах Гриффина и Дэвиса, разработавших шкалу ГЛБ. Сама шкала ГЛБ является достаточно условной, и существует ряд методов расчета чисел ГЛБ, но все они не учитывают влияния температуры, присутствия электролитов и соразтворителей, что ограничивает возможности прогноза составов при химическом заводнении. Тем не менее числа ГЛБ и сегодня используются для характеристики ПАВ и масел [4], в некоторых областях производства [5, 6].

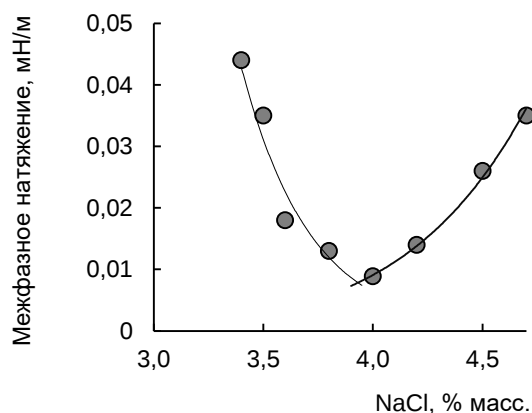


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения от солености (% масс. NaCl) в системе «водный раствор Enordet 1SPD13IW – нефть»

Fig. 2. Interfacial tension versus salinity (wt% NaCl) in the system “aqueous solution Enordet 1SPD13IW – oil”

Эквивалентное алкановое углеродное число нефти или нефтепродукта приравнивается к алкановому углеродному числу насыщенного углеводорода (эквивалентного аналога), если при образовании средней фазы микроэмульсии (WIII по классификации Винзора) в присутствии одного и того же ПАВ нефть и углеводород имеют одинаковые значения оптимальной солености водного раствора. Межфазное натяжение на границе раздела фаз в области оптимальной солености имеет ультранизкие значения.

Для расчета эквивалентного алканового углеродного числа ряда органических соединений и их смесей предложены методики определения поверхностных характеристик с использованием индивидуальных поверхностно-активных веществ, например, додецилсульфата натрия [9]. Для химического заводнения используют промышленные образцы ПАВ, представляющие смесь гомологов с определенным молекулярно-массовым распределением и долей примесей, поэтому в данной работе для определения EACN использовались производственные смеси сульфонатов разного состава.

Для технологий ПАВ-полимерного заводнения, эффективность которых напрямую зависит от фазового поведения закачиваемого раствора и значения межфазного натяжения на границе водной фазы заводнения и нефти в условиях пласта, представляет особый практический интерес расчет EACN на основе методик, базирующихся на определении указанных характеристик при условиях, максимально приближенных к пластовым.

В соответствии с эмпирическими уравнениями корреляции между параметрами фазового поведения водных растворов ПАВ с нефтью или смесью углеводородов и параметрам ПАВ предложено несколько уравнений [10–16]. Так, в работе [15] рассмотрены прямой и непрямой методы определения EACN с использованием преобразованного уравнения Салагера для анионных ПАВ [10–14]:

$$\ln S^* = K \cdot EACN + \alpha_T \cdot \Delta T - C_c + f(A) \quad (1)$$

где S^* – оптимальная соленость, % масс. NaCl; EACN – эквивалентное алкановое углеродное число нефти; K – характеристический параметр анионного ПАВ (наклон графика зависимости логарифма оптимальной солености от EACN); α_T – температурный коэффициент анионного ПАВ; ΔT – отклонение температуры от стандартного значения (25 °C); C_c – характеристический параметр ПАВ, отвечающий за тенденцию ПАВ к образованию прямых и обратных мицелл; $f(A)$ – функция типа и концентрации спирта.

Для прямого определения используется метод стандартного анионного ПАВ, эффективность которого для вытеснения данного типа

нефти уже доказана. Первоначально сканируется соленость в фазовом эксперименте с использованием углеводородов или образцов нефти с известными значениями EACN и стандартным ПАВ в заданных условиях для определения коэффициентов линейной регрессии. Затем аналогичный эксперимент проводится с нефтью, EACN которой неизвестно, но может быть рассчитано с учетом уже известных коэффициентов регрессии. Для непрямого определения EACN также используется метод стандартного анионного ПАВ, но при этом сканируется соленость в фазовом эксперименте с использованием не менее 2-х смесей нефти и декана (массовое отношение 1:1 и 1:3). Метод прямого определения является менее трудоемким и длительным и позволяет определить EACN нефти с меньшей погрешностью, чем метод непрямого определения [12].

В работе [16] предложена корреляция между параметрами фазового поведения водных растворов ПАВ с нефтью или смесью углеводородов и параметрами алкоксилированных анионных ПАВ, а также их смесей с анионными ПАВ:

$$\log S^* = a_1 \cdot E_O + a_2 \cdot N_{PO} + a_3 \cdot N_{EO} + a_4 \cdot (T - T_{ref}) + a_5 \cdot N_C + a_6 \cdot N_C \cdot N_{PO} + C, \quad (2)$$

где a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 – коэффициенты регрессии; E_O (EACN) – эквивалентное алкановое углеродное число нефти; N_{PO} – средневзвешенное мольное число оксида пропилен (PO) в смеси ПАВ ($\sum^N x_i N_{PO_i}$, где x_i и N_{PO_i} – мольные доли и число PO для ПАВ_i соответственно); N_{EO} – средневзвешенное мольное число оксида этилена (EO) в смеси ПАВ ($\sum^N x_i N_{EO_i}$, где x_i и N_{EO_i} – мольные доли и число EO для ПАВ_i соответственно); T – интересующая температура, °C; T_{ref} – исходная температура (21 °C); N_C – средневзвешенное мольное число гидрофобного углерода в смеси ПАВ ($\sum^N x_i N_{C_i}$, где x_i и N_{C_i} – мольные доли и число углерода гидрофобной части ПАВ_i соответственно); S^* (млн⁻¹) – оптимальная соленость; $\log S^*$ – десятичный логарифм ($\log_{10}(x)$) оптимальной солености; C – свободный член.

Согласно уравнениям (1), (2) в серии экспериментов для определения EACN с использованием одного и того же ПАВ, а также других условий (температура, концентрация и тип соразтворителя) допустимо использование упрощенного уравнения корреляции:

$$\log S^* = K \cdot EACN + C, \quad (3)$$

где K и C – параметры, зависящие от структуры и типа ПАВ, а также условий эксперимента (температура, тип соразтворителя и его кон-

центрация). Теоретически значения K и C должны оставаться постоянными, если ПАВ и другие условия эксперимента остаются неизменными. Основной проблемой при этом является выбор стандартного ПАВ, имеющего достаточно выраженную способность к образованию средней фазы микроэмульсии с исследуемыми типами нефти.

В данной работе для определения эквивалентного алканового углеродного числа ряда нефтей применили прямой метод с использованием смеси внутренних олефин сульфонатов (Enordet 1SPD13IW), а так же смеси AGS 25 – алкоксилированного алкилглицидилсульфоната натрия, и ABS – алкилбензолсульфоната натрия.

Первая стандартная система промышленного ПАВ (0,7 % Enordet 1SPD13IW, 2 % IBA) сформирована на основании доказанной эффективности данного состава для вытеснения нефти месторождения Западной Сибири [17].

Результаты фазового эксперимента с применением углеводородов и их смесей с известными значениями алканового числа по выявлению области оптимума солености использовались для определения коэффициентов линейной регрессии (рис. 3).

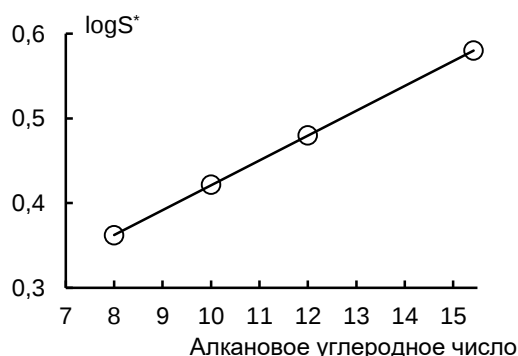


Рис. 3. Зависимость $\log S^*$ от алканового углеродного числа для октана, декана, додекана и смеси углеводородов ASTM D5307

Fig. 3. Relationship between $\log S^*$ and the alkane carbon number for octane, decane, dodecane and a mixture of hydrocarbons ASTM D5307

На основе экспериментальных данных получено уравнение регрессии, которое в дальнейшем использовалось для определения EACN нефтей:

$$\log S^* = 0,0294 \cdot EACN + 0,1273, R^2 = 0,9999, \quad (4)$$

Оптимум солености, определенный в фазовом эксперименте с нефтью западносибирских месторождений (с неизвестными значениями EACN) и стандартным ПАВ – 0,7 % Enordet 1SPD13IW в заданных условиях (2 % IBA, 87 °C), был использован для расчета EACN по уравнению регрессии. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальная соленость S^* и EACN сырых нефтей

Table 1

Optimal salinity S^* and EACN of crude oils

Нефть месторождения	S^* , % масс. NaCl	$\log S^*$	EACN
Суторминского, БС7 (1)	2,80	0,4470	10,88
Суторминского, БС7 (2)	2,87	0,4586	11,27
Холмогорского, БС10 (1)	2,81	0,4494	10,96
Холмогорского, БС10 (2)	2,87	0,4586	11,27
Спорышевского, АС6	2,89	0,4609	11,35
Западно-Салымского, АС11	2,95	0,4699	11,65
Средне-Итурского, БС9	3,03	0,4809	12,03
Керосин	2,87	0,4579	11,72

Следует отметить, что для проб сырой нефти, отобранных из разных скважин одного месторождения, возможны разные значения EACN: для Суторминского месторождения, БС7, – 10,88 и 11,27, для Холмогорского месторождения, БС10, – 10,96 и 11,27, что необходимо учитывать при разработке нефтяных месторождений. Это согласуется с литературными данными об изменении характеристик нефти в рамках одного месторождения Западно-Сибирского региона [18].

Далее в работе на основе смеси AGS 25 (алкоксилированного алкилглицидилсульфоната натрия) и ABS (алкилбензолсульфоната натрия) сформированы две новые стандартные композиции ПАВ с различным мольным соотношением компонентов: AGS 25 : ABS = 1:1 и AGS 25 : ABS = 1,25:1. Проведено сканирование солености в фазовых экспериментах с использованием нефтей, представленных в табл. 1, и новых стандартных композиций ПАВ в заданных условиях (2 % IBA, 87 °C). На рис. 4 представлены графики зависимости $\log S^*$ от EACN для всех трех стандартных композиций ПАВ.

Получены уравнения корреляции:

– для смеси AGS 25 : ABS = 1 : 1:

$$\log S^* = 0,1307 \cdot EACN - 1,0769, R^2 = 0,9444; \quad (5)$$

– для смеси (AGS 25 : ABS = 1,25 : 1:

$$\log S^* = 0,1629 \cdot 1,3372, r^2 = 0,967 \quad (6)$$

Результаты, полученные на 3-х стандартных композициях ПАВ, с высокой достоверностью подтверждают линейную корреляцию (3), где K – характеристический параметр стандартной композиции ПАВ (наклон графика зависимости логарифма оптимальной солености от EACN), показывает изменение сродства ПАВ к нефти по мере увеличения ее EACN.

Значения K , полученные для 3-х композиций промышленных смесевых ПАВ, с литературными данными для индивидуальных поверхностно-активных веществ [15, 6, 19–23], представлены в табл. 2.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, значения K , определенные в настоящей работе, согласуются с диапазоном величин K , приведенных в других публикациях, – 0,0255–0,17.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования композиций ПАВ на основе смеси внутренних олефинсульфонатов натрия (Enordet 1SPD13IW), а также смесей алкоксилированного алкилглицидилсульфоната натрия и алкилбензолсульфоната натрия (в мольном соотношении 1:1 и 1,25:1) в качестве стандартных для изучения зависимости логарифма оптимальной солености ($\log S^*$) от величины эквивалентного алканового углеродного числа нефтей и нефтепродуктов (EACN).

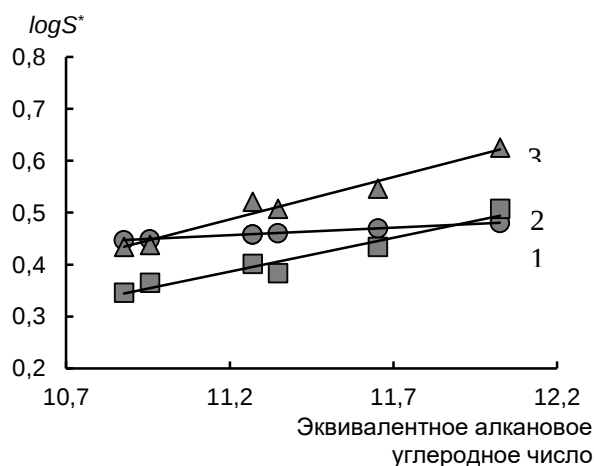


Рис. 4. Графики зависимости $\log S^*$ от EACN при 87 °C для стандартных композиций ПАВ: 1 – 0,7 % Enordet 1SPD13IW (2 % IBA); 2 – 0,7 % смеси AGS 25 : ABS = 1 : 1 (2 % IBA); 3 – 0,7 % смеси AGS 25 : ABS = 1,25 : 1 (2 % IBA)

Fig. 4. $\log S^*$ versus EACN at 87 °C for standard surfactant compositions: 1 – 0,7 % Enordet 1SPD13IW (2 % IBA); 2 – 0,7 % of AGS 25 : ABS = 1 : 1 mixture (2 % IBA); 3 – 0,7 % of AGS 25 : ABS = 1,25 : 1 mixture (2 % IBA)

Таблица 2
Значения характеристического параметра стандартных композиций ПАВ

Table 2
Characteristic parameter values of standard surfactant compositions

ПАВ	K	Ссылка
Enordet 1SPD13IW	0,0294	Данная работа
AGS 25 : ABS = 1 : 1	0,1307	Данная работа
AGS 25 : ABS = 1,25 : 1	0,1629	Данная работа
IOS 24-28	0,0255	[16]
AF 8-41S (C ₈ H ₁₇ -(PO) ₄ -(EO) ₁ -SO ₄ Na)	0,0478	[15]
C _{14,15} H _{29,31} -(PO) ₈ -SO ₄ Na	0,0530	[22]
C _{12,15} H _{25,31} -(EO) ₂ -SO ₄ Na	0,0620	[20]
C ₁₂ H ₂₅ -(PO) ₁₄ -(EO) ₂ -SO ₄ Na	0,0690	[22]
C _{12,13} H _{25,27} -(PO) ₈ -SO ₄ Na	0,0870	[20]
C ₁₂ H ₂₅ -SO ₄ Na	0,1000	[20]
C ₁₂ H ₂₅ -(PO) ₁₂ -(EO) ₂ -SO ₄ Na	0,1040	[21]
C _{14,15} H _{29,31} -(PO) ₈ -SO ₄ Na	0,1300	[23]
AOT (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия)	0,1600	[19]
AOT (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия)	0,1700	[20]
AMA (бис(2-гексил)сульфосукцинат натрия)	0,1700	[20]

2. Получены уравнения линейной регрессии $\log S^* = K \cdot EACN + C$ с высокими коэффициентами корреляции ($R^2 = 0,9444-0,9999$), что позволяет достоверно определять эквивалентное алкановое углеродное число нефтей и нефтепродуктов. На основе этого показателя возможен подбор перспективных ПАВ для снижения межфазного натяжения в системе «углеводороды – водный раствор» и прогноз эффективности составов с целью получения эмульсий.

3. Определены EACN для 7 образцов сырой нефти, отобранных на различных месторождениях Западной Сибири. Значения EACN находятся в диапазоне от 10,9 до 12,0, что свидетельствует о близкой гидрофобности исследованных нефтей. Данные характеристики позволяют оптимизировать процесс подбора ПАВ-полимерных композиций для химического заводнения месторождений Западной Сибири.

REFERENCES

1. Creton B, L  v  que I, Oukhemanou F. Equivalent alkane carbon number of crude oils: A predictive model based on machine learning. *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2019;74(30). 11 p. <https://doi.org/10.2516/ogst/2019002>
2. Chang L, Pope GA, Jang SH, Tagavifar M. Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures. *Fuel*. 2019; 237:494–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.151>
3. Lu J, Liyanage PJ, Solairaj S, Adkins S, Arachchilage GP, Kim DH, et al. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2014;120:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.021>
4. Wang S, Chen C, Yuan N, Ma Y, Ogbonnaya OI, Shiao B, et al. Design of extended surfactant-only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation. *Fuel*. 2019;254:115698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115698>
5. Zarate-Muñoz S, Troncoso AB, Acosta E. The cloud point of alkyl ethoxylates and its prediction with the hydrophilic-lipophilic difference (HLD) framework. *Langmuir*. 2015;31(44):12000–12008. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03064>
6. Arpornpong N, Charoensaeng A, Khaodhiar S, Sabatini DA. Formulation of microemulsion-based washing agent for oil recovery from spent bleaching earth-hydrophilic lipophilic deviation concept. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018;541:87–96. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.026>
7. Zhu Y-W, Zhao R-H, Jin Z-Q, Zhang L, Zhang L, Luo L, Zhao S. Influence of crude oil fractions on interfacial tensions of alkylbenzene sulfonate solutions. *Energy and Fuels*. 2013;27(8):4648–4653. <https://doi.org/10.1021/ef4009357>
8. Li S, Willoughby JA, Rojas OJ. Oil-in-water emulsions stabilized by carboxymethylated lignins: Properties and energy prospects. *ChemSusChem*. 2016;9(17):2460–2469. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600704>
9. Liu H, Zhou P, Wu Z, Chen S, Ding C. Solubilization behavior of organic mixtures in optimum Winsor type III microemulsion systems of sodium dodecyl sulfate. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2018;21(4):497–507. <https://doi.org/10.1002/jsde.12053>
10. Salager J-L, Morgan JC, Schechter RS, Wade WH, Vasquez E. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Society of Petroleum Engi-*

neers Journal. 1979;19(2):107–115. <https://doi.org/10.2118/7054-PA>

11. Acosta E, Mai PD, Harwell JH, Sabatini DA. Linker-modified microemulsions for a variety of oils and surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2003;6(4):353–363. <https://doi.org/10.1007/s11743-003-0281-2>

12. Acosta EJ, Yuan JS, Bhakta AS. The characteristic curvature of ionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2008;11(2):145–158. <https://doi.org/10.1007/s11743-008-1065-7>

13. Anton RE, Andérez JM, Bracho C, Vejar F, Salager J-L. Practical surfactant mixing rules based on the attainment of microemulsion-oil-water three-phase behavior systems. *Advances in Polymer Science*. 2008;218(1):83–113. https://doi.org/10.1007/12_2008_163

14. Acosta EJ, Bhakta AS. The HLD-NAC model for mixtures of ionic and nonionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2009;12(1):7–19. <https://doi.org/10.1007/s11743-008-1092-4>

15. Wan W, Zhao J, Harwell JH, Shiao B-J. Characterization of crude oil equivalent alkane carbon number (EACN) for surfactant flooding design. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2016;37(2):280–287. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.950739>

16. Solairaj S, Britton C, Lu J, Kim DH, Werasooriya U, Pope GA. New correlation to predict the optimum surfactant structure for EOR. In: *SPE – DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings*. 2012, vol. 2, p. 1390–1399.

17. Karpan VM, Volokitin YI, Shuster MY, Tigchelaar W, Chmuzh IV, Koltsov IN, et al. West salym ASP pilot: Project front-end engineering. In: *SPE – DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings*. 2014, vol. 3, p. 1725–1734.

18. Koltsov I, Groman A, Milchakov S, Tret'yakov N, Panicheva L, Volkova S, et al. Evaluating reservoir fluids geochemistry for planning of surfactant-polymer flooding. In: *IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery. Conference Proceedings*, April 2019, Pau, France, 2019, vol. 2019, p. 1–17. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900091>

19. Wu B, Shiao B, Sabatini DA, Harwell JH, Vu DQ. Formulating microemulsion systems for a weathered jet fuel waste using surfactant/cosurfactant mixtures. *Separation Science and Technology*. 2000;35(12):1917–1937. <https://doi.org/10.1081/SS-100100627>

20. Witthayapanyanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;325(1):259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061>

21. Do LD, Witthayapanyanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2009;12(2):91–99. <https://doi.org/10.1007/s11743-008-1096-0>

22. Witthayapanyanon A, Acosta EJ, Harwell JH, Sabatini DA. Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2006;9(4):331–339. <https://doi.org/10.1007/s11743-006-5011-2>

23. Phan TT, Harwell JH, Sabatini DA. Effects of triglyceride molecular structure on optimum formulation of surfactant-oil-water systems. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2010;13(2):189–194. <https://doi.org/10.1007/s11743-009-1155-1>

Критерии авторства

Паничева Л.П., Сидоровская Е.А., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А., Громан А.А., Нуриева О.А., Щербаков Г.Ю., Кольцов И.Н. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Паничева Л.П., Сидоровская Е.А., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А., Громан А.А., Нуриева О.А., Щербаков Г.Ю., Кольцов И.Н. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Larisa P. Panicheva, Elizaveta A. Sidorovskaya, Nikolai Yu. Tret'yakov, Svetlana S. Volkova, Elena A. Turnaeva, Andrey A. Groman, Olga A. Nurieva, Georgii Yu. Shcherbakov, Igor N. Koltsov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Larisa P. Panicheva, Elizaveta A. Sidorovskaya, Nikolai Yu. Tret'yakov, Svetlana S. Volkova, Elena A. Turnaeva, Andrey A. Groman, Olga A. Nurieva, Georgii Yu. Shcherbakov, Igor N. Koltsov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Паничева Лариса Петровна,
д.х.н., профессор,
Тюменский государственный университет,
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6,
Российская Федерация,
✉ e-mail: lpanicheva@list.ru

Сидоровская Елизавета Андреевна,
аспирант,
Тюменский государственный университет,
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6,
Российская Федерация,
e-mail: e.sidorovskaya@yandex.ru

Третьяков Николай Юрьевич,
к.х.н., директор ЦКП,
Тюменский государственный университет,
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6,
Российская Федерация,
e-mail: nikckp@mail.ru

Волкова Светлана Станиславовна,
к.х.н., заместитель директора ЦКП,
Тюменский государственный университет,
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6,
Российская Федерация,
e-mail: svolkova2008@mail.ru

Турнаева Елена Анатольевна,
к.х.н., доцент,
Тюменский индустриальный университет,
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38,
Российская Федерация,
e-mail: eturnaeva@yandex.ru

Громан Андрей Андреевич,
начальник отдела перспективных
методов увеличения нефтеотдачи,
ООО «Газпромнефть НТЦ»,
190000, г. Санкт-Петербург,
наб. реки Мойки, 75-79д,
Российская Федерация,
e-mail: Groman.AA@gazpromneft-ntc.ru

Нуриева Ольга Александровна,
ведущий специалист,
ООО «Газпромнефть НТЦ»,
190000, г. Санкт-Петербург,
наб. реки Мойки, 75-79д,
Российская Федерация,
e-mail: Nurieva.OA@gazpromneft-ntc.ru

Щербаков Георгий Юрьевич,
главный специалист отдела
перспективных МУН,
ООО «Газпромнефть НТЦ»,
190000, г. Санкт-Петербург,
наб. реки Мойки, 75-79д,
Российская Федерация,
e-mail: Shcherbakov.GYu@gazpromneft-ntc.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Larisa P. Panicheva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
University of Tyumen,
6 Volodarsky St., Tyumen 625003,
Russian Federation,
✉ e-mail: lpanicheva@list.ru

Elizaveta A. Sidorovskaya
Postgraduate Student,
University of Tyumen,
6 Volodarsky St., Tyumen 625003,
Russian Federation,
e-mail: e.sidorovskaya@yandex.ru

Nikolai Yu. Tret'yakov,
Cand. Sci. (Chemistry), Director of Research
Resource Center,
University of Tyumen,
6 Volodarsky St., Tyumen 625003,
Russian Federation,
e-mail: nikckp@mail.ru

Svetlana S. Volkova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Director,
University of Tyumen,
6 Volodarsky St., Tyumen 625003,
Russian Federation,
e-mail: svolkova2008@mail.ru

Elena A. Turnaeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Tyumen Industrial University,
38 Volodarsky St., Tyumen 625000,
Russian Federation,
e-mail: eturnaeva@yandex.ru

Andrey A. Groman,
Head of Prospective EOR unit,
LLC Gazpromneft STC,
75-79d Moika River emb.,
St. Petersburg 190000,
Russian Federation,
e-mail: Groman.AA@gazpromneft-ntc.ru

Olga A. Nurieva,
Lead Specialist,
LLC Gazpromneft STC,
75-79d Moika River emb.,
St. Petersburg 190000,
Russian Federation,
e-mail: Nurieva.OA@gazpromneft-ntc.ru

Georgii Yu. Shcherbakov,
Chief Specialist of Prospective EOR unit,
LLC Gazpromneft STC,
75-79d Moika River emb.,
St. Petersburg 190000,
Russian Federation,
e-mail: Shcherbakov.GYu@gazpromneft-ntc.ru

Кольцов Игорь Николаевич
эксперт отдела перспективных МУН,
ООО «Газпромнефть НТЦ»,
190000, г. Санкт-Петербург,
наб. реки Мойки, 75-79д,
Российская Федерация,
e-mail: Koltsov.IN@gazpromneft-ntc.ru

Igor N. Koltsov,
Expert of Prospective EOR unit,
LLC Gazpromneft STC,
75-79d Moika River emb.,
St. Petersburg 190000,
Russian Federation,
e-mail: Koltsov.IN@gazpromneft-ntc.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.7

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам

© А.А. Яковлева, Ч.Т. Нгуен, В.Т. До

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

Резюме: Для определения барьерных качеств некоторых песков юго-западного побережья Байкала проведена оценка их удерживающей способности по отношению к таким агрессивным средам, как нефтепродукты (на примере бензиновой эмульсии) и бытовые стоки (на примере растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и бытового жидкого моющего средства «Биолан»). Изучены пропускная способность песков по отношению к носителям, имитирующим бытовые стоки, и адсорбционная способность по отношению к индивидуальным ПАВ – типовым детергентам (олеат натрия, додецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия и тетрадецил сульфат натрия). Установлено, что удерживающая способность песков, образцы которых взяты из разных мест юго-западного Прибайкалья, по отношению к нефтепродуктам и бытовым стокам различна. Так, по отношению к бензиновым стокам пески с побережья вблизи пос. Хужир имеют самую высокую удерживающую способность, далее она снижается для песков, отобранных вблизи г. Байкальск и пос. Ангасолка, и оказывается самой незначительной для песка из пади Обутеиха. Это различие объясняется многими факторами, значимым из которых является гранулометрический состав песка. По отношению к стокам бытового моющего средства «Биолан» удерживающая способность песков преимущественно оказывается зависимой от кристаллохимического состава, и лучшие качества в этой серии опытов продемонстрировал песок из Ангасолки, содержащий глинистый минерал антофиллит. Результаты адсорбционных исследований показали, что индивидуальные ПАВ могут адсорбироваться на поверхности минеральных частиц по молекулярному или мицеллярному механизму. Высказано предположение, что механизм адсорбции зависит как от кристаллографических особенностей минеральных адсорбентов, так и от состава и строения молекул ПАВ. Таким образом, показано, что по своим природным качествам пески юго-западного побережья Байкала могут служить защитным барьером для нижележащих почв и подземных вод.

Ключевые слова: пески, геохимический состав, фильтрующая способность, адсорбция, эмульсия, поверхностно-активное вещество, агрессивные стоки

Информация о статье: Дата поступления 20 мая 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т., До В.Т. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 159–168. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater

Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: To determine the barrier properties of some sands of the southwestern coast of Lake Baikal, their holding capacity of such aggressive substances as petroleum products (tested on the example of gasoline emulsion) and household wastewater (tested on the example of surface-active substances (surfactants) and a

common household liquid detergent "Biolan") was evaluated. The throughput capacity of sands with respect to carriers imitating domestic wastewater was studied along with the adsorption capacity with respect to individual surfactants – in this case, typical detergents (sodium oleate, sodium dodecyl sulphate, sodium hexadecyl sulphate and sodium tetradecyl sulphate). It was established that holding capacity with respect to oil products and domestic wastewater varies according to the different source locations of sand samples obtained from the southwestern Baikal region. For instance, sands from the Baikal lake coast near the village Khuzhir possess the highest holding capacity for gasoline effluent; this capacity decreases for the sand samples collected near Baykalsk and Angasolka, and is most insignificant for sand samples derived from Obuteikha. Although this difference may be attributed to many factors, the most significant of these is particle size distribution. In relation to the effluents of the Biolan household detergent, the holding capacity of the sands predominantly depends on the crystalline chemical composition, with the best properties in this series of experiments being demonstrated by the sand obtained from Angasolka containing the clay mineral antophyllite. The results of adsorption tests showed that individual surfactants can be adsorbed on the surface of mineral particles via a molecular or micellar mechanism. It has been suggested that the adsorption mechanism depends both on the crystallographic features of mineral adsorbents and on the composition and structure of surfactant molecules. Thus, it is shown that, in terms of their inherent qualities, natural sands occurring in the southwestern coast of Lake Baikal can serve as a protective barrier for underlying soils and groundwater.

Keywords: sands, geochemical composition, filtering capacity, adsorption, emulsion, surfactant, hazardous waste

Information about the article: Received May 20, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Yakovleva AA, Nguyen ThT, Do TV. Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):159–168. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

ВВЕДЕНИЕ

Оценка способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного и неизменного состояния (несмотря на воздействия на нее) в настоящее время является важнейшей задачей.

Песчаный грунт – один из многих разновидностей почв, существующих на планете. Чаще пески находятся на берегах водоемов – озер, рек и морей, которые являются привлекательными местами отдыха многих людей. Многочисленные экологически агрессивные стоки, попадающие на пески, могут просачиваться и загрязнять водоемы вредными веществами. Процессы, происходящие в поверхностных слоях песчаных почв, имеют большое значение. Как правило, слои песка принимают на себя функцию барьеров на пути проникновения различных стоков в нижележащие слои, важные для подземных вод, жизни растений и животных^{1, 2} [1].

Поглотительные свойства песчаных грунтов и их удерживающая способность являются важными в биобезопасности территории. Фильтрация через слой песка имеет сложный механизм и зависит как от характера песка (размер частиц, пористость и др.), так и от свойств фильтруемой жидкости. Знание свойств песков

помогает оценивать масштабы антропогенного воздействия на чистоту водного бассейна, разрабатывать меры в области охраны природы, поддерживать естественные возможности окружающей среды.

При оценке антропогенного воздействия на природу необходимо и важно выяснять механизм фильтрования различных стоков через природные поверхностные слои, оценивать их удерживающую способность и стойкость к деградации [2]. В зависимости от территории относительную значимость приобретают физические, биологические или химические аспекты фильтрования, например, в песках и крупнообломочных песчаных почвах передвижение жидкости в порах во многом зависит от ее характера². При протекании раствора через слой фильтрующего материала механизм взаимодействия становится иным, потому что большую значимость при этом приобретают капиллярные силы, взаимодействие поверхностных сил с прилегающими слоями жидкости, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса. Существенно меньшая по сравнению с порой частица (молекула или ион) с большой вероятностью останется на поверхности поры за счет адсорбции или ионного обмена [1]. Для таких частиц существенным становится заполнение микропор, так как они могут закрепляться не только

¹ Экологические проблемы: что происходит, кто виноват и что делать?: учеб. пособие для вузов / под ред. В.И. Данилова-Данильяна. М.: Изд-во МНЭПУ, 1997. 330 с.

² Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П. Экология: учебник для вузов; 8-е изд., перераб. и доп. М.: Академия, 2012. 572 с.

на внешней, но и на внутренней поверхности пор фильтрующего материала.

Значимость и вклад различных механизмов адсорбции в каждом конкретном случае фильтрования зависит от свойств фильтрующего слоя (пористости, особенностей рельефа и размера песчаных частиц и др.), а также от характера стока.

Целью исследования являлась количественная оценка удерживающей способности песков юго-западного побережья Байкала по отношению к экологически агрессивным стокам: нефтепродуктам (на примере бензиновой эмульсии) и бытовым стокам (на примере растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и бытового жидкого моющего средства «Биолан»).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пески, отобранные вблизи водной полосы поселков Ангасолка, Хужир и Черноруд, г. Байкальск, пади Обутеиха. Для упрощения введено

обозначение песков по месту отбора (табл. 1).

При подготовке минеральных образцов для коллоидно-химических исследований проводили очистку исходных песков от примесей, которая включала освобождение кусков минералов, отобранных непосредственно на местах, от органических включений и других нетипичных включений, заметных невооруженным глазом. После очистки пески готовили к дисперсионному (ситовому) анализу, чтобы получить представление об их фракционном составе [3].

Рассеивание на фракции проводили с помощью набора стандартных сит по известной методике, изложенной в работе [3]. В результате определены используемые в дальнейшем фракции с характерными размерами r и относительное содержание частиц f с размерами, близкими к характерным (табл. 2).

На основе теоретических представлений о рентгеноспектральном флуоресцентном анализе [4] определен минеральный состав песков (табл. 3).

Таблица 1

Сокращенное обозначение песков

Table 1

Shortened name of sands

Место отбора	г. Байкальск	пос. Ангасолка	падь Обутеиха	пос. Черноруд	пос. Хужир
Обозначение	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5

Таблица 2

Характеристика дисперсного состава песков

Table 2

Dispersed composition of sands

Параметр	Песок				
	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
r , мм	0,240	0,125	0,520	> 0,125	0,125
f , %	75	93	83	85	72

Таблица 3

Кристаллохимические характеристики песков

Table 3

Crystallochemical characteristics of sands

Минерал	Формула	Песок				
		П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
α-Кварц	SiO ₂	59,29	23,23	56,39	36,40	35,81
Кальцит	CaCO ₃	—	—	—	17,67	—
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]	16,02	27,73	23,18	5,21	29,92
Анортоклаз	(Na,K)AlSi ₃ O ₈	23,61	36,17	15,37	3,83	31,78
Диксит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,29	1,58	1,39	—	0,70
Индиалит	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	1,79	2,52	3,67	—	2,74
Антофиллит	(Mg,Fe) ₇ (OH) ₂ [Si ₈ O ₂₂]	—	8,75	—	24, 21	—
Диалсид	CaMg[Si ₂ O ₆]	—	—	—	11,40	—

Для имитации стоков готовили различные носители в лабораторных условиях. Для водных эмульсий бензина отмеряли 1 мл бензина марки АИ-92, переносили в мерную коническую

колбу на 100 мл и доводили до метки водой.

Переливали эмульсию в мерный стакан на 500 мл и перемешивали в течение 5–10 мин на магнитной мешалке. Таким образом получали

исходную эмульсию, остальные эмульсии получали последовательным разбавлением исходной эмульсии вдвое, в результате получены эмульсии концентрацией 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625; 0,03125 и 0,015625 % об.

В качестве ПАВ были выбраны чистые препараты (олеат натрия, додецилсульфат натрия, тетрадецилсульфат натрия и гексадецилсульфат натрия), а также жидкое моющее средство «Биолан», популярное у населения. Перечисленные соли относятся к широко применяемым детергентам, их использование в исследованиях позволяет выявлять некоторые детали при рассмотрении механизмов поверхностных явлений.

Растворы ПАВ готовили из навесок препаратов марки ч.д.а., использовали типовую методику, применяемую в адсорбционных исследованиях. Полученные растворы имели концентрацию от 0,05 до $7,8125 \cdot 10^{-5}$ М. Аналогично, разведением вдвое, приготовлены растворы моющего средства «Биолан» с концентрациями 10; 5; 2,5; 1,25; 0,625 и 0,3125 % об.

Были применены два способа определения удерживающей способности песчаных фильтров.

1. Способность песков удерживать загрязняющие вещества оценивали, пропуская различные носители через слои песка в бюретке с краном на шлифе (методика аналогична методу определения статической емкости ионитов). При этом в ходе опытов контролировали время прохождения исследуемого носителя при известном его начальном объеме, выдерживая постоянной или высоту слоя песка (в серии опытов), или его массу (в других сериях). Прошедшую через слой песка жидкость (сток) собирали для определения изменения концентрации активного агента.

2. При оценивании способности песков к адсорбции к навескам песков в конические колбы приливали известный объем раствора ПАВ, хорошо перемешивали и оставляли для осаждения частиц песка до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной. Для количественных оценок определяли поверхностное натяжение, измеряли удельную электрическую проводимость и оптическую плотность. Удерживающую способность рассчитывали по соотношению:

$$S = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V,$$

где C_0 и C – исходная и конечная концентрация растворов соответственно; m – навеска песка; V – объем раствора, находящегося в контакте со слоем песка.

Размерность величин удерживающей способности S , как следует из размерностей концентраций используемых жидких сред, оказывается

неодинаковой, но это не влияет на достижение цели.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано содержание бензина в стоках после фильтрации эмульсий через слои песков толщиной 5 см.

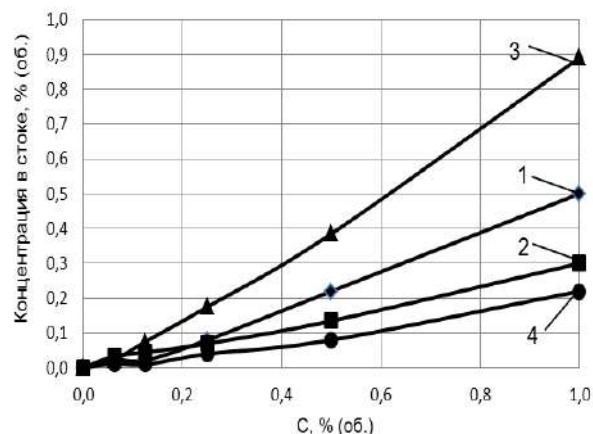


Рис. 1. Влияние типа песка на содержание бензина в фильтрате (толщина слоя 5 см): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Fig. 1. Effect of the sand type on the benzene content in the filtrate (layer thickness 5 cm): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

При всех исходных концентрациях бензиновых эмульсий влияние дисперсности барьерного слоя проявляется следующим образом: чем больше размер частиц песка, тем менее выражена его удерживающая способность. Через самый крупнозернистый песок – П-3, бензиновые эмульсии истекают быстро и с выносом большей части органической фазы (несмотря на сложный рельеф поверхности зерен). Песок П-1 дает двукратное снижение концентрации бензина в стоке и характеризуется умеренной поглощательной способностью. Удержание до 70–80 % бензина из эмульсии у песков П-2 и П-5 объясняется их близким гранулометрическим составом.

Для всех типов песков увеличение толщины фильтрующего слоя от 2 до 5 см приводит к снижению бензина в стоках (рис. 2).

Жидкое моющее средство «Биолан» является сложным по составу раствором, его моющее действие обеспечено комплексом веществ, среди которых: от 5 до 15 % анионогенных ПАВ, до 5 % неионогенных ПАВ, соль этилендиаминтетрауксусной кислоты и др. На рис. 3 показано, как изменяется концентрация «Биолана» в фильтратах после прохождения носителя через слои различных песков толщиной 5 см (закономерность аналогична для слоя песка высотой 2 см).

В этой серии опытов видна независимость удерживающей способности от зернистости фильтрующего слоя.

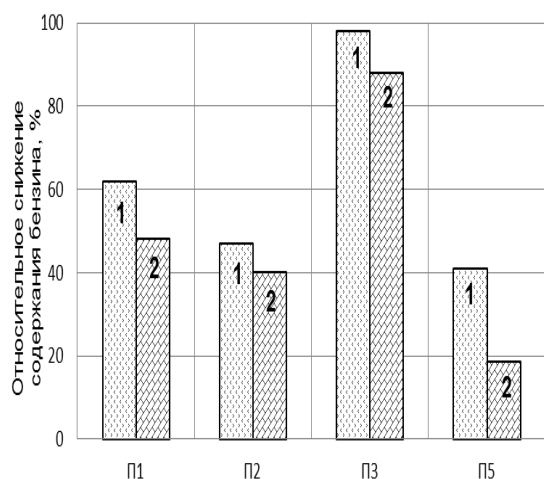


Рис. 2. Содержание бензина в фильтрате: слой песка 2 (1) и 5 (2) см

Fig. 2. Benzene content in the filtrate: the sandy layer 2 (1) and 5 (2) cm

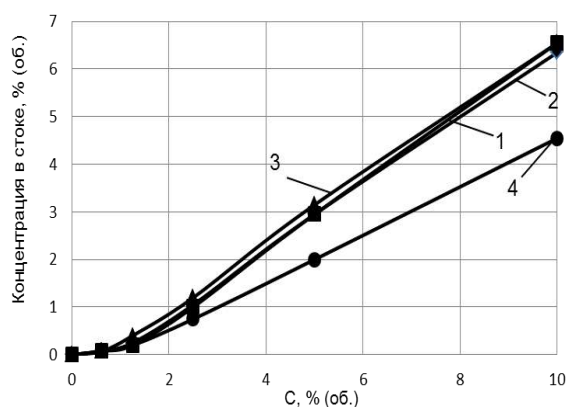


Рис. 3. Содержание моющего средства «Биолан» в фильтрате (толщина слоя 5 см): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Fig. 3. Content of detergent "Biolan" in the filtrate (layer thickness 5 cm): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Пески П-1, П-3 и П-5 с разной степенью дисперсности удерживают моющее средство практически одинаково. Песок П-2, близкий по дисперсности песку П-5, показывает количественно иные результаты. Для их объяснения, очевидно, необходимо рассматривать минеральный состав песков и находить какие-либо закономерности, связанные с кристаллохимическими особенностями, например, с содержанием α -кварца. Как известно, оксид кремния встречается не только в виде правильных гексагональных кристаллов кварца, но также в виде составной части многих минералов [5–7]. Среди них различают кристаллические (имеющие решетчатую структуру), слоистые или волокнистые минералы. Это деление очень важно при рассмотрении механизмов поверхностных явлений, так как определяет особенности и энергетическую неоднородность кристаллографических плоскостей, на которых происходит удержание тех или иных частиц из раствора.

Структура кристаллических минералов часто напоминает структуру самого кварца, но в ней некоторые тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ заменены тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и имеются дополнительные ионы (обычно ионы щелочных или щелочноземельных элементов). К алюмосиликатным минералам этой группы относятся альбит и анортотлаз. Их характерная особенность заключается в том, что число атомов кислорода в элементарной кристаллической решетке точно вдвое превышает сумму атомов алюминия и кремния, что объясняет predisposition внешних граней решетки к накоплению зарядов на поверхности и формирование ионных слоев [8]. Теоретически в состав альбита входит 68,74 % SiO_2 , а анортотлаз отличается от альбита только тем, что имеет несколько большее содержание оксидов щелочных металлов (Na_2O и K_2O), поэтому было определено суммарное содержание данных минералов в песках (табл. 4).

Таблица 4

Суммарное содержание оксида кремния в различных песках

Table 4

Total content of silicon oxide in the various sands

Минерал	Формула	Песок			
		П-1	П-2	П-3	П-5
α -Кварц	SiO_2	59,29	23,23	56,39	35,81
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	16,02	27,73	23,18	29,92
Аанортотлаз	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	23,61	36,17	15,37	31,78
Суммарно		98,92	80,63	94,94	97,91

Высокое содержание кварца характерно для песков П-1, П-3 и П-5, их минералогическая схожесть очевидна. Отличие песка П-2 проявляется не только в уменьшенной сумме SiO_2 -содержащих минералов, но еще и в присутствии 8,75 % антофиллита $(\text{Mg},\text{Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ – силиката со слоистой структурой, для решетки которого свойственны бесконечные двойные кремнекислород-

ные цепочки. Алюмосиликаты со слоистой структурой отличаются большей predisposition к адсорбции по сравнению с минералами с решетчатой структурой [9]. Таким образом, в полученных результатах отражается зависимость взаимодействия моющего средства «Биолан» от характерных поверхностных свойств песчинок. Песок П-2 за счет присутствия минерала со слои-

стой структурой, благоприятной для адсорбции анионоактивного ПАВ, способен удерживать большее количество загрязняющего вещества.

Высокую способность песка П-2 удерживать ПАВ подтверждают результаты адсорбционных исследований, в которых использованы растворы чистых химических веществ – органических солей натрия (олеата и алкилсульфатов натрия).

Представленные на рис. 4 изотермы адсорбции олеата натрия на песках в своем большинстве не соответствуют типичным L-изотермам.

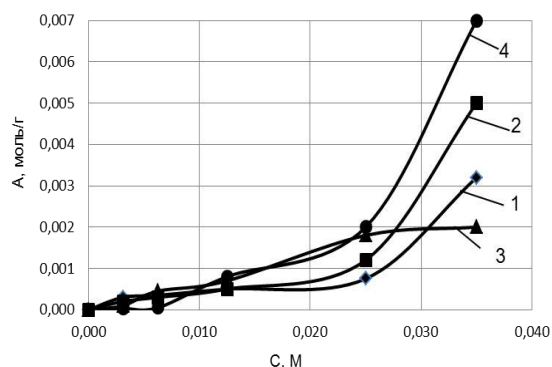


Рис. 4. Адсорбция олеата натрия на песках: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Fig. 4. Adsorption of sodium oleate on sands: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Изотерма по типу мономолекулярной адсорбции, имеющая адсорбционное плато, характеризует только песок П-3, отобранный в пади Обутеиха. Крупные включения этого песка в упаковке дают большие межзеренные пространства, через которые различные стоки должны были бы вымываться без затруднений (как в случае с бензиновыми эмульсиями). При пропускании раствора олеата натрия через песок П-3 вначале происходит активное удерживание ПАВ из раствора. Очевидно, поверхность частиц в силу предрасположенности к адсорбции покрывается молекулярной пленкой ПАВ, а затем удерживающая способность исчерпывается. В рассмотренном диапазоне концентраций олеата натрия песок П-3 по сравнению с другими песками имеет минимальную величину адсорбции.

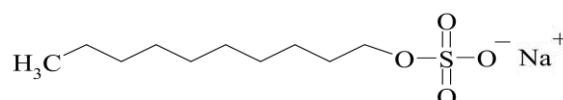
Остальные изотермы в рассмотренном диапазоне концентраций раствора демонстрируют возрастающий характер. Способность поверхности песчаных частиц удерживать ПАВ не достигает пределов, очевидно, что они способны удерживать гораздо большее количество ПАВ. Насыщенность песка П-3 по отношению к олеату натрия можно объяснить мицеллярным механизмом адсорбции, поскольку рассмотренный диапазон концентраций превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [10].

В целом максимальные величины адсорбции олеата натрия песками (см. рис. 4) симбатны с соотношениями, которые проявляются при про-

пуская через пески бензиновых эмульсий (см. рис. 2).

В серии опытов с солями алкилсульфатов натрия использованы 5 типов песка, все они имели одинаковый фракционный состав. Опыты проведены при комнатной температуре (20 °C), для которой известны значения ККМ [10–13]. Длительность эксперимента определена при отработке методики исходя из условий достижения адсорбционного равновесия.

Все соли являются первичными по положению сульфатной группы и имеют идентичное строение:



При переходе от додецилсульфата к тетра- и гексадецилсульфатам натрия длина цепи увеличивается на два радикала $-CH_2$ [13, 14].

Свойства ПАВ также во многом аналогичны, снижение поверхностного натяжения воды при растворении этих солей приблизительно одинаково, например, при исходной концентрации 0,05 моль/дм³ поверхностное натяжение снижается в среднем до 50±5 мДж/м². На рис. 5 показано регенерирование воды при пропускании растворов тетрадецилсульфата натрия C₁₄H₂₉SO₄Na через разные пески.

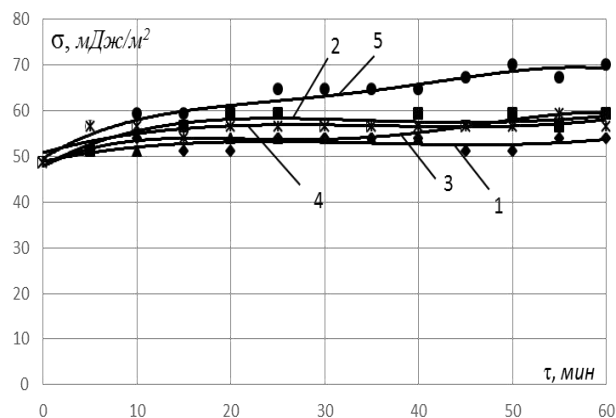


Рис. 5. Поверхностное натяжение раствора тетрадецилсульфата натрия при адсорбции на песках: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-4; 5 – П-5

Fig. 5. Surface tension of sodium tetradecyl sulfate solution when adsorbed on sand: 1–П1; 2–П2; 3–П3; 4–П4; 5–П5

Оказывается, что за 1 ч опыта вода способна полностью восстановить начальное поверхностное натяжение (при 20 °С 72,75 мДж/м²) только фильтрацией через песок П-4. Предрасположенность данного песка к поглощению ПАВ из растворов связана, очевидно, с присутствием в его составе кальцита и глинистых составляющих (антофиллита). На рис. 6 для примера представлены изотермы адсорбции алкилсульфатов натрия на песке П-2.

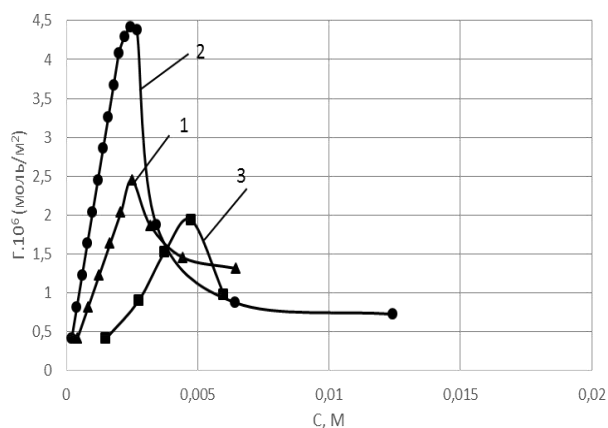


Рис. 6. Адсорбция алкилсульфатов натрия на песке П-2: 1 – $C_{12}H_{25}SO_4Na$; 2 – $C_{14}H_{29}SO_4Na$; 3 – $C_{16}H_{33}SO_4Na$

Fig. 6. Adsorption of sodium alkyl sulfates on sand П-2: 1 – $C_{12}H_{25}SO_4Na$; 2 – $C_{14}H_{29}SO_4Na$; 3 – $C_{16}H_{33}SO_4Na$

Не только представленные на рис. 6, но и все изотермы адсорбции имеют весьма своеобразный вид: при небольших концентрациях рас-

творов величины адсорбции растут, хотя и в разной степени, после достижения максимума часто и достаточно резко снижаются. При анализе положения максимального значения адсорбции ПАВ ($\Gamma_{\max}$) на изотермах выявляются некоторые закономерности (табл. 5).

Из представленного обобщения следует, что на всех песках додецилсульфат натрия адсорбируется по мономолекулярному механизму. Однако монослой на поверхности кристаллов оказывается ненасыщенным и нестабильным. Наоборот, гексадецилсульфат натрия адсорбируется по мицеллярному механизму, но и в этом случае насыщение поверхности частицами ПАВ не происходит. Это обстоятельство достаточно характерно для минеральных адсорбентов со сложным минералогическим составом и неоднородной энергетикой поверхности [15–17]. Вероятно, сказывается и то, что имея большую молекулярную массу и длинный углеводородный радикал, гексадецилсульфат натрия агрегируется в крупные рыхлые клубки, не экранирующие поверхность и не препятствующие доступу к ней других частиц.

Таблица 5

Концентрация ПАВ при максимальном значении адсорбции $C(\Gamma_{\max})$ для разных песков

Table 5

Surfactant concentration at the maximum adsorption value $C(\Gamma_{\max})$ for different sands

ПАВ	ККМ, М	Песок	$C(\Gamma_{\max})$, М	Соотношение
Додецилсульфат натрия	$8,2 \cdot 10^{-3}$	П-1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{\max}) < \text{ККМ}$
		П-2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Тетрадецилсульфат натрия	$2,05 \cdot 10^{-3}$	П-1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{\max}) \approx \text{ККМ}$
		П-2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Гексадецилсульфат натрия	$0,45 \cdot 10^{-3}$	П-1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{\max}) > \text{ККМ}$
		П-2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$10,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	

Для тетрадецилсульфата натрия диапазон концентраций, соответствующих $C(\Gamma_{\max})$, оказывается практически соизмеримым, точнее, лишь немного превышающим ККМ. Значения величин адсорбции вопреки известному правилу Траубе для гомологов для тетрадецилсульфата натрия оказываются самыми большими. На наш взгляд, в этом проявляется суммарный эффект, обусловленный различными физическими явлениями, сопровождающими мицеллообразование, и прежде всего форма и размеры агрегата на разных стадиях (в виде зародышей, растущих частиц и сформировавшихся сфер), а также эффекты, связанные с деформированностью адсорбентов, что подтверждается данными других авторов [14–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что удерживающая способность песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к таким агрессивным средам, как нефтепродукты или бытовые стоки, неоднородна.

По отношению к бензиновым стокам удерживающая способность песков оказывается зависимой от гранулометрического состава и располагается в ряду $\text{П-3} < \text{П-2} < \text{П-1} < \text{П-5}$.

По отношению к стокам бытового моющего средства «Биолан» преимущественной оказывается зависимость от кристаллохимического состава, удерживающая способность располагается в ряду $(\text{П-1}, \text{П-3}, \text{П-5}) < \text{П-2}$.

Песок П-2 хорошо адсорбирует все индивидуальные ПАВ, а также моющее средство

«Биолан». Отклики песков П-3 и П-5 на адсорбцию в использованных средах оказываются схожими, однако песок П-1, неплохо удерживая смесь «Биолан», по отношению к индивидуальным ПАВ проявляет себя неоднозначно. На этом песке адсорбция олеата натрия максимальна, а гексадецилсульфата натрия, наоборот, минимальна, додецилсульфат и тетрадецилсульфат занимают промежуточное положение. Предположение, что в данном случае проявляется влияние сразу нескольких факторов (характер поверхностных граней кристаллов; деформируемость

адсорбентов; механизм адсорбции, совмещенной с мицеллообразованием, и др.), позволяет объяснить полученные результаты.

Таким образом, показано, что по своим природным качествам пески юго-западного побережья Байкала могут служить защитными барьерами для нижележащих почв и подземных вод. Однако при этом возникает вопрос, находящийся за пределами проведенных исследований: насколько сами пески стойки в условиях постоянно возрастающей антропогенной нагрузки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983. 288 с.

2. Орадовская А.Е., Лапшин Н.Н. Санитарная охрана водозаборов подземных вод. М.: Недра, 1987. 167 с.

3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов; 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1987. 264 с.

4. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.

5. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.

6. Томашпольский Ю.Я. Поверхностная автосегрегация в химических соединениях. М.: Научный мир, 2013. 207 с.

7. Томашпольский Ю.Я. Сегрегационные явления на поверхности кристаллов химических соединений // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 871–882. <https://doi.org/10.7868/S004453718060031>

8. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2016. 568 с.

9. Израелашвили Д.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / пер. с англ. И.М. Охапкина, К.Б. Зельдович. М.: Научный мир, 2011. 456 с.

10. Яковлева А.А., Чыонг С.Н., Придатченко Ю.В., Шуваева Е.М. К вопросу о критической концентрации мицеллообразования олеата натрия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1 (4). С. 105–111.

11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б.,

Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / пер. с англ. Н.В. Коноваловой [и др.]. М.: Мир, 1966. 320 с.

12. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. Г.П. Ямпольской; под ред. Б.Д. Сумма. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

13. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ; 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016. 612 с.

14. Kuznetsov V.S., Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Zherdev V.P. Properties of micellar solutions of sodium decyl sulfate at relatively high concentrations // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Vol. 93. Issue 4. P. 674–681. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040174>.

15. Tovbin Y.K. Deformability of adsorbents during adsorption and principles of the thermodynamics of solid-phase systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. Issue 9. P. 1621–1634. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308>

16. Yakovlev V.Y., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO₂ and a microporous carbon adsorbent // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 268. Issue 1. P. 33–36. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00696-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00696-9)

17. Shkilev V.P., Lobanov V.V. Thermodynamics of adsorption on deformable adsorbents // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. N 4. P. 758–765. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040276>

REFERENCES

1. Koganovskii AM, Klimenko NA, Levchenko TM, Marutovskii RM, Roda IG. *Wastewater treatment and use in industrial water supply*. Moscow: Khimiya; 1983. 288 p. (In Russian)

2. Oradovskaya AE, Lapshin NN. *Sanitary protection of groundwater intakes*. Moscow: Nedra; 1987. 167 p. (In Russian)

3. Kouzov PA. *Fundamentals of analysis of the dispersed composition of industrial dusts and crushed materials*. Leningrad: Khimiya; 1987.

264 p. (In Russian)

4. Revenko AG. *X-ray fluorescence analysis of natural materials*. Novosibirsk: Nauka; 1994. 264 p. (In Russian)

5. Tovbin YK. *Molecular Theory of Adsorption in Porous Bodies*. Moscow: Fizmatlit; 2012. 624 p. (In Russian)

6. Tomashpol'skii YuYa. *Surface autosegregation in chemical compounds*. Moscow: Nauchnyi mir; 2013. 207 p. (In Russian)

7. Tomashpol'skii YuYa. Segregation phenomena on the surface of crystals of chemical compounds. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018;92(6):871–882. (In Russian) <https://doi.org/10.7868/S0044453718060031>

8. Roldugin VI. *Physicochemistry of the surface*. Dolgoprudnyi: Intellect; 2016. 568 p. (In Russian)

9. Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic press, 1991. (Russ. ed.: Israelachvili JN. *Mezhmolekulyarnye i poverkhnostnye sily*. Moscow: Nauchnyi mir; 2011. 456 p.)

10. Yakovleva AA, Nam TX, Pridatchenko YuV, Shuvaeva EM. About the critical micelle concentration of sodium oleate. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2013;1:105–111. (In Russian)

11. Shinoda BK, Nakagawa T, Tamamushi B-I, Isemura T. *Colloidal surfactants. Some Physicochemical Properties*. Academic Press; 310 p. (Russ. ed.: Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi B, Isemura T. *Kolloidnye poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Fiziko-khimicheskie svoystva*. Moscow: Mir; 1966. 320 p.)

12. Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, 2003. 562 p. (Russ. ed.: Holmberg K, Jonsson B,

Kronberg B, Lindman B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh*. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii; 2007. 528 p.)

13. Rusanov AI, Shchyokin AK. *Micelle Formation in Surfactant Solutions*. St. Petersburg: Lan'; 2016. 612 p. (In Russian)

14. Kuznetsov VS, Badelin VG, Tyunina EYu, Zherdev VP. Properties of micellar solutions of sodium decyl sulfate at relatively high concentrations. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019;93(4):674–681. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040174>

15. Tovbin YK. Deformability of adsorbents during adsorption and principles of the thermodynamics of solid-phase systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(9):1621–1634. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308>

16. Yakovlev VY, Fomkin AA, Tvardovski AV. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO₂ and a microporous carbon adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;268(1):33–36. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00696-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00696-9)

17. Shkilev VP, Lobanov VV. Thermodynamics of adsorption on deformable adsorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(4):758–765. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040276>

Критерии авторства

Яковлева А.А., Нгуен Т.Ч., До Т.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Яковлева А.А., Нгуен Т.Ч., До Т.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковлева Ариадна Алексеевна,
д.т.н., профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ e-mail: ayakovistu@mail.ru

Нгуен Чунг Тхуй,
Аспирант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: nguyentrungthuy_irk@mail.ru

Contribution

Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of 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 AUTHORS

Ariadna A. Yakovleva,
Dr. Sci. (Engineering), Professor
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: ayakovistu@mail.ru

Thuy Tr. Nguyen,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: nguyentrungthuy_irk@mail.ru

До Ван Туан

Магистрант
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: dovantuan040389@gmail.com

Tuan V. Do,

Master Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: dovantuan040389@gmail.com

Chemical modification of functional copolymers

© Galina F. Prozorova, Nadezhda P. Kuznetsova, Svetlana A. Korzhova

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

Abstract: The possibility of chemical modification of thermally-stable functional copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with vinyl acetate of various compositions synthesized under conditions of free-radical polymerisation in the presence of azobisisobutyronitrile was studied. Modification of the copolymers was carried out by alkaline hydrolysis; as a result, new copolymers containing vinyl triazole and vinyl alcohol units in the macromolecules were obtained. The structure, composition, physical and chemical properties of the copolymers were determined using elemental analysis, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. With an increase in the number of vinyl alcohol units in the copolymer from 25 to 87 mol %, a nearly twofold reduction in the intrinsic viscosity of the copolymers was observed. The copolymers, which exhibit dielectric properties, are characterised by electrical conductivity of the order of 10^{-14} – 10^{-15} S/cm. According to thermogravimetric analysis data, the copolymers are resistant to thermo-oxidative degradation up to 270–290 °C depending on the composition. The introduction of a vinyl alcohol fragment into the structure of copolymer macromolecules contributed to the improvement of their fibre- and film-forming properties – that is, fibres and transparent elastic films with good adhesion to various metal surfaces can be formed from solutions of modified copolymers based on 1-vinyl-1,2,4-triazole.

Keywords: copolymers, 1-vinyl-1,2,4-triazole, vinyl acetate, vinyl alcohol

Acknowledgments: The studies were carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-03-00168). The main results were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Centre for Collective Use of the SB RAS.

Information about the article: Received July 7, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Prozorova GF, Kuznetsova NP, Korzhova SA Chemical modification of functional copolymers. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):169–173. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-169-173>

Химическая модификация функциональных сополимеров

Г.Ф. Прозорова, Н.П. Кузнецова, С.А. Коржова

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

Резюме: Исследована возможность химической модификации функциональных термостойких сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с винилацетатом разного состава, синтезированных в условиях свободно-радикального иницирования в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты. Модификацию сополимеров осуществляли методом щелочного гидролиза, в результате получены новые сополимеры, содержащие в макромолекулах звенья винилтриазола и винилового спирта. Структуру, состав и физико-химические свойства сополимеров определяли с использованием методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Установлено, что с увеличением количества звеньев винилового спирта в сополимере от 25 до 87 мол.% наблюдается уменьшение значений характеристической вязкости сополимеров практически в два раза. Сополимеры проявляют диэлектрические свойства, характеризуются удельной электрической проводимостью порядка 10^{-14} – 10^{-15} См/см. По данным термогравиметрического анализа сополимеры обладают устойчивостью к термоокислительной деструкции до 270–290 °C в зависимости от состава. Введение фрагмента винилового спирта в структуру макромолекул сополимеров способствовало улучшению их волокно- и пленкообразующих свойств, а именно: из растворов модифицированных сополимеров на основе 1-винил-1,2,4-триазола успешно формируются волокна и прозрачные эластичные пленки с хорошей адгезией на различных металлических поверхностях.

Ключевые слова: сополимеры, 1-винил-1,2,4-триазол, винилацетат, виниловый спирт

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00168). Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Информация о статье: Дата поступления 07 июля 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Prozorova G.F., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A. Chemical modification of functional copolymers. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 1. С. 169–173. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-169-173>

INTRODUCTION

N-vinylazoles and vinyl acetate are promising monomers for the development of new polymer materials having special physical and mechanical parameters and a wide range of valuable properties [1–13]. The radical copolymerisation of 1-vinyl-1,2,4-triazole with vinyl acetate have previously been successfully used for synthesising new functional copolymers of various compositions with triazole and acetate fragments in macromolecules, which have demonstrated good solubility (including water solubility), high thermal stability (up to 300–325 °C), as well as dielectric and stabilising properties [14–17].

The purpose of this study was to investigate the possibility of modifying the copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole (VT) with vinyl acetate (VA) using alkaline hydrolysis, as well as to explore the physical and chemical properties of the newly obtained copolymers.

EXPERIMENTAL

Elemental analysis was performed using a Thermo Finnigan Flash EA 1112 analyser. The IR spectra were recorded on a Vertex 70 spectrometer (Bruker, Germany). The intrinsic viscosity was measured by a Ubbelohde viscometer. Thermal analysis was performed using a Q-1500 thermogravimetric analysis system (MOM, Hungary). Electrical conductivity was measured on a E6-13A teraohmmeter. VTs were synthesised according to the procedure proposed in [18]; vinyl acetate and azobisisobutyronitrile (AIBN) (Aldrich) were used without additional purification.

Synthesis of copolymers. The copolymerisation of VT with VA was carried out in sealed ampules in an argon atmosphere in ethyl acetate in the presence of AIBN (1% wt) at 60 °C for 2 h at different ratios of monomers. The copolymers were isolated by precipitation from DMF into acetone, washed with ethyl alcohol and dried in vacuum (40 °C, P₂O₅) until constant weight.

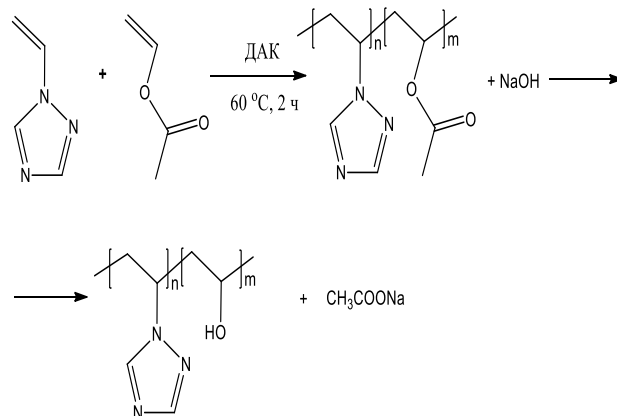
Modification of copolymers by alkaline hydrolysis. 0.35 g of crushed and dried VT copolymer with VA was placed in a round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, a refrigerator

with a calcium chloride tube and a contact thermometer. Next, a 2 % solution of NaOH in methanol (6 ml) was added from a dropping funnel. The reaction was carried out at 60 °C for 3 hours until the formed gel turned into a powder. Modified copolymers were then isolated by centrifugation, washed three times with ethanol and dried in vacuum (40 °C, P₂O₅) to constant weight. The degree of hydrolysis was determined by the method presented in the work edited by Kurenkov V.F.¹

RESULTS AND DISCUSSION

The copolymerisation of VT with VA was carried out under conditions of free-radical initiation at different monomer ratios in the initial reagent mixture. As a result, copolymers of various compositions (73:27, 47:53, and 13:87 mol %) were obtained in the form of light-yellow powders that were soluble in water, DMSO and DMF. The resulting copolymers were then modified by alkaline hydrolysis in a NaOH – methanol medium at 60 °C for 3 h (see schematic reaction diagram and table below).

The obtained modified copolymers 1–3 comprise light-yellow powders soluble in DMSO, DMF, DMAA and in water (through swelling).



Schematic diagram of the synthesis and modification of 1-vinyl-1,2,4-triazole and vinyl acetate copolymers

Схема синтеза и модификации сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с винилацетатом

¹ Wessling RA, Gibbs DS, Obi BE, Beyer DE, Delassus PT, Howell BA. Vinylidene Chloride Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley and Sons, 2002, vol. 4, p. 458–510. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst391>

**Synthesis conditions and characteristics of the copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole
with vinyl acetate (VA) and vinyl alcohol (VOH)**

**Условия синтеза и характеристики сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ)
с винилацетатом (ВА) и виниловым спиртом (ВС)**

Sample	Composition of copolymer VT: VA:VOH, mol %		Yield, %	Degree of hydrolysis, %	Intrinsic viscosity, dL/g	
	original	modified			original	modified
1	73:27:0	73:2:25	74	92.7	2.3	1.66
2	47:53:0	47:0:53	73	100	0.82	1.14
3	13:87:0	13:0:87	67	100	0.35	0.81

The macromolecules of copolymers 2 and 3 consist of vinyl triazole and vinyl alcohol units in different ratios. In the IR spectra of the copolymers, characteristic absorption bands of the valence and deformation vibrations of the triazole ring are preserved: 1503–1506 (C=N), 1430–1435 (C-N), 1273–1275 (N-N), 1001–1004 (C-H), 660–663 (C-N); the absorption bands of the vinyl acetate fragment disappear: 1730–1734, 1227–1235 (C=O), 1370–1375, 1430–1435 (CH₃), and a wide absorption band emerges in the region of 3000–3340 cm⁻¹, due to the appearance of vinyl alcohol OH-groups in the macromolecules of copolymers.

With an increase in the number of vinyl alcohol units in the copolymer from 25 to 87 mol %, a nearly twofold reduction in the intrinsic viscosity of the copolymers was observed.

The copolymers, which exhibit dielectric properties, are characterised by electrical conductivity of the order of 10⁻¹⁴–10⁻¹⁵ S/cm. According to ther-

mogravimetric analysis data, the copolymers are resistant to thermo-oxidative degradation up to 270–290 °C depending on the composition. The introduction of a vinyl alcohol fragment into the structure of the copolymer macromolecules contributed to an improvement of their film-forming properties. It was observed that fibres and transparent elastic films formed from solutions of modified copolymers demonstrate good adhesion properties on various surfaces.

CONCLUSION

Thus, by chemically modifying copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with vinyl acetate, new soluble copolymers were synthesised, whose macromolecules consisted of vinyl triazole and vinyl alcohol units. The copolymers have high thermal stability, exhibiting good insulating properties, as well as supporting film and fibre formation, and are highly promising for the development of new, practically-useful materials.

REFERENCES

1. Prozorova GF, Korzhova SA, Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Ermakova TG, Dubrovina VI. Immunomodulatory properties of silver-containing nanocomposite on the basis of polyvinyltriazole. *Russian Chemical Bulletin*. 2015;6:1437–1439. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1028-x>
2. Lavrov NA. Vinyl Acetate Copolymer-Based Adhesive Materials. *Polymer Science. Series C*. 2007; 49(3):255–257. <https://doi.org/10.1134/S1811239207030101>
3. Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Kuznetsova NP, Ermakova TG, Bolgova Yul, Trofimova OM, et al. A Polymer Nanocomposite with CuNP Stabilized by 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer. *Synlett*. 2016;27(6):900–904. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561292>
4. Pu H, Ye S, Wan D. Anhydrous proton conductivity of acid doped vinyltriazole-based polymers. *Electrochimica Acta*. 2007;52(19):5879–5883. <https://doi.org/10.1016/j.electroacta.2007.03.021>
5. Zezin AA, Emel'yanov AI, Prozorova GF, Zezina EA, Feldman VI, Abramchuk SS, et al. A one-pot radiation-chemical synthesis of metal-polymeric nanohybrids in solutions of vinyltriazole containing gold ions. *Mendeleev Communications*. 2019; 29(2): 158–159. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.013>
6. Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Kuznetsova NP, Ermakova TG, Korzhova SA, Khutsishvili SS, et al. Synthesis and Characterization of Silver-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer. *Journal of Nanomaterials*. 2019. Article ID 4895192, 7 p. <https://doi.org/10.1155/2019/4895192>
7. Zezina EA, Emel'yanov AI, Pozdnyakov AS, Prozorova GF, Abramchuk SS, Feldman VI, et al. Radiation-induced synthesis of copper nanostructures in the films of interpolymer complexes. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019;158:115–121. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.019>
8. Gargari JE, Shakeri A, Kalal HS, Khanchi A, Rashedi H. Synthesis and characterization of silica-polyvinyl imidazole core-shell nanoparticles via combination of RAFT polymerization and grafting-to method. *Polymers for Advanced Technologies*. 2017; 28(12):1884–1891. <https://doi.org/10.1002/pat.4077>
9. Prozorova GF, Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Korzhova SA, Ermakova TG, Trofimov BA. Water-soluble silver nanocomposites with 1-Vinyl-1,2,4-

triazole copolymer. *Doklady Chemistry*. 2013;449(1): 87–88. <https://doi.org/10.1134/S0012500813030051>

10. Kuznetsova NP, Ermakova TG, Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Prozorova GF. Synthesis and characterization of silver polymer nanocomposites of 1-vinyl-1,2,4-triazole with acrylonitrile. *Russian Chemical Bulletin*. 2013;62(11):2509–2513. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0364-y>

11. Atanase LI, Riess G. Thermal Cloud Point Fractionation of Poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate): Partition of Nanogels in the Fractions. *Polymers*. 2011; 3(3):1065–1075. <https://doi.org/10.10390/polym3031065>

12. Sipaut CS, Halim HA, Jafarzadeh M. Processing and properties of an ethylene-vinyl acetate blend foam incorporating ethylene-vinyl acetate and polyurethane waste foams. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017;134(16):44708. <https://doi.org/10.1002/app.44708>

13. Pozdnyakov AS, Ivanova AA, Emel'yanov AI, Ermakova TG, Prozorova GF. Nanocomposites with silver nanoparticles based on copolymer of 1-vinyl-1,2,4-triazole with N-vinylpyrrolidone. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;66(6):1099–1103. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1860-2>

14. Ermakova TG, Kuznetsova NP, Sekretarev EA, Pozdnyakov AS, Prozorova GF. Functional copolymers with triazole and acetate fragments. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;66(12):2303–2307. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-2019-x>

15. Prozorova GF, Ermakova TG, Kuznetsova NP, Korzhova SA, Emel'yanov AI. New heat-resistant functional copolymers. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018;8(4):192–196. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-192-196>

16. Prozorova GF, Korzhova SA, Mazyar IV, Belovezhets LA, Kuznetsova NP, Emel'yanov AI, et al. Synthesis and properties of novel copolymer-Ag(0) nanocomposites. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(1):22–27. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-22-27>

17. Prozorova GF, Korzhova SA, Kuznetsova NP, Emel'yanov AI, Belovezhets LA, Pozdnyakov AS. Synthesis and biological activity of new polymeric silver-containing nanocomposites. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* = Russian Chemical Bulletin. 2019;10:1897–1902 (In Russian)

18. Ermakova TG, Tatarova LA, Kuznetsova NP. Vinylation of 1,2,4-Triazole. *Russian Journal of General Chemistry*. 1997;67(5):805–807. (In Russian)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Prozorova G.F., Korzhova S.A., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Dubrovina V.I. Immunomodulatory properties of silver-containing nanocomposite on the basis of polyvinyltriazole // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. N 6. P. 1437–1439. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1028-x>

2. Lavrov N.A. Vinyl Acetate Copolymer-Based Adhesive Materials // *Polymer Science. Series C*. 2007. Vol. 49. Issue 3. P. 255–257. <https://doi.org/10.1134/S1811239207030101>

3. Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Bolgova Yu.I., Trofimova O.M., et al. A Polymer Nanocomposite with CuNP Stabilized by 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer // *Synlett*. 2016. Vol. 27. Issue 6. P. 900–904. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561292>

4. Pu H., Ye S., Wan D. Anhydrous proton conductivity of acid doped vinyltriazole-based polymers // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. Issue 19. P. 5879–5883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.021>

5. Zezin A.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Zezina E.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., et al. A one-pot radiation-chemical synthesis of metal-polymeric nanohybrids in solutions of vinyltriazole containing gold ions // *Mendeleev Communications*. 2019. Vol. 29. Issue 2. P. 158–159. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.013>

6. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Korzhova S.A., Khutsishvili S.S., et al. Synthesis and Characterization of Silver-Containing Nanocomposites Based on 1-

Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer // *Journal of Nanomaterials*. 2019. Article ID 4895192, 7 p. <https://doi.org/10.1155/2019/4895192>

7. Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Feldman V.I., et al. Radiation-induced synthesis of copper nanostructures in the films of interpolymer complexes // *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 158. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.019>

8. Gargari J.E., Shakeri A., Kalal H.S., Khanchi A., Rashedi H. Synthesis and characterization of silica-polyvinyl imidazole core-shell nanoparticles via combination of RAFT polymerization and grafting-to method // *Polymers for Advanced Technologies*. 2017. Vol. 28. Issue 12. P. 1884–1891. <https://doi.org/10.1002/pat.4077>

9. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Trofimov B.A. Water-soluble silver nanocomposites with 1-Vinyl-1,2,4-triazole copolymer // *Doklady Chemistry*. 2013. Vol. 449. N 1. P. 87–88. <https://doi.org/10.1134/S0012500813030051>

10. Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. Synthesis and characterization of silver polymer nanocomposites of 1-vinyl-1,2,4-triazole with acrylonitrile // *Russian Chemical Bulletin*. 2013. Vol. 62. Issue 11. P. 2509–2513. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0364-y>

11. Atanase L.I., Riess G. Thermal Cloud Point Fractionation of Poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate): Partition of Nanogels in the Fractions // *Polymers*.

2011. Vol. 3. Issue 3. P. 1065–1075. <https://doi.org/103390/polym3031065>

12. Sipaut C.S., Halim H.A., Jafarzadeh M. Processing and properties of an ethylene-vinyl acetate blend foam incorporating ethylene-vinyl acetate and polyurethane waste foams // Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134. Issue 16. P. 44708. <https://doi.org/10.1002/app.44708>

13. Pozdnyakov A.S., Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Prozorova G.F. Nanocomposites with silver nanoparticles based on copolymer of 1-vinyl-1,2,4-triazole with N-vinylpyrrolidone // Russian Chemical Bulletin. 2017. Vol. 66. N 6. P. 1099–1103. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1860-2>

14. Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Sekretarev E.A., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F. Functional copolymers with triazole and acetate fragments // Russian Chemical Bulletin. 2017. Vol. 66. Issue 12. P. 2303–2307. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-2019-x>

15. Прокурова Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова

ва Н.П., Коржова С.А., Поздняков А.С. Новые термостойкие функциональные сополимеры // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 4. С. 192–196. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-192-196>

16. Прокурова Г.Ф., Коржова С.А., Мазяр И.В., Беловежец Л.А., Кузнецова Н.П., Емельянов А.И. [и др.]. Синтез и свойства новых сополимер-Ag(0) нанокомпозитов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 1. С. 22–27. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-22-27>

17. Прокурова Г.Ф., Коржова С.А., Кузнецова Н.П., Емельянов А.И., Беловежец Л.А., Поздняков А.С. Синтез и биологическая активность новых полимерных серебросодержащих нанокомпозитов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. N 10. С. 1897–1902.

18. Ermakova T.G., Tatarova L.A., Kuznetsova N.P. Vinylation of 1,2,4-Triazole // Russian Journal of General Chemistry. 1997. Vol. 67. N 5. P. 805–807.

Contribution

Galina F. Prozorova, Nadezhda P. Kuznetsova, Svetlana A. Korzhova carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Galina F. Prozorova, Nadezhda P. Kuznetsova, Svetlana A. Korzhova have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

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 AUTHORS

Galina F. Prozorova,
Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1 Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
✉ e-mail: prozorova@irioch.irk.ru

Nadezhda P. Kuznetsova,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1 Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: nkuznetsova@irioch.irk.ru

Svetlana A. Korzhova,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1 Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: korzhova@irioch.irk.ru

Критерии авторства

Прокурова Г.Ф., Кузнецова Н.П., Коржова С.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Прокурова Г.Ф., Кузнецова Н.П., Коржова С.А. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Прокурова Галина Фирсовна,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: prozorova@irioch.irk.ru

Кузнецова Надежда Петровна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: nkuznetsova@irioch.irk.ru

Коржова Светлана Анатольевна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: korzhova@irioch.irk.ru

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: 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 (**ВАК**). The Journal also is indexing in 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 10 N 1 (32) 2020

12+

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
Applied chemistry and biotechnology
Volume 10 N 1 2020

Редактор О.А. Терновская
Перевод на английский язык Томаса Бивитта, Е.А. Приваловой
Верстка М.В. Степанова
Ответственный за выпуск Ю.Н. Пожидаев

Дата выхода в свет 31.03.2020. Формат 60 x 90 / 8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 19,75.
Тираж 500 экз. Зак. 807. Поз. плана 5н.

Отпечатано в типографии издательства
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Издание распространяется бесплатно
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Адрес типографии:
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 81/12А