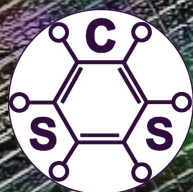


№ 2

ISSN 2541-9811
(online)

декабрь
2020

Российская академия наук



Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 4 № 2 декабрь 2020

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Рощин Александр Викторович

– профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, первый заместитель директора, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович

– доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

– доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Суменовна

– кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, секретарь Национального совета по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения, председатель Ассоциации по устойчивому человеческому развитию, Ереван, Республика Армения

Колесников Владимир Александрович

– доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Кондратьев Владимир Борисович	– доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия
Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Мустафина Вера Владиленовна	– директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Сперанская Ольга Александровна	– кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Усин Валерий Викторович	– доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович	– академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Анисимов Александр Владимирович	– доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович	– доктор технических наук, профессор кафедры «Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
РЕДАКЦИЯ	
Ковалева Наталья Юрьевна	– заведующая редакцией, выпускающий редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Раевская Елена Геннадьевна	– ответственный редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович	– координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович	– редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович	– секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:
119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-71-18;
E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: <http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 4, № 2, декабрь 2020

Оценка и моделирование риска химической опасности

QSPR АНАЛИЗ СПОСОБНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АВЕРМЕКТИНОВ К БИОКОНЦЕНТРИРОВАНИЮ

О. В. Тиньков, В. Ю. Григорьев, Л. Д. Григорьева 8

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АВАРИЙ

А. Г. Бхавани, А. К. Гупта 24

Моделирование химических и экологических процессов

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

С. О. Травин, А. В. Роцин, Г. Г. Дука 35

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ОЦЕНКА РИСКА ЗДОРОВЬЮ ОТ ПОСТУПАЮЩИХ С ПИЩЕЙ ПЕСТИЦИДОВ, НАРУШАЮЩИХ РАБОТУ ЭНДОКРИННОЙ СИСТЕМЫ

*Р. Ф. Сырку, Г. И. Цуркану, Ю. В. Пынзару, М. Н. Завтони, Н. И. Онополь,
А. В. Волнянски, Т. С. Тону, Р. Н. Скурту* 55

БИОМОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ДИОКСИНАМИ СРЕДЫ В ОКРЕСТНОСТЯХ СВАЛКИ: К МИНИМИЗАЦИИ РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

В. С. Румак, Н. В. Умнова 68

Материалы с новыми функциональными свойствами

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КРАУН-ЭФИРОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ. ОБЗОР

Н. Ю. Садовская, В. Н. Глушко, Л. И. Блохина, В. М. Ретивов 80

Технологии ликвидации источников химической опасности

ГИБРИДНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР НАНО-ДИОКСИД ТИТАНА/ДИАТОМИТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ (AOPS)

Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов 101

ФОТО-ФЕНТОН ДЕГРАДАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛФЕРРОСИЛОКСАНА

*О. Д. Арефьева, М. А. Самусь, А. И. Писарцева, С. Г. Красицкая, М. С. Васильева,
Н. В. Маслова* 117

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ДРОЖЖЕЙ ДЛЯ БИОСОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

А. Ю. Муравьева, А. А. Степачёва, В. П. Молчанов 131

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Fe(II) и Cu(II) БЕНТОНИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

О. В. Атаманова, Е. И. Тихомирова, А. С. Глубокая, А. А. Подоксенов 147

ОЦЕНКА ПРИМЕНЕНИЯ СОСТАВА А-2У В КАЧЕСТВЕ КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К. М. Колмаков, Г. В. Козлов, А. Ю. Муйземнек 160

УДАЛЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И РЕАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ГРАНУЛ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕМЯН <i>LITSEA GLUTINOSA</i> <i>М. У. Дао, А. С. Сироткин, Х. Х. Конг, В. Т. Ле, Х. И. Хоанг</i>	180
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА <i>Ч. И. Д. Чанг, Л. А. Зенитова</i>	190
БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЛАНТАНА <i>А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Н. Д. Кондратьева, Е. А. Желудкова, В. С. Мирошников, Д. В. Мазурова</i>	198
МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМ УЛАВЛИВАНИЯ И АСПИРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЫЛЯЩЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА <i>П. С. Васильев, Е. Г. Баклаушева</i>	212
Утилизация и биodeградация отходов	
ПОЛУЧЕНИЕ БИОВОДОРОДА ИЗ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕМНОВОЙ АНАЭРОБНОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ В АППАРАТАХ ДВУХ ТИПОВ: ЭТАП ЗАПУСКА ПРОЦЕССА <i>Э. Р. Михеева, И. В. Катраева, Д. Л. Ворожцов</i>	226
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИН-СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ <i>М. И. Минич, А. А. Спицын</i>	240
АНТИСЛЕЖИВАТЕЛЬ ДЛЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ОТРАБОТАННОГО МОНОЭТАНОЛАМИНА <i>Н. А. Кадыров, А. А. Кадыров, Х. И. Акбаров, М. А. Эшмухамедов</i>	250
ЭКОРЕШЕНИЕ: КОМПОЗИТЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ И ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ <i>В. В. Мясоедова, А. В. Лушкова</i>	265
Химическая безопасность пищевой продукции	
МЕТОД БИОТЕСТИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООБРАБОТКИ <i>Ю. В. Щербакова, Ю. В. Семенова, Г. Р. Багаутдинова, К. А. Насрулина, Ф. Ю. Ахмадуллина</i>	282
Редакционная статья	
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ (ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ V-ой МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ASTICS-2020) <i>Н. Ю. Ковалева, Е. Г. Раевская, А. В. Роцин</i>	293

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 4, Issue 2, December 2020

Chemical hazard assessment and risk modeling

QSPR ANALYSIS OF BIOCONCENTRATING ABILITY OF INDIVIDUAL
AVERMECTINS

Oleg V. Tinkov, Veniamin Yu. Grigoriev, and Lyudmila D. Grigorieva 8

EFFECTIVE UTILIZATION OF DATABASES FOR PREVENTING CHEMICAL
ACCIDENTS

A. Geetha Bhavani, and Anil Kumar Gupta 24

Simulation of chemical and ecological processes

APPLICATION OF MONTE CARLO METHOD IN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Sergey O. Travin, Alexander V. Roshchin, and Gheorghe G. Duca 35

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

HEALTH RISK ASSESSMENT ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO ENDOCRINE
DISRUPTING PESTICIDES FROM FOOD

*Raisa F. Sircu, Gheorghii I. Turcanu, Iurie V. Pinzaru, Mariana N. Zavtoni,
Nicolae I. Opopol, Ana V. Volneanschi, Tatiana S. Tonu, and Raisa N. Scurtu* 55

BIOMONITORING OF DIOXINS-CONTAMINATED ENVIRONMENT IN THE
LANDFILL VICINITY: TO MINIMIZE HUMAN HEALTH RISKS

Vladimir S. Roumak, and Nataliya V. Umnova 68

Materials with new functional properties

BIOLOGICAL ACTIVITY OF CROWN ETHERS AND THEIR METAL COMPLEXES

*Natalia Yu. Sadovskaya, Valentina N. Glushko, Lidia I. Blokhina,
and Vasiliy M. Retivov* 80

Technologies for elimination of chemical hazards

HYBRID NANO-TITANIUM DIOXIDE/DIATOMITE PHOTOCATALYST FOR
ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPS) MEDIATED REMOVAL OF TOXIC
ORGANIC POLLUTANTS

Tatiana Ya. Datsko, and Vyacheslav I. Zelentsov 101

PHOTO-FENTON DEGRADATION OF METHYL ORANGE USING
HETEROGENEOUS CATALYSTS BASED ON POLYPHENYLFERROSILOXANE

*Olga D. Arefieva, Maria A. Samus', Alexandra I. Pisartseva, Svetlana G. Krasitskaya,
Marina S. Vasylieva, and Nina. V. Maslova* 117

FEASIBILITY OF USING IMMOBILIZED YEAST FOR BIOSORPTION OF HEAVY
METALS FROM AQUEOUS MEDIA

Anna Yu. Muravieva, Antonina A. Stepacheva, and Vladimir P. Molchanov 131

STUDY OF MECHANISM OF Fe(II) AND Cu(II) IONS ADSORPTION ON
BENTONITE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

*Olga V. Atamanova, Elena I. Tikhomirova, Alexandra S. Glubokaya, and
Artem A. Podoksenov* 147

ASSESSMENT OF USING A-2U EXPLOSIVE COMPOSITION AS A BOILER FUEL

Konstantin M. Kolmakov, Gennadiy V. Kozlov, and Alexander Yu. Muizemnek 160

REMOVAL OF METHYLENE BLUE AND NICKEL(II) IONS IN SIMULATED AND REAL WASTEWATER USING ACTIVATED CARBON BEADS DERIVED FROM <i>LITSEA GLUTINOSA</i> SEEDS	180
<i>My Uyen Dao, Alexander S. Sirotkin, Hong Hanh Cong, Van Thuan Le, and Hien Y Hoang</i>	
HYDROPHOBIZATION OF OIL SORBENT BASED ON CHITIN AND POLYURETHANE FOAM	190
<i>Tran Y. Doan Trang, and Liubov A. Zenitova</i>	
CHROMATE-FREE PASSIVATION OF GALVANIZED STEEL IN SOLUTION BASED ON LANTHANUM NITRATE	198
<i>Alexey A. Abrashov, Nelya S. Grigoryan, Natalia D. Kondrat'eva, Ekaterina A. Zheludkova, Vladimir S. Miroshnikov, and Diana V. Mazurova</i>	
MODERNIZATION OF CAPTURE AND ASPIRATION SYSTEMS IN PRODUCTION OF DUSTY CARBON BLACK	212
<i>Piotr S. Vasilyev, and Elizaveta G. Baklausheva</i>	
Utilization and biodegradation of wastes	
BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM MILK WHEY BY CONTINUOUS DARK ANAEROBIC FERMENTATION IN APPARATUS OF TWO TYPES: START-UP STAGE	226
<i>Elza R. Mikheeva, Inna V. Katraeva, and Dmitriy L. Vorozhtsov</i>	
PRODUCTION OF CARBON-BASED SORBENTS AS AN ALTERNATIVE METHOD FOR UTILIZATION OF LIGNIN CONTAINING WASTE	240
<i>Maria I. Minich, and Andrey A. Spitsyn</i>	
ANTICAKING AGENT FOR AMMONIUM NITRATE PREPARED FROM DISTILLED FATTY ACIDS AND SPENT MONOETHANOLAMINE	250
<i>Nodyr A. Kadyrov, Abdusamig A. Kadyrov, Khamdam I. Akbarov, and Murod A. Eshmukhamedov</i>	
ECOSOLUTION: COMPOSITES BASED ON RECYCLED POLYPROPYLENE MODIFIED BY THERMOPLASTIC ELASTOMERS AND DISPERSED FILLERS	265
<i>Vera V. Myasoedova, and Anna V. Lushkova</i>	
Chemical safety of food products	
BIOTESTING APPROACH FOR QUALITY CONTROL OF DAIRY RAW MATERIALS UNDER INDUSTRIAL HEAT TREATMENT MODES	282
<i>Yulia V. Shcherbakova, Yulia V. Semenova, Gulnaz R. Bagautdinova, Kamilla A. Nasrulina, and Farida Yu. Akhmadullina</i>	
Editorial	
MODERN TRENDS IN SCIENTIFIC RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMICAL SAFETY (FOLLOW-UP OF THE V th INTERNATIONAL CONFERENCE ASTICS-2020)	293
<i>Natalia Yu. Kovaleva, Elena G. Raevskaya, and Alexander V. Roshchin</i>	



QSPR анализ способности индивидуальных авермектинов к биоконцентрированию

О. В. Тиньков^{1,2}, В. Ю. Григорьев³, Л. Д. Григорьева⁴

¹Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Военный институт Министерства обороны, г. Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: oleg.tinkov.chem@mail.ru

²Государственное образовательное учреждение Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, Приднестровье, Молдова

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.2020 г., после доработки: 27.10.2020 г., принята в печать: 10.11.2020

Аннотация – В настоящий момент распространение коронавируса представляет собой глобальную проблему для человечества. Одним из перспективных соединений для борьбы с коронавирусом SARS-CoV-2 является ивермектин – комплекс полусинтетических производных природных авермектинов, которые уже много лет эффективно используются в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве как противопаразитарные препараты. Также ведутся успешные исследования по использованию авермектинов в качестве противоопухолевых препаратов. Однако, несмотря на распространенность во всем мире, высокую физиологическую значимость и перспективность, до сих пор отсутствуют достоверные данные для большинства индивидуальных авермектинов по основным экотоксикологическим характеристикам, что в соответствии с действующим законодательством Европейского союза является обязательным условием для веществ, производимых или импортируемых в количестве свыше одной тонны в течение года. С использованием интернет-платформы «OCHEM» (<https://ochem.eu>) построены адекватные модели Количественной Связи Структура – Свойство (Quantitative Structure – Property Relationship, QSPR), позволившие оценить влияние структуры органических соединений на величину биоконцентрационного фактора (BCF). QSPR модели разработаны с использованием различных фрагментарных, топологических, физико-химических молекулярных дескрипторов, а также таких методов машинного обучения как Случайный Лес (Random Forest, RF) и Ассоциативные Нейронные Сети (Associative Neural Networks, ASNN). Для количественной оценки способности индивидуальных авермектинов к биоконцентрированию была разработана консенсусная QSPR модель, находящаяся в свободном доступе в сети Интернет по адресу: <https://ochem.eu/model/20673575>. При сравнительном QSPR моделировании были применены молекулярные дескрипторы, в том числе фрактальные, рассчитанные с помощью программы HYBOT. Разработанные модели обладают сопоставимой предсказательной способностью и могут быть полезны при определении стратегии синтеза, испытаний новых лекарственных средств на основе индивидуальных авермектинов, в том числе при селекции соединений – лидеров,

ингибирующих репликацию SARS-CoV-2. При проведении структурной интерпретации методом молекулярных пар определены наиболее часто встречающиеся молекулярные трансформации, повышающие и понижающие биоконцентрационный фактор, что может быть учтено при рациональном молекулярном дизайне новых физиологически активных соединений.

Ключевые слова: макролиды, авермектины, биоконцентрационный фактор, молекулярные дескрипторы, машинное обучение.

Chemical hazard assessment and risk modeling

UDC: 544.165:615.917

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18001

QSPR analysis of bioconcentrating ability of individual avermectins

Oleg V. Tinkov^{1,2}✉, Veniamin Yu. Grigoriev³, and Lyudmila D. Grigorieva⁴

¹Military Institute of the Ministry of Defense, Tiraspol, Transdnistria, Moldova,
e-mail: oleg.tinkov.chem@mail.ru

²Transnistrian State University, Tiraspol, Transdnistria, Moldova

³Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Science,
Chernogolovka, Moscow Region, Russia

⁴Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received: October 1, 2020, Revised: October 27, 2020, Accepted: November 10, 2020

Abstract – At the moment, the spread of coronavirus infection is a global problem for humanity. One of the promising compounds for the fight against SARS-CoV-2 coronavirus is ivermectin – a complex of semi-synthetic derivatives of natural avermectins, which have been effectively used in medicine, veterinary medicine, and agriculture as antiparasitic agents for many years. There are also several successful studies on the use of avermectins as antitumor drugs. However, despite the worldwide recognition, high physiological significance and prospects, there are still no reliable data for most individual avermectins on their main ecotoxicological characteristics, which in accordance with the current legislation of the European Union is a prerequisite for substances produced or imported over one ton per year. Using the OCHEM web-platform (<https://ochem.eu>) adequate models of Quantitative Structure – Property Relationship (QSPR) were constructed, which allowed us to evaluate the influence of the structure of organic compounds on the value of the bioconcentration factor (BCF). QSPR models were developed using various fragmentary, topological, physico-chemical molecular descriptors, as well as machine learning methods such as Random Forest (RF) and Associative Neural Networks (ASNN). To quantify the ability of individual avermectins to bioconcentrate, a consensus QSPR model has been developed, which is freely available on the Internet at: <https://ochem.eu/model/20673575>. In comparative QSPR modeling, molecular descriptors were used, including fractal ones, calculated using the HYBOT program. The developed models have a comparable predictive ability and can be useful in determining the strategy of synthesis, testing of new drugs based on individual avermectins, including the selection of lead compounds that are potent in inhibition of SARS-CoV-2 replication. When conducting structural interpretation by the method of molecular pairs, the most common molecular transformations that increase and decrease the bioconcentration factor have been determined, which can be taken into account in the rational molecular design of new physiologically active compounds.

Keywords: macrolides, avermectins, bioconcentration factor, molecular descriptors, machine learning.

ВВЕДЕНИЕ

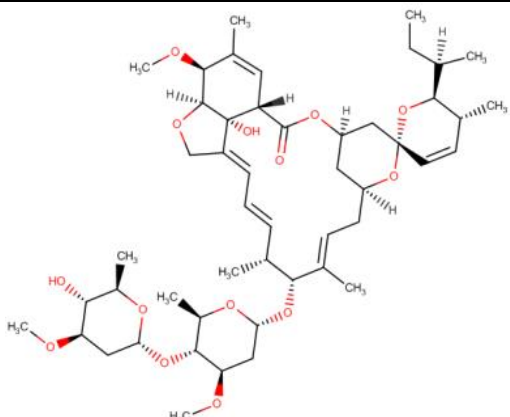
На сегодняшний день одним из наиболее перспективных ингибиторов коронавируса SARS-CoV-2 является ивермектин, который в ходе исследований *in vitro* позволил снизить долю вирусной РНК на 99,98% в течение 48 ч при концентрации 5 мкМ, которая безопасна для клеток [1]. Ранее ивермектин также снижал репликацию вирусов ВИЧ-1 и Денге [2]. Ивермектин представляет собой комплекс ивермектина В1а ($\approx 90\%$) и ивермектина В1б ($\approx 10\%$), которые являются полусинтетическими производными природных авермектинов.

Природные авермектины, продуцируемые культурой *Streptomyces avermitilis*, а также их полусинтетические производные, в том числе ивермектин, чрезвычайно эффективно используются против эндо- и эктопаразитов растений, животных и человека [3]. Высокая важность авермектинов для человечества была подтверждена вручением в 2015 году половины Нобелевской премии по физиологии и медицине Сатоси Омури и Уильяму Кэмпбеллу за их новаторские исследования, направленные на создание нового класса лекарств [4]. Авермектины также продемонстрировали противоопухолевую активность [5].

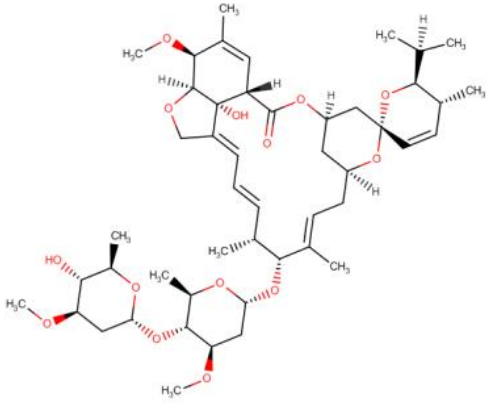
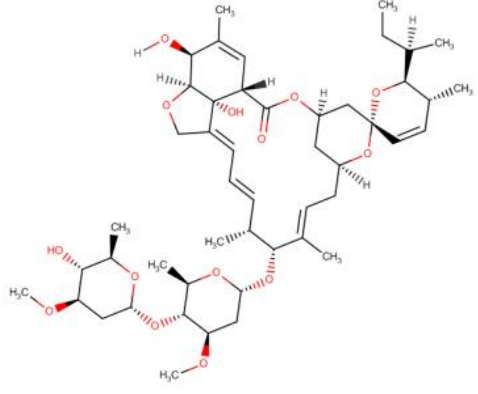
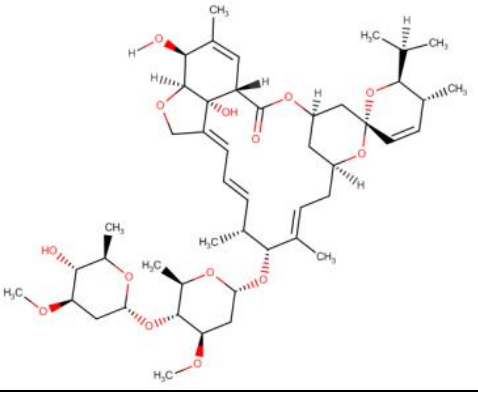
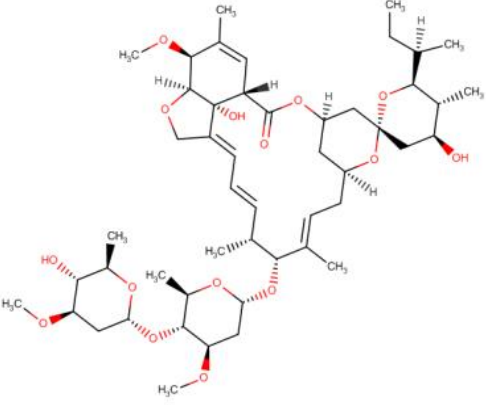
Природные авермектины, которые представляют собой комплекс из четырех основных (A1a, A2a, B1a, B2a) и четырех второстепенных (A1b, A2b, B1b, B2b) 16-членных макролидов, продуцируются культурой *Streptomyces avermitilis*. Химические структуры природных и полусинтетических авермектинов представлены в таблице 1.

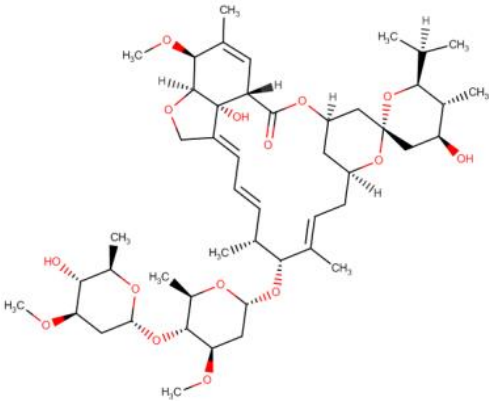
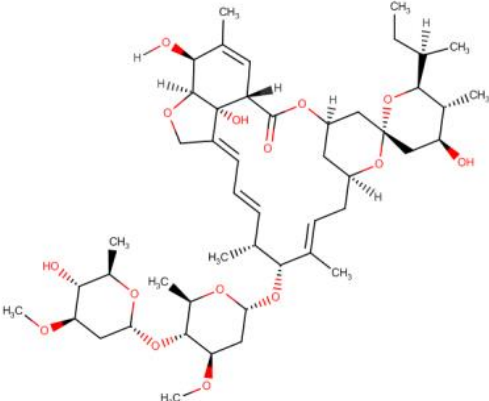
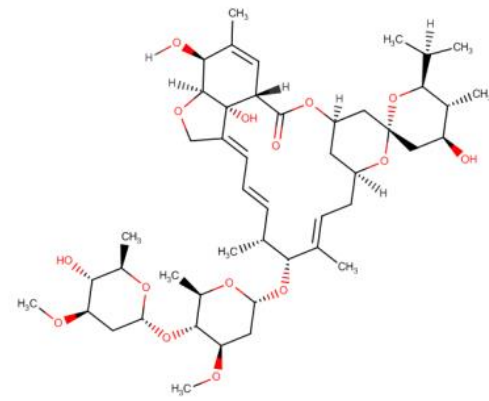
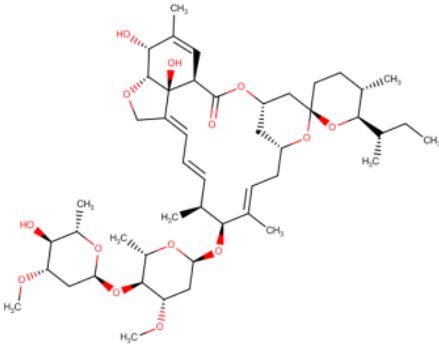
Таблица 1. Индивидуальные авермектины

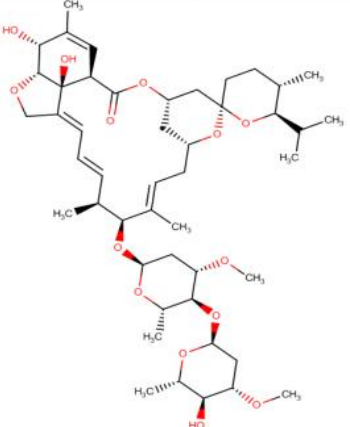
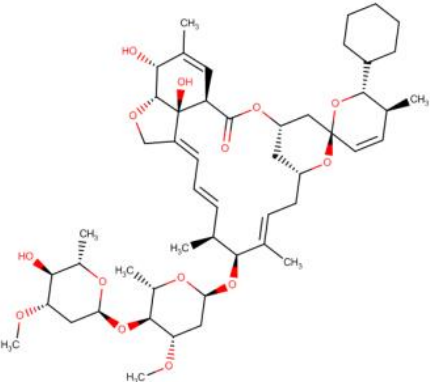
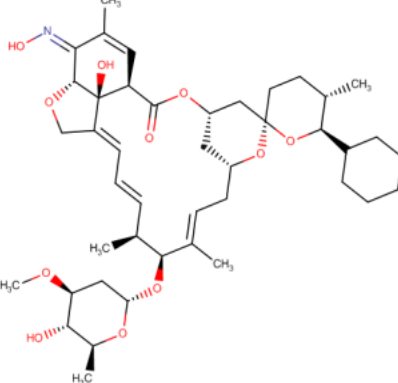
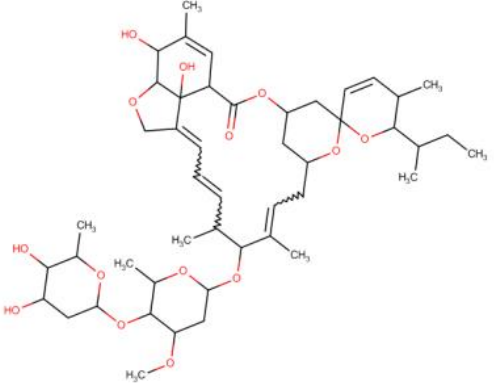
Table 1. Individual avermectins

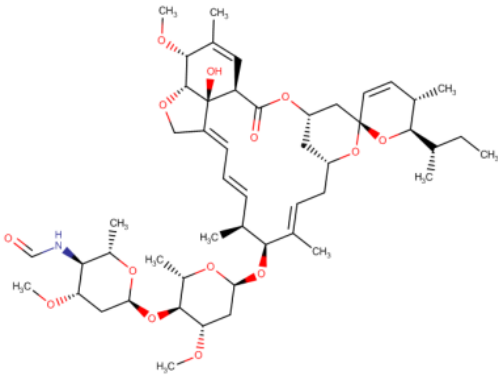
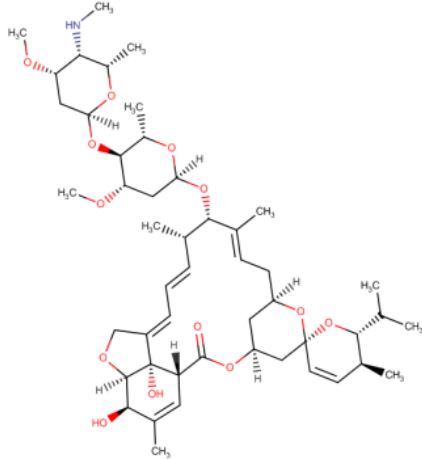
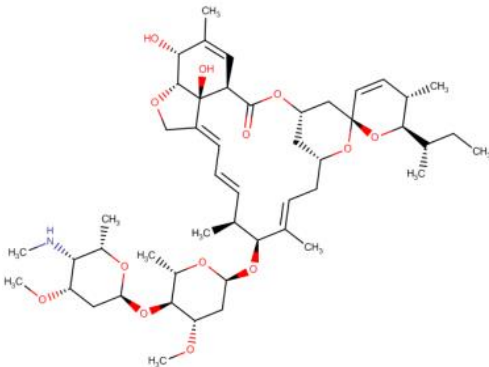
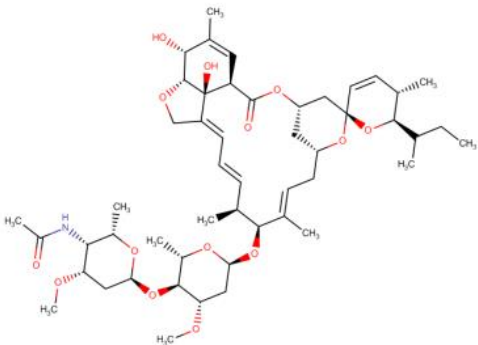
Название	Структура	номер CAS
Природные авермектины		
Авермектин A1a		65195-51-9

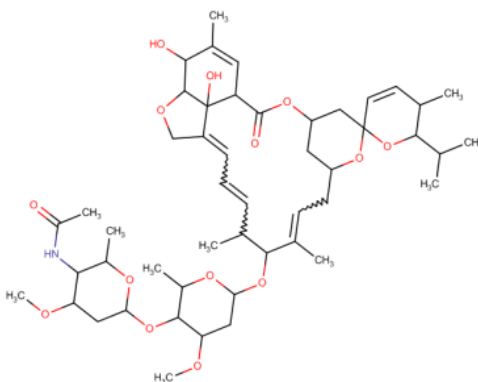
QSPR АНАЛИЗ СПОСОБНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АВЕРМЕКТИНОВ

Название	Структура	номер CAS
Природные авермектины		
Авермектин A1b		65195-52-0
Авермектин B1a		65195-55-3
Авермектин B1b		65195-56-4
Авермектин A2a		65195-53-1

Название	Структура	номер CAS
Природные авермектины		
Авермектин A2b		65195-54-2
Авермектин B2a		65195-57-5
Авермектин B2b		65195-58-6
Полусинтетические авермектины		
Ивермектин B1a		71827-03-7

Название	Структура	номер CAS
Полусинтетические авермектины		
Ивермектин B1b		70209-81-3
Дорамектин		117704-25-3
Селамектин		220119-17-5
3"-О- Десметилавермектин B1a		99965-56-7

Название	Структура	номер CAS
Полусинтетические авермектины		
4''-(ацетиламино)-5-О-диметил-4''-диокси-Авермектин A1a		172926-97-5
Эмамектин B1B		121424-52-0
Эмамектин B1A		121124-29-6
Эприномектин B1a		133305-88-1

Название	Структура	номер CAS
Полусинтетические авермектины		
Эприномектин B1b		133305-89-2

Для всесторонней оценки возможности использования отдельных авермектинов в качестве лекарственных веществ чрезвычайно важна информация об их экотоксикологических характеристиках. В соответствии с Европейским регламентом о регистрации, оценке, разрешении и ограничении химических веществ (REACH) [6], перед началом производства и торговли требуется обязательная предварительная оценка различных экотоксикологических характеристик химических веществ, включая их способность к биоконцентрированию, которая оценивается с использованием коэффициента (фактора) биоконцентрации (BioConcentration Factor, BCF), представляющим собой отношение концентрации химического вещества в организме или биоте к его концентрации в воде.

В обзорной публикации [7] по экологическим свойствам авермектинов отмечается, что, несмотря на распространенность этих веществ во всем мире и их эффективное использование, к сожалению, экспериментальных данных по экотоксикологической оценке этих соединений крайне мало.

На сегодняшний день в связи со значительными финансовыми и временными затратами при оценке экспериментальных показателей химических веществ, а также с учетом этического отношения к животным, создаются математические модели «Количественная Связь Структура – Активность/Свойство» (QSAR/QSPR) [8–10], которые также поддерживаются REACH.

Принимая во внимание актуальность оценки BCF, было предложено значительное количество удовлетворительных моделей QSPR, некоторые из которых интегрированы в известные программы, например, T.E.S.T.v.4.2. [11], CompTox Chemistry Dashboard [12]. Предлагаемые модели QSPR с учетом области применимости (applicability domain, AD) позволяют надежно прогнозировать BCF для большого количества органических соединений. Область применимости модели это химическое, структурное, молекулярное и/или связанное с биологическим механизмом действия пространство данных, описываемое моделью [10]. Если новые молекулы из тестовой выборки находятся за пределами области применимости модели, то прогноз с

использованием соответствующей модели QSPR для них будет менее надежным. Определение AD является обязательным условием при проведении QSAR/QSPR моделирования.

К сожалению, природные и полусинтетические авермектины при прогнозировании BCF не входят в области применимости моделей, реализованных в указанных выше программных продуктах, что, вероятно, связано с незначительным структурным разнообразием обучающих выборок, типом используемых дескрипторов и методами их отбора.

Необходимость расширения структурного разнообразия обучающих выборок при прогнозировании BCF отмечена в публикации [13], где проводится подробный анализ существующих QSPR моделей BCF.

Учитывая отсутствие экспериментальных значений BCF для отдельных авермектинов, а также моделей QSPR, способных надежно прогнозировать эту характеристику с учетом областей применимости, целью данного исследования является количественная оценка коэффициента биоконцентрации индивидуальных авермектинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свободно доступный набор экспериментальных значений BCF (1333 соединения) был экспортирован из вышеупомянутой публикации [13], в которой подробно описаны процедуры проверки исходной информации и разделения общей выборки на обучающую (1129 соединений) и тестовую (204 соединения) выборки. Экспериментальные значения BCF, приведенные авторами исследования [13] в л/кг, были преобразованы в десятичный логарифм этой величины.

QSPR моделирование проводилось с использованием интернет-ресурса «OCHEM» [14], который содержит значительное количество данных о структурах химических соединений и различных видах биологической активности, а также позволяет разрабатывать, интерпретировать QSPR/QSAR модели с использованием различных методов машинного обучения. В настоящей работе при моделировании с помощью интернет-ресурса «OCHEM» использовались различные типы дескрипторов [15], среди которых можно выделить целочисленные фрагментные симплексные дескрипторы, топологические индексы. Так, топологические дескрипторы (индексы), рассчитываемые с помощью встроенного в «OCHEM» модуля «Dragon» [15], связаны с применением теории графов при описании молекулярной структуры. При расчете симплексных дескрипторов (Simplex representation of molecular structure, SIRMS) с помощью модуля «SIRMS» [16] молекула рассматривается как система различных симплексов – четырехатомных молекулярных фрагментов фиксированной структуры (рис. 1). Дескриптором в данном случае является количество симплексов определенного вида. На 2D уровне атомы (вершины симплекса) дифференцируют не только по природе «метке» атома, но и с учетом различных физико-химических свойств – частичного заряда на атоме, липофильности, рефракции, способности выступать донором или акцептором водорода при образовании водородной связи.

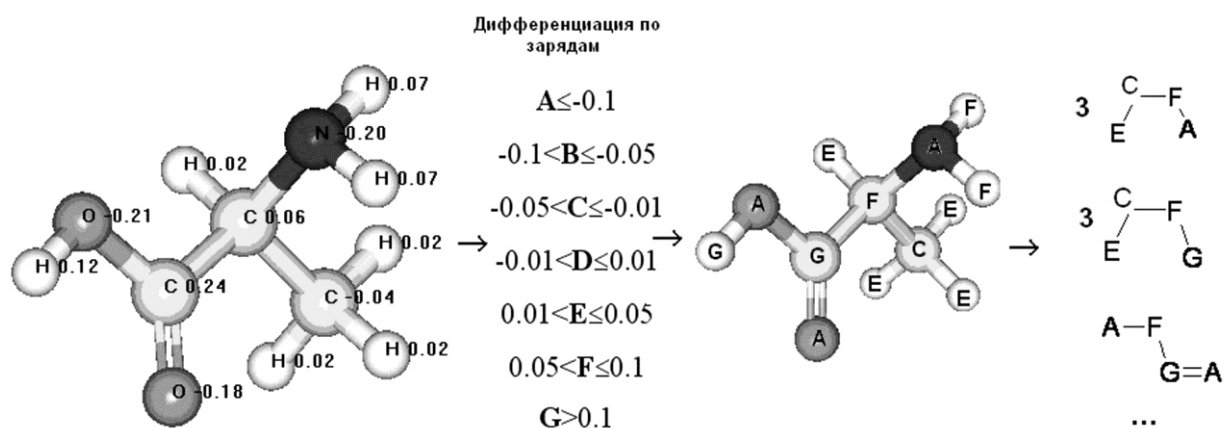


Рис. 1. Пример генерации симплексных дескрипторов для аланина на 2D уровне при использовании дифференциации атомов по их зарядам с помощью модуля SIRMS.

Fig. 1. Representative generation of simplex descriptors for alanine at 2D level using differentiation of atoms by their charges in accordance with SIRMS module.

Помимо этого, при моделировании с помощью «OCHEM» использовали встроенные модули «PyDescriptor» [17], «RDKit» [18], «alvaDesc» [19], генерирующие наборы разнообразных топологических, фрагментарных, а также физико-химических, фармакофорных дескрипторов. Для построения моделей использовались методы Случайного Леса (Random Forest, RF) [20] и Ассоциативных Нейронных Сетей (Associative Neural Networks, ASNN) [21]. Построение консенсусной модели осуществлялось путем усреднения прогнозов отдельных моделей. Область применимости оценивалась с использованием концепции «расстояние до модели», в частности, подхода «CLASS-LAG». Для внутренней проверки использовалась процедура пятикратной кросс-валидации (5-folds). Для этого все соединения обучающей выборки случайным образом разделяются на 5 частей. Затем на 4 частях данных, объединенных в обучающую выборку, производится построение (обучение) QSPR модели, а оставшаяся часть данных используется как внутренняя тестовая выборка, т.е. на соединениях этой группы проверяется устойчивость и частично предсказательная способность модели. Данная процедура повторяется 5 раз, в результате чего каждая из 5 частей данных последовательно используется для тестирования. Важно подчеркнуть, что исследуемые соединения никогда не являются одновременно частью как обучающей, так и внутренней тестовой выборки. Более подробное описание использованных методов, дескрипторов, а также дополнительные ссылки на оригинальные работы даны в руководстве пользователя «OCHEM» [14].

Оценку точности и прогностической способности предложенных в работе моделей и их сравнение с другими QSPR моделями выполняли на основе коэффициента детерминации (Q^2) и среднеквадратичной ошибки (RMSE).

Учитывая, что вышеупомянутое QSPR моделирование потребовало привлечения большого количества дескрипторов (сотни и тысячи), для сравнения были сконструированы с помощью метода RF регрессионные модели, содержащие небольшое количество переменных, включая дескрипторы

НУВОТ [22], топологические и фрактальные характеристики [23]. В основе НУВОТ дескрипторов лежит оценка Н-донорной и Н-акцепторной способности молекул. В этом случае оценка AD проводилась интервальным методом. Дескрипторы с низкой вариабельностью и высоким коэффициентов взаимной корреляции (выше 0,9) были исключены при моделировании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты QSPR моделирования величин BCF приведены в таблице 2. Консенсусная модель находится в свободном доступе по ссылке, указанной в таблице 2. Все построенные модели имеют удовлетворительные статистические характеристики и демонстрируют предсказательную способность сопоставимую с существующими моделями QSPR, разработанными для исследуемой выборки [13].

Таблица 2. Статистические характеристики QSPR моделей BCF

Table 2. Statistical characteristics of QSPR BCF models

Метод	Дескрипторы	Выборка	Q ²	RMSE
Ассоциативные Нейронные Сети	Dragon	обучающая	0,70	0,74
		тестовая	0,74	0,80
	PyDescriptor	обучающая	0,69	0,76
		тестовая	0,76	0,78
	RDKIT	обучающая	0,67	0,78
		тестовая	0,74	0,80
Случайный Лес	alvaDesc	обучающая	0,78	0,64
		обучающая	0,80	0,70
	SIRMS	обучающая	0,72	0,72
		тестовая	0,78	0,74
	PyDescriptor	обучающая	0,75	0,68
		тестовая	0,79	0,73
	HYBOT	обучающая	0,67	0,78
		тестовая	0,71	0,85
Консенсусная модель (https://ochem.eu/model/20673575)		обучающая	0,77	0,65
		тестовая	0,80	0,70

Примечание: Q² – коэффициент детерминации; RMSE – среднеквадратичная ошибка

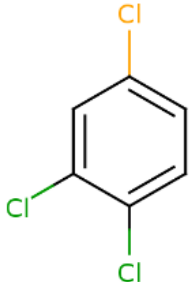
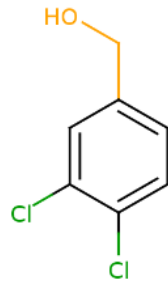
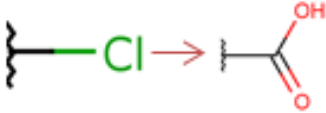
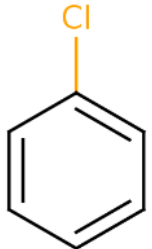
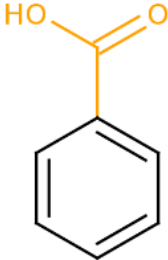
Для полученной консенсусной модели была проведена структурная интерпретация с помощью метода молекулярных пар, также реализованного в «ОСНЕМ» [14]. Результаты интерпретации, в частности, молекулярные трансформации, которые в наибольшей степени увеличивают или уменьшают значения BCF для исследуемых 1129 соединений обучающей выборки приведены в таблице 3. Полный список молекулярных трансформаций, а также

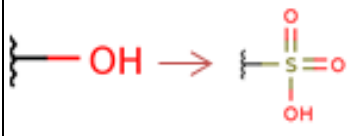
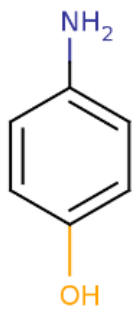
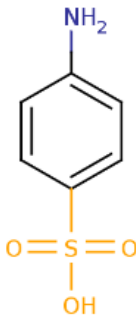
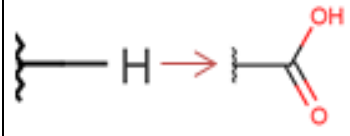
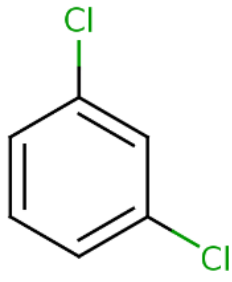
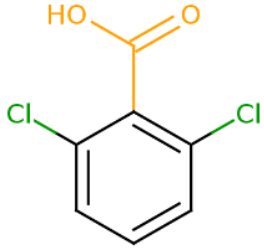
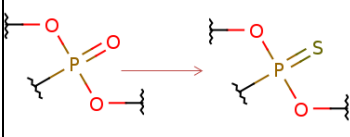
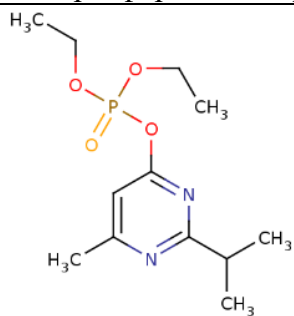
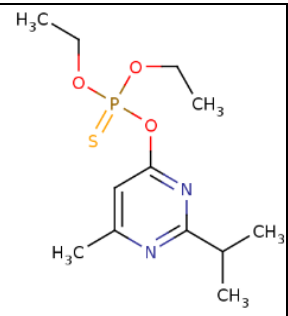
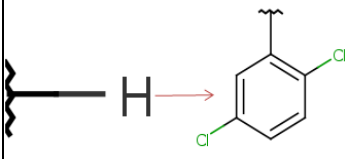
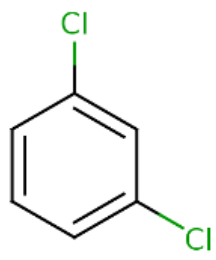
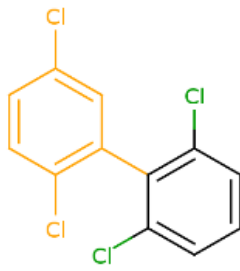
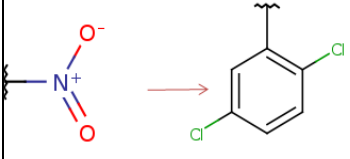
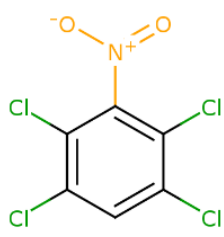
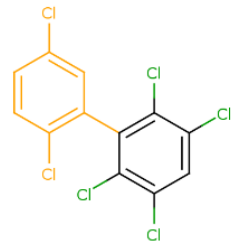
структуры соединений обучающей и тестовой выборок доступны по ссылке для консенсусной модели, приведенной в таблице 2.

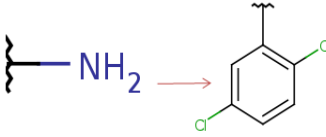
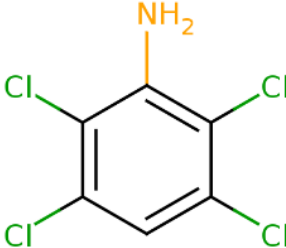
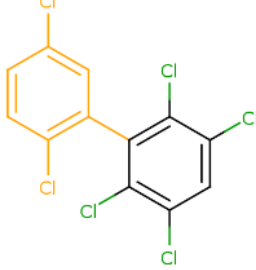
Как видно из таблицы 3, наибольшее снижение способности органических соединений к биоконцентрированию наблюдается при замещении атомов хлора гидроксильными и карбоксильными фрагментами. Также BCF уменьшается при замене гидроксильной группы на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ или водорода на карбоксильную группу. Замена фосфорной группы на тиофосфорную, а также аминогруппы, водорода, нитрогруппы на фрагмент, содержащий 2,6-дихлорбензол, напротив, значительно увеличивает BCF.

Таблица 3. Результаты структурной интерпретации консенсусной QSPR модели. Молекулярные трансформации, приводящие к повышению или понижению BCF для 1129 соединений обучающей выборки

Table 3. Results of structural interpretation of the consensus QSPR model. Molecular transformations that lead to an increase or decrease in BCF for 1129 compounds of training set

Молекулярная трансформация	Пример пар соединений из обучающей выборки и их экспериментальные значения BCF, липофильности	N	Δmean
Молекулярные трансформации, приводящие к понижению BCF			
	 lgBCF = 3,04 lgP = 4,1  lgBCF = 0,45 lgP = 2,74	4	$-1,7 \pm 1,2$
	 lgBCF = 2,43 lgP = 3,43  lgBCF = 1 lgP = 2,05	9	$-1,6 \pm 1,2$

	 $\lg BCF = 1,62$ $\lg P = 0,04$	 $\lg BCF = 0,04$ $\lg P = -2,16$	4	$-1,3 \pm 0,66$
	 $\lg BCF = 2,57$ $\lg P = 3,53$	 $\lg BCF = -0,15$ $\lg P = 2,23$	14	$-1,1 \pm 1,1$
Молекулярные трансформации, приводящие к повышению BCF				
	 $\lg BCF = -1$ $\lg P = 1,69$	 $\lg BCF = 1,76$ $\lg P = 3,3$	5	$2,0 \pm 0,71$
	 $\lg BCF = 2,57$ $\lg P = 3,53$	 $\lg BCF = 4,3$ $\lg P = 5,62$	9	$2,1 \pm 0,25$
	 $\lg BCF = 3,26$ $\lg P = 4,38$	 $\lg BCF = 5,54$ $\lg P = 6,64$	8	$3,0 \pm 0,52$

	 lgBCF = 2,78 lgP = 4,1  lgBCF = 5,54 lgP = 6,64	7	$3,2 \pm 0,4$
---	---	---	---------------

Примечание: N – число молекулярных пар, для которых выявлена молекулярная трансформация; Δmean – средняя разница значений биоконцентрационного фактора при осуществлении молекулярной трансформации; lgP – липофильность веществ

Результаты интерпретации QSPR модели подтверждают ранее полученные данные [24], согласно которым липофильность соединений оказывает существенное влияние на их способность к биоконцентрированию: между этими двумя характеристиками существует линейная зависимость.

Используя консенсусную QSPR модель, были рассчитаны величины BCF для отдельных авермектинов, которые приведены в таблице 4. Все соединения вошли в область применимости, что может указывать на надежность прогнозируемых значений.

Таблица 4. Предсказанные QSPR-моделью значения BCF авермектинов

Table 4. The QSPR model predicted BCF values of avermectins

Название индивидуальных авермектинов	lgBCF
Авермектин A1a	1,35
Авермектин A1b	1,33
Авермектин B1a	1,32
Авермектин B1b	1,30
Авермектин A2a	1,43
Авермектин A2b	1,43
Авермектин B2a	1,44
Авермектин B2b	1,40
Ивермектин B1a	1,41
Ивермектин B1b	1,46
Дорамектин	1,36
Селамектин	1,50
3"-О-Десметилаввермектин B1a	1,39
4"-(ацетиламино)-5-О-диметил-4"-диокси- Авермектин A1a	1,20
Эмамектин B1B	1,39
Эмамектин B1A	1,36
Эприномектин B1a	1,34
Эприномектин B1b	1,35

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе вычислительных экспериментов с применением концептуально различных дескрипторов и методов машинного обучения были разработаны адекватные QSPR модели BCF. Используемые дескрипторы расширили области применимости моделей QSPR, что позволило сделать прогноз BCF для индивидуальных авермектинов более надежным. Полученные значения BCF авермектинов могут быть приняты во внимание при комплексной оценке безопасности авермектинов для окружающей среды.

Интерпретация QSPR моделей позволила определить влияние молекулярных трансформаций на изменение способности органических веществ к биоконцентрированию, что может быть использовано при разработке целевых соединений, а именно при молекулярном дизайне веществ с требуемым уровнем биоконцентрирования.

Сконструированные QSPR модели могут быть использованы для виртуального скрининга органических соединений с целью сокращения финансовых, временных и трудовых затрат при оценке их экотоксикологических параметров.

В будущих исследованиях потребуется анализ и прогноз других экотоксикологических параметров авермектинов, например, способности к биотрансформации и различных типов токсичности.

Список литературы / References:

1. Caly, L., Druce, J.D., Catton, M.G., Jans, D.A., & Wagstaff, K.M. (2020). The FDA-approved drug ivermectin inhibits the replication of SARS-CoV-2 in vitro. *Antiviral Res.*, 178, 104787. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2020.104787>
2. Wagstaff, K.M., Sivakumaran, H., Heaton, S.M., Harrich, D., & Jans, D.A. (2012). Ivermectin is a specific inhibitor of importin α/β -mediated nuclear import able to inhibit replication of HIV-1 and dengue virus. *Biochem. J.*, 443(3), 851 - 856. <https://doi.org/10.1042/BJ20120150>
3. Prichard, R., Ménez, C., & Lespine, A. (2012). Moxidectin and the avermectins: Consanguinity but not identity. *Int. J. Parasitol. Drugs & Drug Resist.*, 2, 134 - 153. <https://doi.org/10.1016/j.ijpddr.2012.04.001>
4. The Nobel Prize in Physiology or Medicine 2015. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2015/summary/> (accessed 28.09.2020).
5. Juarez, M., Schcolnik-Cabrera, A., & Dueñas-Gonzalez, A. (2018). The multitargeted drug ivermectin: from an antiparasitic agent to a repositioned cancer drug. *Am. J. Cancer Res.*, 8(2), 317 - 331.
6. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410> (accessed 28.09.2020)
7. Bai, S.H., & Ogbourne, S. (2016). Eco-toxicological effects of the avermectin family with a focus on abamectin and ivermectin. *Chemosphere*, 154, 204 - 214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.113>
8. Piir, G., Kahn, I., García-Sosa, A.T., Sild, S., Ahte, P., & Maran, U. (2018). Best practices for QSAR model reporting: physical and chemical properties, ecotoxicity, environmental fate, human health, and toxicokinetics endpoints. *Environ. Health Perspect.*, 126(12), 126001. <https://doi.org/10.1289/EHP3264>

9. Roy, K. (2020). *Ecotoxicological QSARs*. Methods in Pharmacology and Toxicology. New York: Springer US. P. 27. <https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0150-1>
10. Muratov, E.N., Bajorath, J., Sheridan, R.P., Tetko, I.V., Filimonov, D., Poroikov, V., Oprea, T. I., Baskin, I.I., Varnek, A., Roitberg, A., Isayev, O., Curtarolo, S., Fourches, D., Cohen, Y., Aspuru-Guzik, A., Winkler, D.A., Agrafiotis, D., Cherkasov, A., & Tropsha, A. (2020). QSAR without borders. *Chem. Soc. Rev.*, 49(11), 3525 - 3564. <https://doi.org/10.1039/d0cs00098a>
11. User's Guide for T.E.S.T. (version 4.2). <https://www.epa.gov/chemical-research/users-guide-test-version-42-toxicity-estimation-software-tool-program-estimate> (accessed 28.09.2020).
12. CompTox Chemistry Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard> (accessed 28.09.2020).
13. Lunghini, F., Marcou, G., Azam, P., Patoux, R., Enrici, M. H., Bonachera, F., Horvath, D., & Varnek, A. (2019). QSPR models for bioconcentration factor (BCF): are they able to predict data of industrial interest? *SAR QSAR Environ Res.*, 30(7), 507 - 524. <https://doi.org/10.1080/1062936X.2019.1626278>
14. Web-based platform OCHEM. OCHEM user's manual <http://docs.ochem.eu/display/MAN/OCHEM+Introduction> (accessed 28.09.2020).
15. Todeschini, R., & Consonni V. (2000). *Handbook of Molecular Descriptors*. Weinheim: Wiley-VCH, 389 p.
16. Simplex representation of molecular structure - a chemoinformatic tool for calculation of simplex (fragment) descriptors. Available from: <https://github.com/DrrDom/sirms> (accessed 25.09.2020).
17. Masand, V.H., & Rastija V. (2017). PyDescriptor: A new PyMOL plugin for calculating thousands of easily understandable molecular descriptors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 169, 12 - 18. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.08.003>
18. rdkit.Chem.Descriptors module. <http://rdkit.org/docs/source/rdkit.Chem.Descriptors.html> (accessed 25.09.2020).
19. alvaDesc KNIME Plugin – tool for calculates alvaDesc molecular descriptors; software available at <https://www.alvascience.com/knime-alvadesc/> (accessed 25.09.2020).
20. Breiman, L. RRforest software. http://www.stat.berkeley.edu/~breiman/RandomForests/reg_examples/RFR (accessed 28.09.2020).
21. Tetko, I.V. (2008). Associative neural network. *Methods Mol. Biol.*, 458, 185 - 202. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-101-1_10
22. Raevsky, O.A., Grigorev, V.Yu., Kireev, D.B., & Zefirov, N.S. (1992). Complete thermodynamic description of H-bonding in the framework of multiplicative approach. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 11(1), 49 - 63. <https://doi.org/10.1002/qsar.19920110109>
23. Grigorev, V.Yu., & Grigoreva, L.D. (2016). Calculation and properties of fractal descriptors for C2-C9 alkanes. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 71(3), 199 - 204. <https://doi.org/10.3103/S0027131416030056>
24. Meylan, W.M., Howard, P.H., Boethling, R.S., Aronson, D., Printup, H., & Gouchie, S. (1999). Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 664 - 672. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180412>



Chemical hazard assessment and risk modeling. Chemical accident/incident prevention

UDC 629.039.58: 0004.9

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18002

Effective utilization of databases for preventing chemical accidents

A. Geetha Bhavani¹✉, and Anil Kumar Gupta²

¹Department of Chemistry, School of Sciences and NIU Research & Innovation Centre, Noida International University, Noida, India, e-mail: ageethabhavani@gmail.com

²National Institute of Disaster Management, New Delhi, India

Received: November 19, 2020, Revised: December 6, 2020, Accepted: December 14, 2020

Abstract – The industrial accidents are a matter of major concern to both the public and the environment and governments aim to minimize them by laying out different regulatory bodies to keep check on the impacts of chemical releases. However, many incident databases are relied on qualitative information instead of the quantitative as quantification from some databases is challenging to be taken into account. Nevertheless, accident/incident database can help decision support systems to consolidate completely into a single index that can assist in decision making for providing safety of both public and nature. In accordance to this, accident database taxonomy has been developed to reduce the severity and occurrence of the chemical accidents. It is proposed to integrate information from three types of databases (containing data on accidents, equipment failure, and chemical substances reactivity) which can prove to be a major breakthrough in reducing accidents.

Keywords: safe process management, decision support system, risk management program, chemical accident/incident, accident reporting database, emergency notifications.

Оценка и моделирование риска химической опасности. Предупреждение аварий

УДК 629.039.58: 0004.9

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18002

Эффективное использование баз данных для предупреждения химических аварий

А. Г. Бхавани¹✉, А. К. Гупта²

¹Факультет химии, Центр инновационных научных исследований, Международный университет Нойды, Нойда, Индия, e-mail: ageethabhavani@gmail.com

²Национальный институт управления действиями в чрезвычайных ситуациях, Нью-Дели, Индия

Поступила в редакцию: 19.11.2020 г., после доработки: 06.12.2020 г., принята в печать: 14.12.2020 г.

Аннотация – Промышленные аварии, особенно аварии с участием химических веществ, вызывают серьезную озабоченность в отношении их последствий, как для населения, так и окружающей среды, и правительства стремятся свести их к минимуму, создавая различные регулирующие органы для контроля за воздействием выбросов химических веществ. Однако

многие базы данных, содержащие информацию об инцидентах, основаны лишь на качественной, а не на количественной информации, поскольку количественную оценку в некоторых базах данных сложно учесть. Тем не менее, база данных аварий/инцидентов может помочь системам поддержки принятия решений, полностью консолидировав данные в единый индекс, который может способствовать принятию решений в целях обеспечения безопасности, как общества, так и природы. В соответствии с этим была разработана таксономия базы данных об авариях, чтобы снизить серьезность и количество аварий на химических предприятиях. Предлагается объединить информацию из трех типов баз данных (содержащих данные об авариях, отказе оборудования и реакционной способности химических соединений), что может оказаться серьезным прорывом в снижении аварийности.

Ключевые слова: безопасное управление процессами, система поддержки принятия решений, программа управления рисками, химическая авария, база данных сообщений об авариях, аварийные уведомления.

INTRODUCTION

Databases of accidental records of where, when, and how an accident may have occurred is mandatory to record. The chemical database releases are sometimes voluntary and mandated in others [1]. Chemical release information is needed to be reported to governmental authorities, such as environmental protection agency (EPA), national disaster management, occupational safety and health administration (OSHA), and chemical weapon conventions (CWC). The risk management plans (RMP) database, OSHA statistical data, and EPA databases contain information on most significant toxic chemicals released from industries with 85% of the content regarding to twelve chemicals known as persistent organic pollutants (POPs) [2]. The sources, chemical information and release consequences are presented for those chemical releases.

The objective of this article is to explore the different databases like failure rate databases accidental databases, reactive chemical databases in order to link each other to achieve high value of chemical industrial safety. Linking failure rate databases and reactive chemical databases is needed to interconnect an appropriate information on chemicals behavior and process equipment through one database to another for improving the performance of equipment and predicting hazards of chemicals to make conclusions which help in reducing accidents [3]. The challenges with present databases include unreliable data and using less variables for report generations. Also, there is little or no information provided about the specifics of accidents occurred under wrong variables. But this doesn't mean that the currently available databases do not provide information on hazard of chemicals. In fact, lessons from chemical accidents are learned in terms of implementation of safe industrial practices and creating awareness programs on public or national safety.

For any research, fast accidents information lessons are reviewed to reduce the occurrence and severity of upcoming incidents. All the failure data bases can help to prevent future losses. Therefore, those databases should be analyzed scrupulously and effectively in terms of industry practices to prevent reoccurrence of similar incidents [4]. The preciseness and accuracy of databases are required. Incident databases

should have both accurate facts and analytical statistical tools. Accurate facts hold the information on incident specific data like type of the chemical, process unit, equipment type, toxicity, number of employees which need to be considered. Analytical statistics results are basics for determining incident root causes and, the learned lessons should be extensively published and their incorporation in practice is necessary for safer operational conditions. Deeper analysis is imperative to evaluate the root causes of emergencies, therefore, interlinking accident/incident data and development of their taxonomy are significant which can be done by performing the following tasks:

- By listing the statistical data analysis collected from several accidents, which are triggered by directly or indirectly through chemical elements.
- By analysing the interlinkages of chemical data, which contributed the accidents.
- Understanding the major contributors of the chemical accidents.
- Understanding the time and occurrence due to typical design errors in the facility.
- Expansion of safety focused designs to prevent any accident recurrence.

METHODOLOGY

The incident database procedure for the safety assessment of chemical processes at facility is accomplished by an interactive online tool. As a part of various database tools, the process of safety assessment using the appropriate database has many versions having web-based applications which can be accessed by anyone [5]. In addition, the documents comprising different checklists should be available. To create a safety awareness capacity building program, it is required safety re-design based on various parameter and factors [6, 7]. The three main components are significant for any risk management system as shown in Fig. 1:

Good Engineering Design: Good engineering protocols will provide basic standard information through database to deal with crucial situations.

Good Process Design: The process needs to meet the requirements on yield, quality of outputs for updates as per demand. Parameters updating drives the safe control on process.

Good Basic Data: The basic information on physical and chemical data of raw materials, reaction parameters, reaction kinetics, side reactions, applied materials should be accurate and clearly understood.

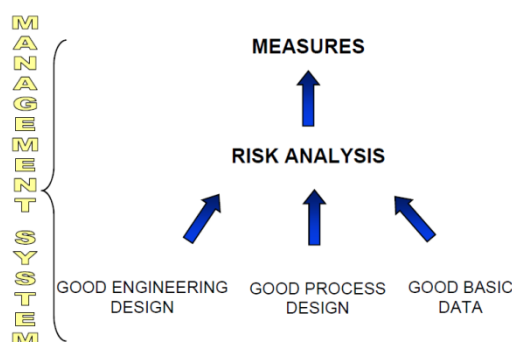


Fig. 1. Data components in risk management system.

Good Engineering Design, Good Process Design, Good Basic Data components must be routinely maintained to have a better risk management. All the three components are organised, planned, monitored, reviewed and audited by database system. After the comprehensive analysis of the input variables, risk analysis is done which yields measures clearly related to various risk levels like acceptable, improved, or eliminated.

DISCUSSION

Bond [7] developed the software for incident analysis during the process. The main aim of his database is to assess the risk at the initial level either in raw materials, process unit operations, equipment, storage etc. Trevor Klez [8] proposed the integrated database with spell check program with key words highlighted with information and user-friendly approach. HAZOP [9] is used to analyze process hazard data with the help of experienced persons and safety information of the previous history of accidents. Chung [10] has established a fuzzy search and a tool that integrates the process maintenance, design, operators with CAD and control system. Anand [11] developed the novel methodologies of data mining on fixed facility to analyze the data with systematic approach. Hazardous substance emergency events surveillance provides the information on hazardous compounds release with publishing fact sheets and audit reports [12, 13]. The official database is developed as major accidents reporting system, emergency response notification system [14], known as Accidental Release Information Program (ARIP) database. The database needs to be integrated with upgraded version so that all the incident variables information will be accessible to all stakeholders as an analysis and lessons in a stepwise identification.

Present databases need to be justified by improving the data parameters entry towards safety of the facilities. Apart from adding data on parameters, few efforts need to be done to improve risk management program database, in order to have a better analysis on safety of equipment performance. As equipment letdowns lead to initiation of the emergency event (industrial accident), so the facilities need to run through the failure database to get advanced solutions on procedures. Accident can happen because of both equipment failure and chemical reactivity associated events. Reactivity data are not available for every chemical to make the proper conclusion for correlation between the incident data and reactivity data for the reason that mislaid facts are often entered in reports, but this can be achieved by experiments and chemical computation [15, 16].

A better understanding can be achieved for plant authorities on consistency of equipment running with hazardous chemicals through the linkage between three types of databases which can prove to be a major breakthrough in reducing accidents. Fig. 2 shows various steps to analyze the risk and hazards. To take for risk assessment, at initial step the identification of the activity which leads to hazards by chemical process or maintenance problem, or human error, or safety failure, is required. Assessment is performed to build hazard consequences and frequencies in order not to repeat those errors. The reports are generated to implement the additional safety as per requirements for the facility used.

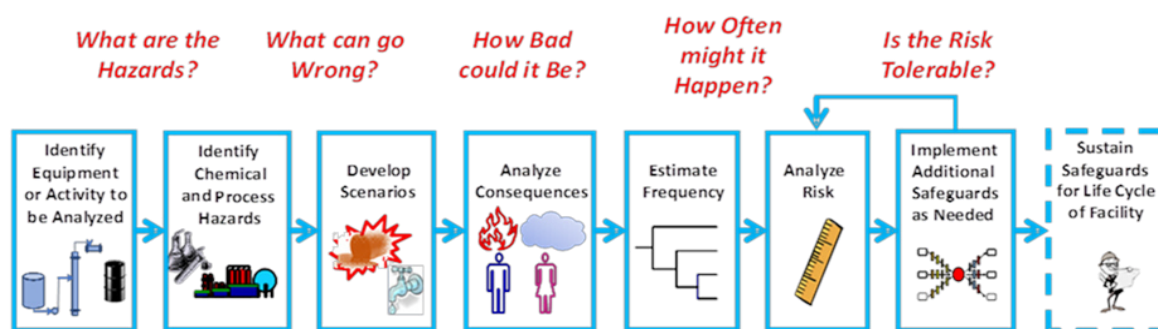


Fig. 2. Various steps to analyze the risk and hazard of accidents.

Risk assessments through damages are lessons to avoid future risks. The Fig. 3 provides the various steps of risk levels that can be minimized though incorporating the hazards data information in administrative systems.

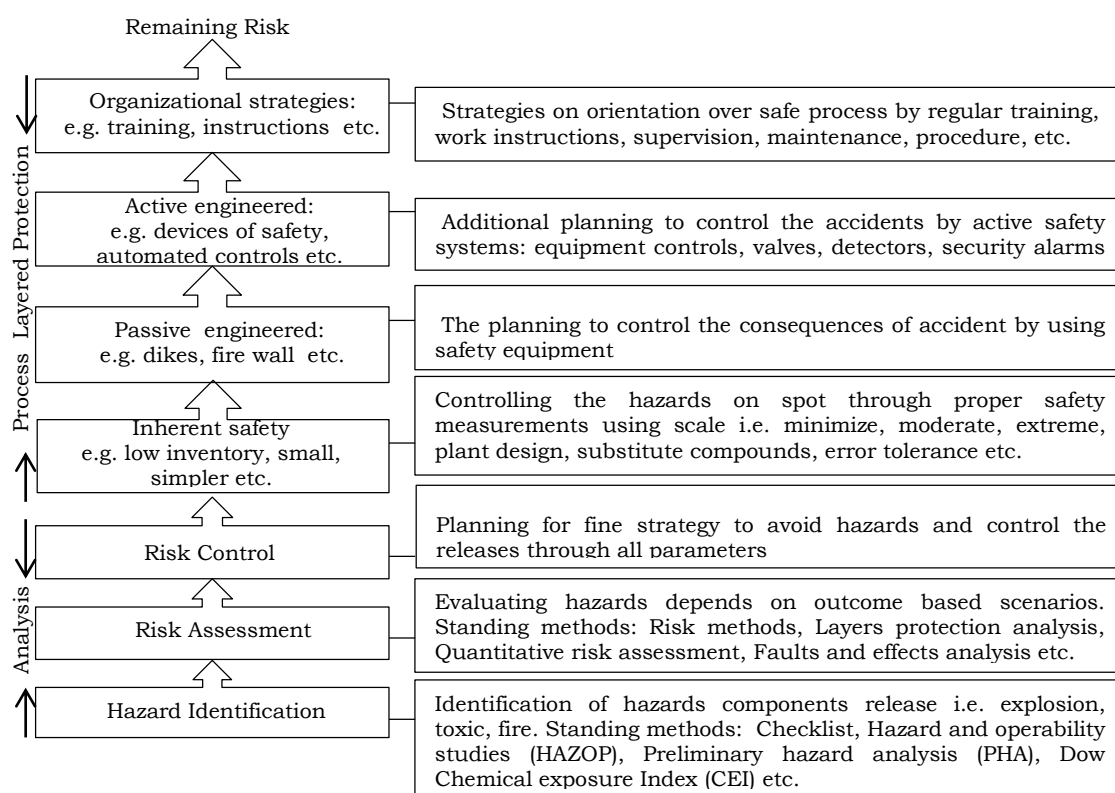


Fig. 3. Various steps in layered system of protection in risk management approach.

The flow chart represents that a hazard possibility may have arisen at any chemical plant in the form of fire, toxic chemical release, or explosion. These hazards are to be eliminated by an integrally protective designing a multilayered system which is divided into inherent safety, passive engineered and active engineered categories. The default parameters of any passive layer indicate design involved in processes and operations which can lead to blast. The active engineered system operates safety controls, alarms, pressure valves, indicators that clearly depend on chemical plant process. The technical approaches are included in the final layer to

provide strategy working guidelines and procedures of individual defensive equipment.

The data on accident related variables of a database can be extended by comparing its information to that from another database (failure rate, accidental and reactive chemical databases) [17]. Initially, the understanding of all the hazards of the process is essential to prioritize, and secondly, the estimation of the risk assessment is required taking into account chances of accident consequences. Afterwards, the applicable plans should be developed to minimize the risks by controlling it in every possible way. Applying only accidental database irrespective of its prominence is incomplete by reason of:

- The database is typically based on initial statements prepared instantaneously after the accident/incident happened so the released details may be inaccurate.
- The facts of the data are not certified. Reports parameters are not advanced.
- The few reports have shortcomings like manipulation, duplicates, and more than one report related to one release.
- Transcription miscalculations over calling may cause errors in quality of insufficient data.

The Major Accident Reporting System (MARS) is a free searchable database containing more than 400 reports of the major accidents from European Union. The MARS database is well organized with detailed structured information on safety understanding performance analysis [18]. Still, every chemical database delivers insufficient information or conclusion as single chemical has many paths of reactions which can lead to accidents. The accidental databases help to conduct search for accidental chemical release, for example, ERNS database covers the release of various hazardous compounds and oils [19]. ARIP database contains data of substantial releases [20] and is integrated with ERNS database (Emergency Response Notification System) for more precise information on facilities which is updated periodically and the data do not represent geographical dissemination of releases over a certain period. The decision support system (DSS) is a smart system to provide the best single decision from numerous combinations of decisions accessible to screening. The single decision means the DSS makes the decision instead of the user and the user does not even need to delegate combinations of decisions to DSS [21]. The system provides an option to select the combinations of decisions which are functionally proceeding through the following steps:

- The user adds the entries with the deviations in his process.
- The system calculates the information like data from chemical reactivity database, incident database, equipment database and incident decision database from the known accident databases.
- These calculated data on decision are represented as a mathematical model to aid with combinations of decisions to screen.

This user manual of DSS demonstrates to be a smart thinking system. The integration with process control models in this type of system will deliver safe process with finding irregularities in the system in two steps to enable the decision. First step is modeling using the database;

- The data is chosen for facilitating decision-making. This is the most important decision criteria.
- Then storage of collected data is determined and is placed in the appropriate table.
- Next, the different data must be integrated in the database model.

There are three main objects describing a chemical incident. These objects are type of the incident, chemical component involved, and equipment engaged in the process, basing on their compliances it is necessary to take decision using primary database [22, 23]. For effective decisions, DSS database is loaded with variables of information on incident, chemical compounds involved, equipment information, while decisions on incidents are mandatory to store as tables. To get a good decision support system, a relational model between these objects and the database model suggested is based on the requirement that the incident must be well investigated and documented. Second step is decision implementation using information resulted which will further form a basis for execution. But in spite of the robust functionality of the system, some issues must be addressed before using the system. It is clear that any decision that is selected will be one derived directly from analysis of chemical incident information only. Such analysis will be devoid of a risk assessment or hazard assessment study for the scenario selected. Future focus on integrated systems is able to provide better decision support than using chemical incident information solely in the procedure of risk and hazards assessments and analysis.

Table 1 provides the usage of data analysis on incidents with risk assessment and management. Data analysis mainly contains date, time, week, location, event, reasons of the event, sampling details, effect on living organisms, distance from spill area to population residence, evacuation, and type of released compounds. Chemical risk assessment factors depend on chemical substance physical and chemical characteristics like odor, state, flash point, melting & boiling point, relative density, vapor pressure, auto-ignition temperature, solubility, flammability, surface tension, oxidizing properties, explosive properties, explosive limits, viscosity, dissociation constant, etc. The general aim of analysis is (i) to determine physical and chemical properties of hazardous compounds; (ii) to list out the information and risk aspects on injuries and facility damage; (iii) to make conclusions how to mitigate the further harmful consequences from hazardous compounds [24].

It is important to assess the consequences of worst, moderate, alternate scenario for probability of release. It is crucial that risk assessment and management correspond to each other and both can be documented with three technical steps: (i) risk assessment comprises identification of hazards and assessment of dose response. The relationship of adverse effects and dose of exposure of the hazardous compound need to be identified, (ii) exposure assessment comprises identifying the levels of doses exposed, (iii) the final step is risk characterization and appraising the incident harshness of hazards. Risk analysis and risk evaluations are categorized into few elements to have a better understanding. The questionable elements are (i) What went wrong?, (ii) Is it often?, (iii) Any consequences occurred?, (iv) So further what? [25]. In nutshells, before any regulatory decision it should be kept in mind that risk assessment needs to be considered before making any risk decision by both qualitative and quantitative analysis.

Table 1. Parameters which need to be considered while database entry

Data Category	Data parameters	Action Plan
Event reporting information	Reporting party Data and time reported	
Facility/Event location	Facility name Facility location Event location	
Event information	The incident time and date The incident transportation Information on facility Type of elements involved Elements Concentration Mode effects Final result of the incident	Comparison Interruptions Data Analysis Risk management Strategies
Causes	Primary source Secondary source Information on equipment	
Damage	Damage of properties Major and minor injuries Evacuation Deceases Effect on environment	
Action to cleanup	Maintenance and controlling procedures Announcement / Waring Repairs / Prevention	
Remarks	Documental report on entire assessment	

The quantitative methods for risk assessment can be evaluated quantitatively by adding the CAS number to database [26]. All the CAS numbered compounds must have occupational exposure limits ranges with their webpage links, call center numbers and corresponding emails. At present, the database (MARS) comprises 1341 compounds from 18 organizations. The vast varieties of occupational exposure limits (OELs) ranges are reported by many organizations, in fact, the limits can be verified by integrating the databases. The qualitative methods of risk assessment can be evaluated qualitatively by precise documentation analysis. All the OELs must be consistent with standards with the factor of 100. The documents should be linked with search option to find the critical effects of released points (incident occurred points). The released point was taken as primary information for key studies [27, 28]. Later, all the cited risk interpretations and evaluations are compared for lessons to learn for future strategies. The proposed concept of chemical accident/incident risk management system is shown in Fig. 4.



Fig. 4. General concept of chemical accident/incident risk management system.

CONCLUSION

The web based technical information on chemical accident information reporting system (CAIRS) is monitoring and providing the updates on failures of chemical accidents and also shares this information to all the stakeholders. The local authorities need to evaluate regularly on the chemicals' stockpiles, safety management, security and awareness programs for all the stakeholders. The directives on assurance of compliance are significant from central level to district coordinator to assist the emergency prevention. The disaster management coordinators and stakeholders should declare the key persons with their contact numbers as a handbook to control the information in a more effective way. The disaster management will address the key issues of i) Flow of information; ii) Reporting incident data in a format; iii) Deficiency in communication; iv) Deficiency in support and infrastructure; v) Compliances on provision of the directives; vi) Compliances of transportation of dangerous substances; and vii) Tendency of first responders to rush into the scene without proper briefing.

The current databases containing unstructured data on emergencies also provide significant information for analysis of incidents. The integration of such databases is important for mining the variables to compile and open the lessons to be learned for public. The errors in equipment operation, knowledge on chemical properties of materials are needed to be emphasized in databases and training programs.

The disaster management authority should issue the guidelines for various disasters including chemical accidents/incidents to set up the emergency response centers to store the technical database (contact address and emergency numbers) for evacuation on any mishap. These centers will coordinate with state and local disaster/crisis group on chemical emergency relief plans through capacity building programs.

ACKNOWLEDGMENT

It is my pleasure to thank Ms. Madalina Florescu (Organization for Prohibition of Chemical Weapons, Netherlands), Dr. S.P. Singh (National Authority of Chemical

Weapon Conventions, India) and Dr. Rajendra Kumar (Ministry of Environment and Forest and Climate Change, India) for making this article possible.

References:

1. Amyotte, P.R., Khan, F.I., & Dastidar, A.G. (2003). Reduce dust explosions the inherently safer way. *Chemical Engineering Progress*, 99(10), 36 - 43.
2. Barton, J., & Rogers, R.L. (1997). *Chemical Reaction Hazards*, 2nd Edition Rugby, UK: IChemE.
3. Bretherick, L. (2007). *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 7th Edition, Elsevier.
4. Centre for Chemical Process Safety, *Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design*. New York: AIChE, 1995.
5. Sepeda, A.L. (2005). Lessons learned from process incident database and the process safety incident database (PSID) approach sponsored by the Center for Chemical Process Safety. *Journal of Hazardous Materials*, 130, 9 - 14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.061>.
6. Goulding, J.P. (1994). *European Union Seminar on Safety and Runaway Reactions*. Frankfurt.
7. Bond, J. (2003). C-MIST, Linking an accident database to design and operational software. *IChemE Symposium, Hazards XVII*, Manchester, UK, 2003
8. Kletz, T.A. (2006). Searchlights from the past. In *9th Annual Symposium*, Mary Kay O'Connor Process Safety Center, Tezas A&M University, College Station, TX.
9. Kletz, T.A. (1986). HAZOP & HAZAN notes on the identification and assessment of hazards. Rugby, Warwickshire, UK: Institution of Chemical Engineers.
10. Chung, P.W.H., & Jefferson, M. (1998). A fuzzy approach to accessing accident databases, *Applied Intelligence*, 9, 129 - 137. <https://doi.org/10.1023/A:1008263918762>
11. Anand, S. (2005). *Novel applications of data mining methodologies to incident database* (M.S. Thesis). Texas AM University, Collage Station, T.X.
12. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/HS/HSEES/hsees.html> (accessed 19.11.2020)
13. Rogers, R.L., & Hallam, S.A. (1991). Chemical approach to inherent safety. *Trans I. Chem. E.*, 69, 149 - 152.
14. Mannan, M.S. (2005). *Lee's loss prevention in the process industries: hazard identification, assessment and control*, 3rd ed. Butterworth – Heinemann, Massachusetts: Elsevier.
15. Hale, A.R., Ale, B.J.M., Goossens, L.H.J., Heijer, T., Bellamy, L.J., Mud, M.L., Roelen, A., Baksteen, H., Post, J., Papazoglou, I.A., Bloemhoff, A., & Oh, J.I.H. (2007). Modeling accidents for prioritizing. *Reliability Engineering and system safety*, 92(12), 1701 - 1715. <https://doi.org/10.1016/j.res.2006.09.025>
16. Wang, J., & Yan, M. (2019). Application of an improved model for accident analysis: a case study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 2756 - 2767. <https://doi.org/10.3390/ijerph16152756>
17. Nisbet, R., Elder, J., & Miner, G. (2009). *Handbook of statistical Analysis and Datamining Applications*. Burlington: Elsevier.
18. Major Accident Reporting System (MARS). <https://ec.europa.eu/jrc/en/scientific-tool/major-accident-reporting-system> (accessed 19.11.2020).
19. ERNS database. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=&dirEntryId=2874 (accessed 19.11.2020).
20. Accidental Release Information Program (ARIP) database. <https://www.envirosources.com/domino/thielen/envsrc.nsf/BookSearch/BAD2747A3FD150D58625662F000B86A7?OpenDocument> (accessed 19.11.2020).
21. Garland, R.W. (2004). Electronic management of change process. *Process Safety Progress*, 23(4), 244 - 251. <https://doi.org/10.1002/prs.10036>

22. Abbasi, T., Pasman, H.J., & Abbasi, S.A. (2010). A scheme for the classification of explosions in the chemical process industry. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 270 - 280.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.047>
23. Jianhao, W., Gui, F., & Mingwei, Y. (2020). Investigation and analysis of a hazardous chemical accident in the process industry: triggers, roots, and lessons learned. *Processes*, 8(4), 477 - 494.
<https://doi.org/10.3390/pr8040477>
24. Ale, B.J.M. (2002). Risk assessment practices in the Netherlands. *Safety Science*, 40(1-4), 105 - 126. [https://doi.org/10.1016/S0925-7535\(01\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0925-7535(01)00044-3)
25. Al-Qurashi, F., Sharma, G., Rogers, W.J., & Mannan, M.S. (2001). Applications of relational chemical process safety databases for lowering mean failure rates. *Process Safety Progress*, 20(4), 280 -285. <https://doi.org/10.1002/prs.680200410>
26. AIChE/CCPS, Center for Chemical Process Safety, Guidelines for Chemical Process quantitative Risk analysis, 2nd edition, 2000.
27. Steinbach, J. (1999). *Safety Assessment for Chemical Processes*. Weinheim: Wiley, VCM.
28. Perry, R.H. (1998). Chilton. C.H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition. New York: McGraw-Hill International Editions.



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18003

**Применение метода Монте-Карло в решении задач
экологической химии**

С. О. Травин¹✉, А. В. Роцин¹, Г. Г. Дука²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: TravinSO@yandex.ru

²Институт Химии Молдавской академии наук, г. Кишинев, Республика Молдова

Поступила в редакцию: 13.11.2020 г., после доработки: 07.12.2020 г., принята в печать: 08.12.2020

Аннотация – В статье рассматриваются возможности имитационного моделирования с применением метода Монте-Карло для задач прогнозирования последствий залповых выбросов загрязняющих веществ, их распространения и деградации в окружающей среде. Проведен обзор исторического развития данного класса методов моделирования. Рассмотрены предельные случаи режимов диффузии, дрейфа и химической деградации загрязняющего вещества, а также всевозможные их комбинации. Результаты модельных расчетов по Монте-Карло сопоставлены с полученными для идентичных условий результатами численного интегрирования дифференциального уравнения распространения загрязнителя. Показана полная адекватность имитационной модели и продемонстрированы ее преимущества, связанные с устойчивостью решения и меньшими затратами машинного времени. Показаны основные приемы для имплементации модели в среде VBA-Excel. Демонстрированы возможности разработанного программного инструментария для применения метода Монте-Карло к решению задач пространственно-временной динамики пятна загрязнения в естественных условиях. Проанализированы и сформулированы эффективные приемы получения кинетических кривых по концентрации загрязнителя для выбранного квадрата на местности и построения профилей загрязнения для указанного момента времени. Проведена оценка необходимых параметров модели для получения качественных кинетических кривых и выданы рекомендации по их оптимизации.

Ключевые слова: метод Монте-Карло, массоперенос, залповые выбросы, моделирование окружающей среды, пространственно-временная динамика, вычислительная эффективность.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18003

Application of Monte Carlo method in environmental chemistry

Sergey O. Travin¹✉, Alexander V. Roshchin¹, and Gheorghe G. Duca²

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: TravinSO@yandex.ru

²Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

Received: November 13, 2020, Revised: December 7, 2020, Accepted: December 8, 2020

Abstract – The article discusses the possibilities of simulations using the Monte Carlo method for predicting the effects of salvo emissions of pollutants, their spread and degradation in the environment. The historical evolution of this class of modeling methods has been reviewed. Limit cases of diffusion, drift and chemical degradation of the pollutant, as well as all their combinations, are considered. The results of the Monte Carlo model calculations are compared with the results of numerical integration of the differential equation for pollutant spreading under identical conditions. The full adequacy of the simulation model is shown and its advantages associated with the stability of the solution and less machine time are demonstrated. The basic knacks for implementing the model in the VBA-Excel environment are described. The possibilities of the developed software tools for applying the Monte Carlo method to solve problems of spatiotemporal dynamics of pollution spot in natural conditions have been demonstrated. Effective methods for obtaining kinetic curves of pollutant concentration for selected square on terrain and constructing contamination profiles for specified time point have been analyzed and formulated. The required parameters of the model have been evaluated to obtain qualitative kinetic curves and recommendations for their optimization are given.

Keywords: Monte Carlo method, mass transfer, instantaneous release, environmental modeling, spatiotemporal dynamics, computational efficiency.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи прогнозирования последствий залповых выбросов загрязняющих веществ (ЗВ), их распространения и деградации в окружающей среде имеют первостепенную важность для экологической химии. В предыдущей работе [1] мы показали, что решение уравнения диффузии (1) с одновременным потоковым массопереносом и химической трансформацией вызывает достаточно серьезные вычислительные сложности и практически исключает применение явных схем, что еще больше увеличивает вычислительную емкость процедуры.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c - \nabla(\vec{v}c) + w(\vec{x}, t) \quad (1)$$

Вычислительная емкость неявной схемы $O(n^3)$, где n – размерность сетки интегрирования по пространственным координатам (для сравнения – вычислительная емкость явной схемы $O(n^1)$), что для большинства реальных задач означает проигрыш примерно в тысячу раз при переходе от явной схемы к неявной).

Хорошо зарекомендовал себя алгоритм Крэнка-Николсона, в котором устойчивость схемы счета достигается практически без увеличения вычислительной емкости. Изящество схемы в том, что матрица для вычисления правых частей получается трехдиагональной. В этом случае для решения системы линейных уравнений нет необходимости ее инвертировать, задача решается методом «прогонки», который имеет вычислительную емкость $O(n^1)$.

Однако этот метод практически исключает возможность численного решения системы дифференциальных уравнений в тех случаях, когда необходимо проследить судьбу вещества, которое может распространяться по

нескольким фазово различным средам, например, по поверхности и внутри почвы, по воздуху и растворяться и переноситься с потоками поверхностных вод. А ведь именно такие задачи представляют наибольший интерес с точки зрения экологической химии и охраны окружающей среды.

Считается [2], и, по-видимому, это правильно, что все параметры, вводимые пользователем в модель, не могут быть точно определенными константами и обладают как неопределенностью, так и изменчивостью. Физические свойства соединений, такие как температура плавления или логарифм константы диссоциации, обычно имеют сравнительно небольшую ошибку в их оцененном или измеренном значении. Для ввода в модель достаточно одноточечной оценки значения таких переменных.

Иной случай, когда временные, пространственные или разнообразные локальные факторы могут привести к широкой вариабельности и целому диапазону значений для других входных параметров, используемых в модели. Это не вызвано погрешностью измерения, а лишь отражает изменчивость этих свойств при различных условиях окружающей среды.

Например, скорость разложения химического вещества может быть на порядок различной в зависимости от присутствия биологических клеточных инокулятов или метеорологических условий. Период полураспада пестицидов в почве может составлять от нескольких дней до нескольких месяцев или даже десятков лет в зависимости от свойств почвы и характеристик микробного сообщества [3].

Лишь недавно был предложен двухуровневый подход к оценке экологической стойкости химических веществ, которые использовали вероятностные мультимедийные модели судьбы [3, 4]. Подход второго уровня предполагал использование функций распределения в качестве входных данных для периодов полураспада для учета изменчивости и сообщения об общей стойкости в качестве распределения значений, а не оценки из одной точки. Оказалось, что такие модели удобно считать с использованием метода Монте-Карло.

Широкому распространению методов Монте-Карло способствовало бурное развитие компьютерных технологий. Алгоритмы Монте-Карло (как правило, обладающие небольшой связностью) сравнительно легко программируются и позволяют рассчитывать многие задачи, недоступные для классических численных методов. Так как совершенствование ЭВМ продолжается и вычислительные мощности прогрессируют по закону Мура, были все основания ожидать повсеместного применения методов Монте-Карло и дальнейшего расширения области использования таких моделей.

Но чуда не случилось. Попытки расширения области приложения моделей Монте-Карло пришли к насыщению, и их поток постепенно сошел на нет. По-видимому, одной из серьезных причин стала избыточная приверженность разработчиков моделей к чисто математической, теоретико-вероятностной трактовке моделей и достаточно бесплодным попыткам примирить предсказания Монте-Карло с интервальным подходом.

Применительно к прогнозированию поведения загрязняющих веществ в натуральных условиях для определения вероятности превышения критических значений концентраций часто используется исследование стохастических моделей по методу Монте-Карло.

Математически это требует оценки ожидания некоторой функции решения стохастической модели. Это можно переформулировать как колмогоровскую проблему финальной вероятности состояний.

Уравнения Колмогорова для переходной функции марковского случайного процесса дают возможность найти вероятности состояний системы в любой момент времени, если задать начальные условия и правила перехода от одного состояния к другому.

Исчерпывающей количественной характеристикой марковского процесса является совокупность вероятностей состояний, т.е. вероятностей $pi(t)$ того, что в момент t процесс будет находиться в состоянии s_i ($i = 1 \dots n$).

Если процесс, протекающий в системе, длится достаточно долго, то имеет смысл говорить о предельном поведении вероятностей $P_i(t)$ при $t \rightarrow \infty$. В некоторых случаях существуют финальные (предельные) вероятности состояний:

$$P_i = \lim_{t \rightarrow \infty} P_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

не зависящие от того, в каком состоянии система находилась в начальный момент. Говорят, что в системе устанавливается предельный стационарный режим, при котором она переходит из состояния в состояние, но вероятности состояний P_i уже не меняются во времени. Система, для которой существуют финальные состояния, называется эргодической, а соответствующий случайный процесс – эргодическим.

Не вызывает сомнений то, что «отрицательным аттрактором», фактически отталкивающим многих исследователей от применения монте-карловского подхода к природным экологическим явлениям, послужила ставшая знаменитой формулировка Ильи Пригожина [5]: «Динамические системы не интегрируемы и не эргодичны».

Известный специалист в этой области И.М. Соболев [6–8] отмечает, что среди методов Монте-Карло можно выделить методы, в которых полностью воспроизводится модель рассчитываемого процесса. Такие методы иногда называют «физическими», хотя представляется более удачным другое название этих методов – имитационные. Зачастую, при имитации вычисляется вся избыточная информация о течении процесса; однако в реальных задачах она не нужна. Искусство построения эффективной модели сводится как раз к отказу от информации о ненужных величинах.

Таким образом, эволюцию системы можно вычислить численно либо путем решения детерминированного дифференциального уравнения в частных производных (уравнения Колмогорова в обратном направлении), либо путем моделирования большого числа траекторий стохастического дифференциального уравнения. В публикации [9] обсуждается композитный способ дисперсионного моделирования с уменьшенной вариативностью Монте-

Карло. Композитный метод более эффективен, чем стандартный метод Monte Carlo или классический числовой метод.

Многие проблемы экологического моделирования связаны с решением стохастического дифференциального уравнения. Типичной задачей является описание эволюции загрязняющих веществ вследствие судовых аварий в прибрежных водах. Интерпретируя хорошо известное уравнение диффузии с массопереносом (адвективной диффузии) как уравнение Фоккера-Планка, можно вывести стохастическое дифференциальное уравнение для положения одной частицы загрязнителя в точке x в момент времени t [10]. Динамика X моделируется случайными блужданиями, которые, в общем, могут быть заданы стохастическим дифференциальным уравнением

$$dX_t = \alpha(t, X_t)dt + \sigma(t, X_t)dW_t \quad (2)$$

с начальным значением координат для каждой частицы. Путем аппроксимации вышеприведенного уравнения численно и путем моделирования положения многих частиц, используя генератор случайных чисел, может быть описан процесс диффузионного расплывания. Этот вариант подхода моделирования Монте-Карло дает полную картину проблемы распространения загрязнения и требует очень больших затрат времени на вычисления.

Однако на практике часто интересует только вероятность того, что загрязнитель достигает относительно небольшого числа критических регионов. Если f – индикаторная функция некоторой критической области, вероятность того, что загрязнитель достигнет этого региона в будущем времени T , обеспечивается оценкой математического ожидания

$$Ef(X_T^{\tau, x})$$

Напомним, что математическое ожидание некоей случайной величины ξ в процессе из N независимых реализаций рассчитывается по формуле:

$$\bar{\xi}_N = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N \xi_i \quad (3)$$

При этом ожидаемая ошибка в определении математического ожидания будет:

$$Err_N = 0,6745 \sqrt{\frac{D\xi}{N}} \quad (4)$$

где $D\xi = M(\xi^2) - (M(\xi))^2$ – дисперсия случайной величины ξ .

Из формулы (4) видно, что вероятная ошибка оценки (3) пропорциональна $1/\sqrt{N}$. Скорость убывания этой ошибки с ростом N невелика. Поэтому очень важно научиться выбирать для расчета интегралов такие вычислительные схемы или, другими словами, такие случайные величины для которых дисперсия $D\xi$ по возможности мала.

В качестве общего «лекарства» для понижения дисперсии рекомендуется частичное аналитическое интегрирование, хотя в некоторых случаях такую же роль может сыграть частичное численное интегрирование. Если часть задачи можно решить аналитически, то, используя это частичное решение, обычно удается построить метод Монте-Карло для решения всей задачи с дисперсией, меньшей, чем исходная. Правда, в общем случае, построенные таким путем методы могут оказаться более трудоемкими и, в конечном счете, невыгодными.

Из дальнейшего будет видно, что наш случай, т.е. решение задачи диффузии с массопереносом и возможной химической трансформацией, именно таким и является. Получаемые профили концентраций для заданного момента времени, равно как и кинетические кривые, т.е. зависимости от времени для заданных координат, могут иметь столь причудливую форму, что не оставляют ни малейшей надежды на возможность ее описания в аналитическом виде.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

В качестве среды для разработки и применения программного обеспечения по применению метода Монте-Карло мы остановили свой выбор на VBA – Excel, ввиду того что эта среда обладает изрядной гибкостью в онлайн настройке параметров модели и снабжена развитыми средствами графического отображения результатов.

Мы ограничились рассмотрением двумерных ландшафтов, поскольку введение третьей размерности сильно ухудшает возможности наглядного отображения событий, эффектов и явлений. В принципе, введение дополнительной пространственной координаты не представляет собой никаких новых сложностей, поскольку идеология модели достаточно проста. Хотя очевидно, что увеличение числа элементарных ячеек для расчета несколько увеличивает вычислительную емкость модели, однако не пропорционально их числу.

В защиту двумерной модели можно также добавить следующее. Мы не ставили себе задачи в этой работе охватить случаи «толстой атмосферы» с перемешиванием, равно как и глубинные эффекты, присущие обширным водоемам. Мы ограничились моделированием распространения залпового выброса загрязняющего вещества в пространстве двух измерений, которое можно характеризовать географической широтой и долготой и которое не требует рассмотрения дополнительного вертикального высотного/глубинного фактора. Действительно, если взять, к примеру, разлив нефтепродукта, то глубина его проникновения в почву редко превышает 20 см, тогда как горизонтальная протяженность может характеризоваться десятками километров. В случае аналогичного инцидента на поверхности водоема соотношение горизонтального и вертикального размеров пятна загрязнения еще более впечатляющее. При этом реальные перепады высот ландшафта, приводящие к перетокам, вызванным гравитационными силами, совсем необязательно моделировать введением третьей координаты. Достаточно задать поле векторов скоростей в плоской модели.

Поведение газообразных выбросов в атмосфере и их вертикальное перемешивание зависит от относительной плотности (температуры) их вещества – тяжелее или легче газ окружающего воздуха. При относительно легком газе ($\rho < \rho_{\text{воздуха}}$) выброс под действием силы тяжести устремляется вверх; при $\rho > \rho_{\text{воздуха}}$ – опускается к поверхности земли [11]. Так ведут себя тяжелые углеводородные газообразные топлива и многие токсичные газы (соединения хлора, фтора и других веществ).

Мы отдаем себе отчет, что в рамках любой математической модели высота вторичного атмосферного источника (фактически высота выброса в месте потери им динамической индивидуальности) является одним из основных параметров, влияющих на результаты расчета. Однако значительный класс задач позволяет отказаться от учета этого фактора.

Так или иначе, даже в руководящем документе [12] рекомендуется использовать в качестве локальной модели гауссову модель, которая позволяет рассчитывать распространение ЗВ на расстояниях не более 10 км от источника и делать ориентировочную экспресс-оценку переноса ЗВ на расстояния не более 30 км с высотой выброса менее 150 м. Химические превращения или радиоактивный распад ЗВ учитывается в виде реакций первого порядка без рассмотрения новых химических образований и дочерних радионуклидов.

Мы придерживались именно этой части рекомендаций. Более подробное обсуждение процессов вертикального переноса и их влияния на распространение пятна загрязнения явно выходит за рамки настоящей работы.

ВЫБОР ПЕРЕМЕННЫХ И ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

В качестве объекта для имитационного моделирования выбирался ансамбль из N_dots частиц загрязнителя. Как правило, но не обязательно, мы использовали число частиц кратное степеням 2 и обычно находящееся в диапазоне от 1024 до 8192. Меньшее число частиц дает сильно зашумленную картину стохастических блужданий, тогда как большее неоправданно увеличивает потребляемое машинное время. Мы убедились в справедливости «микроэргодической гипотезы»: многократный прогон однотипной модели с одинаковыми параметрами дает результаты идентичные однократному прогону модели с числом частиц, равному общему, использованному в ходе накопления данных модели. Иными словами, восемь имитаций с ансамблем в 1024 частицы и по затратам машинного времени, и по качеству получаемого результата эквивалентны однократному использованию 8192 частиц. Надо, однако, отметить, что использование меньших ансамблей более привлекательно, поскольку практически сразу позволяет увидеть итоговую картину в общих чертах и далее вести накопительный вычислительный эксперимент до тех пор, пока пользователя не удовлетворит воспроизводимость и малая зашумленность получаемого результата.

Для каждой из частиц на каждом шаге имитации оценивались вероятности следующих событий: случайное блуждание по x , случайное блуждание по y , дрейф в поле скоростей и возможность химической

трансформации. Соответственно величина броуновского шага (по x и по y) задается коэффициентом диффузии D , дрейф значениями скоростей v_x и v_y .

После задания численности ансамбля, прежде всего, необходимо обозначить пространственно-временные границы модели, точнее определить разбиение по сетке и шаг по времени. «Театр военных действий» мы разбили на квадраты от $-R_x$ до $R_x - 1$ (включая 0, всего $2R_x$ целочисленных шагов) и от $-R_y$ до $R_y - 1$. Как показали численные эксперименты с моделью, разбиение сетки на 400 квадратов (20 по горизонтали и 20 по вертикали) $R_x = R_y = 10$, в большинстве случаев дает достаточное пространственное разрешение для получения адекватной кинетической картины.

Затем необходимо определить величину шага по времени. Опыт моделирования показывает, что сетка шагов по времени должна быть существенно меньшей, чем разбиение по пространству, что находится в полном соответствии с известным соотношением для случайных блужданий: $x \sim \sqrt{Dt}$. Так, при близком к единице значении параметра D для пространственной сетки $R_x = R_y = 10$ оказывается уместным число шагов по времени $N_{step} \sim 100 \div 400$.

Следует обратить внимание, что хотя параметр D и отвечает за величину шага случайных блужданий, т.е. имеет смысл коэффициента диффузии, он НЕ совпадает численно с физически определяемыми значениями, а лишь пропорционален диффузионной подвижности веществ. Действительно, слишком малые значения D (например, коэффициент диффузии водных растворов в чистой воде обычно имеет масштаб 10^{-9} м²/сек) потребовали бы астрономического числа расчетных шагов, чтобы получить ощутимые перемещения. Напротив, при значениях $D \geq 1$ каждый шаг по времени приводил бы к перемещению частицы на целую клетку или даже несколько клеток, что для модели пагубно. Поэтому при моделировании уместно использовать значения D из диапазона $[0,01; 0,5]$, при этом имея в виду, что привязка значений к определенному, удобному для вычислений диапазону, не является насильственным исправлением природных свойств материалов, а определяется исключительно масштабированием шага по времени. Вместо использования стандартных для СИ метров квадратных в секунду, в модели используются безразмерные единицы длины (действительное число в диапазоне $[-R_x; R_x - 1]$) и времени (целое число шагов в диапазоне $[0; N_{step}]$). И для привязки к любой конкретной системе необходимо масштабирование, при котором выбирается подходящий шаг по времени, «загоняющий» значение D в приемлемый диапазон.

Моделирование начинается с генерации пространственного распределения частиц после залпового выброса. В большинстве случаев мы следовали рекомендациям руководящего документа [12] и брали нормальное гауссово распределение частиц по обеим координатам x и y . Практически это было реализовано следующим образом. Штатный встроенный в Excel генератор случайных чисел вызывается функцией СЛЧИС() (в английской транскрипции RAND()) или в некоторых релизах RND()). Для того чтобы избежать

совершенно идентичных последовательностей псевдослучайных чисел, перед каждым циклическим обращением к генератору мы запускали однократное выполнение функции Randomize. Randomize может использовать параметр Number для инициализации генератора случайных чисел функции RAND, присвоив ему новое начальное значение. Мы применяли другую возможность случайной начальной инициации: если параметр Number оставить пустым, в качестве нового начального значения будет использоваться значение, возвращенное системным таймером.

Получаемые таким образом псевдослучайные числа находятся в открытом с двух сторон интервале (0;1) и распределены по интервалу равномерно. Для того, чтобы распределения координат имели нормальную гауссову форму следует использовать встроенную функцию Excel Norm_Inv() (или в русской транскрипции НОРМОБР()), а именно:

$$\xi = \text{WorksheetFunction.Norm_Inv}(\text{Rnd}(), xx_0, \text{sigma}_x),$$

где $xx_0 \in [-R_x; R_x - 1]$ задает центр распределения,

а sigma_x – среднеквадратичное отклонение, дающие распределение с плотностью вероятности:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (5)$$

Аналогичным образом поступаем и с распределением по координате y.

Полученное начальное распределение выброса представлено на рисунке 1.

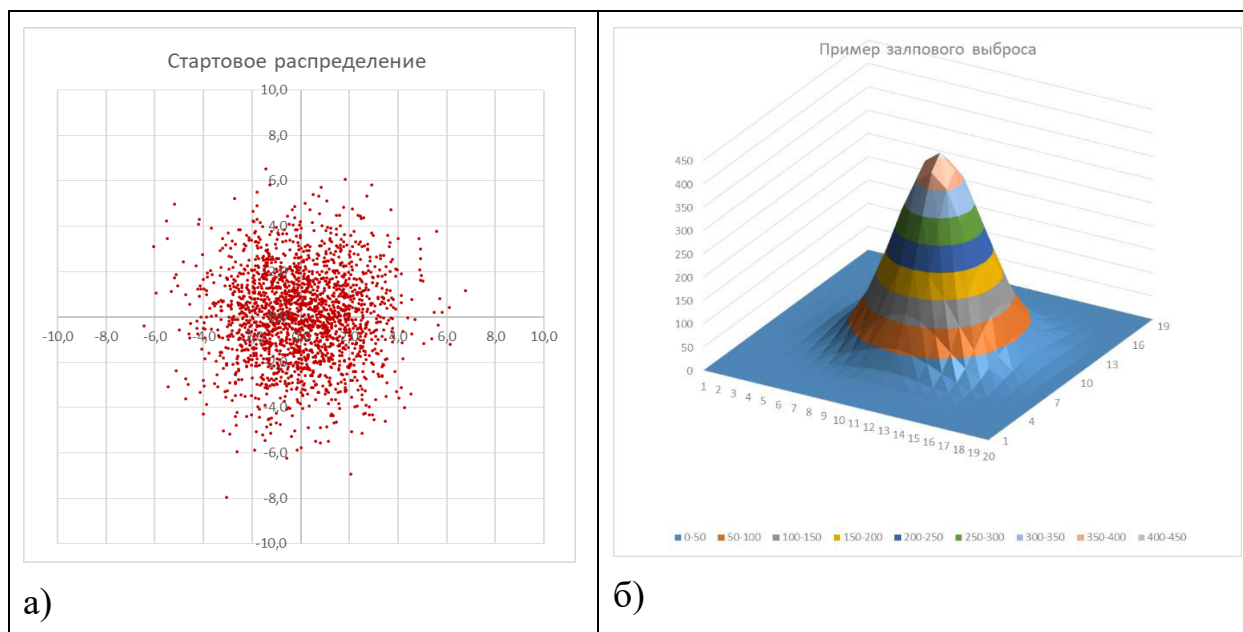


Рис. 1. Пример залпового выброса с нормальным распределением по координатам.

Fig. 1. Example of instantaneous release of contaminant with normal distribution along coordinates.

На вкладке а) показано двумерное представление; справа, на вкладке б) трехмерная диаграмма. Параметры модели представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные, использованные для генерации ансамбля на рис. 1

Table 1. Data used to generate the ensemble in Fig. 1

Rx	Ry	N_dots	N_step	sigma_x	sigma_y	xx_0	yy_0	D_	V_x	V_y	k_
10	10	16 384	150	2,00	2,00	0,00	0,00	~	~	~	~

Для моделирования дальнейшей эволюции системы, т.е. прогноза судьбы миграции и трансформации пятна загрязнения применялись следующие процедуры.

В момент времени $t=0$ положение каждой i -й частицы ансамбля ($i=1, 2, \dots, N_dots$) задавалось парой координат (x_i, y_i) .

На каждом шаге j по времени ($j=1, 2, \dots, N_step$) вычислялись ожидаемые перемещения каждой частицы. Так, в результате диффузии точка не могла оставаться на месте и смещалась по x либо вправо с вероятностью $1/2$, либо с такой же вероятностью влево на величину D . Тем самым при больших D частица совершала крупные шаги и диффундировала быстро, а при малых D медленно; в пределе при $D=0$ диффузионных перемещений не было вовсе. Решение о том, в какую сторону будет перемещена частица принималось на основании значения случайной величины $\xi = RND()$. При $\xi \geq 0,5$ считалось, что смещение происходит в положительном направлении, тогда как при $\xi < 0,5$ осуществлялся шаг влево.

Немедленно вслед за определением диффузионного смещения по абсциссе, точно такая же стохастическая процедура применялась для вычисления смещения по ординате. Важно отметить, что не было никакой необходимости приводить распределение величин шагов по абсциссе и ординате к нормальному гауссовому. Достаточно было использовать равномерное распределение $RND()$ и тот факт, что смещения в каждом направлении равновероятны. Недостатком такого подхода (очевидным) является то, что единственно возможными и даже обязательными к исполнению были смещения на один и тот же шаг по направлению под 45° к одной из декартовых осей координат (всего 4 выбираемых случайно направления). Зато несомненным достоинством оказался отказ от времязатратной процедуры приведения шага к гауссовому распределению, причем в сотнях тысяч повторов – на каждом шаге по времени для каждой из частиц.

Опыт использования модели показал, что лишь в редких случаях, когда параметр D превышает значение $\sim 0,5$ из-за выбранного упрощенного алгоритма диффузионная картина приобретает регулярный (т.е. заведомо неправильный) характер. Причем этих режимов легко избежать путем уменьшения D и пропорционального этому уменьшению увеличения числа шагов по времени. Более того, специально проведенные численные эксперименты показали, что равновероятные случайные блуждания неизбежно приводят к нормальному распределению даже в случае изначально не гауссового распределения.

После вычисления диффузионного смещения к нему добавляется (аддитивно) дрейф по x и по y . Эта процедура не требует вероятностной

оценки, просто на каждом шаге текущие координаты инкрементируются на v_x и v_y .

Наконец, проводится оценка вероятности химической деградации. После вычисления случайной величины $\xi = RND()$ идет ее сравнение с пороговым значением. Если $\xi > 1 - k_-$ (где k_- – псевдо мономолекулярная константа скорости химической реакции) координатам по x и по y независимо от их текущего значения присваивается значение Out, выводящее частицу за пределы поле наблюдения. В дальнейших операциях такая частица более участвовать не будет.

ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ - ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Разработанные программные средства позволяют отслеживать пространственно-временную эволюцию сгенерированного ансамбля частиц.

Для начала сопоставим результаты имитационного моделирования по Монте-Карло с аналогичными расчетами, сделанными в [1] по Крэнку-Николсону. Сначала проведем сопоставление элементарных, интуитивно осознаваемых однофакторных предельных случаев: чистый дрейф в отсутствие диффузии и химической трансформации; химическая деградация без диффузии и дрейфа; диффузионное расползание в отсутствие воздействия других факторов.

На рисунке 2 представлен чистый дрейф.

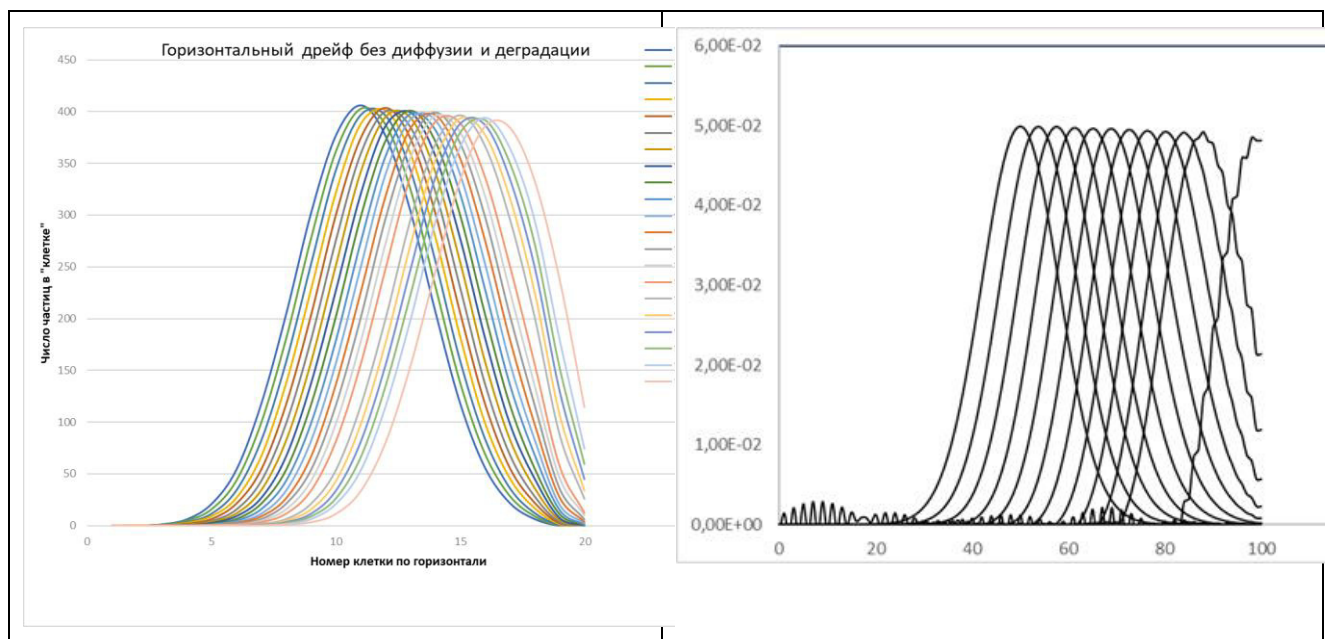


Рис. 2. Численное интегрирование миграции пятна загрязнения для случая отсутствия диффузии и химической деградации загрязнителя. Чистый дрейф при неизменной амплитуде и ширине пика. Слева – метод Монте-Карло, справа – диаграммы из [1]. Параметры моделирования по Монте-Карло представлены в нижележащей таблице 2.

Fig. 2. Numerical integration of pollution spot migration for the case of absence of diffusion and chemical degradation of pollutant. Pure drift with constant peak amplitude and width. Left – Monte Carlo method, right – diagrams from [1]. The Monte Carlo simulation parameters are given in Table 2 below.

Таблица 2. Данные, использованные для расчета динамики на рис. 2

Table 2. Data used to calculate the dynamics in Fig. 2

Rx	Ry	N_dots	N_step	sigma_x	sigma_y	xx_0	yy_0	D_	V_x	V_y	k_
10	10	16 384	150	2,00	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00

Обращает на себя внимание то, что даже при применении неявной схемы численного интегрирования (устойчивой!) на больших временах эволюции появляются биения. Эволюция, полученная методом Монте-Карло от этого дефекта свободна.

На рисунке 3 представлена химическая деградация без диффузии и дрейфа.

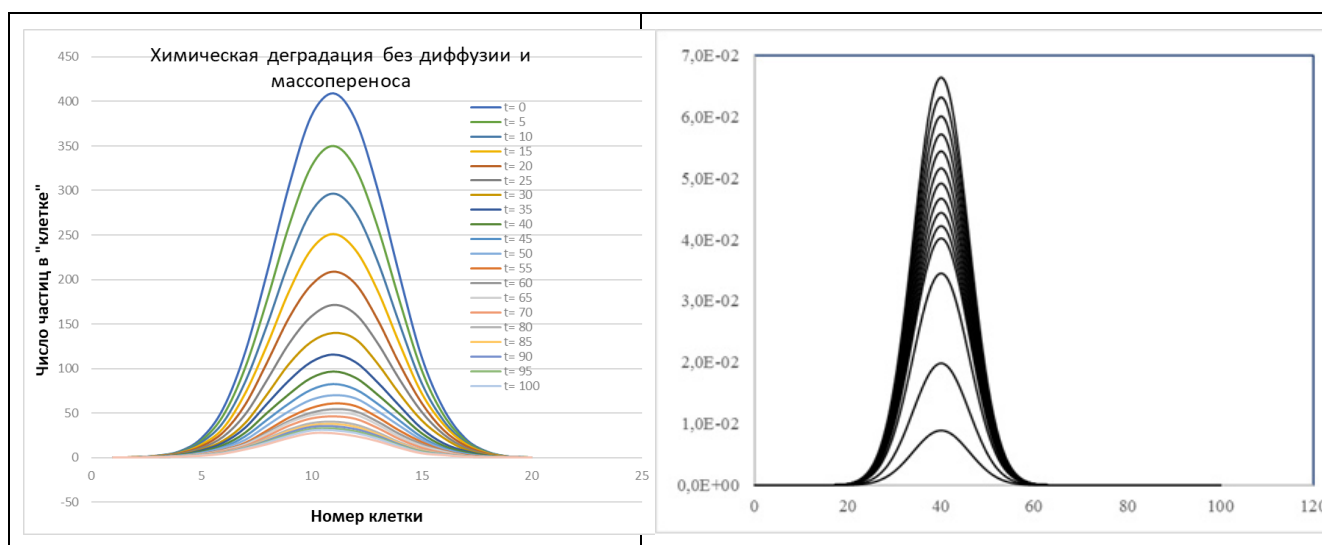

Рис. 3. Численное интегрирование деградации пятна загрязнения.

Fig. 3. Numerical integration of pollution spot degradation.

Методы и параметры – те же, что на рисунке 2, но отсутствуют диффузия и дрейф, а работает только химическая реакция первого порядка. Форма пространственного распределения загрязнителя изначально принята гауссовой. Слева – метод Монте-Карло, справа диаграммы из [1]. Параметры моделирования по Монте-Карло представлены в нижележащей таблице 3.

Таблица 3. Данные, использованные для расчета динамики на рис. 3

Table 3. Data used to calculate the dynamics in Fig. 3

Rx	Ry	N_dots	N_step	sigma_x	sigma_y	xx_0	yy_0	D_	V_x	V_y	k_
10	10	16 384	150	2,00	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03

На рис. 4 представлено диффузионное расползание в отсутствие воздействия других факторов. В этом случае специально (искусственно!) изначальное распределение загрязнителя задано не гауссовым, а прямоугольным.

Обращает на себя внимание то, что изначально прямоугольный профиль в ходе диффузии неизбежно приобретает форму гауссианы.

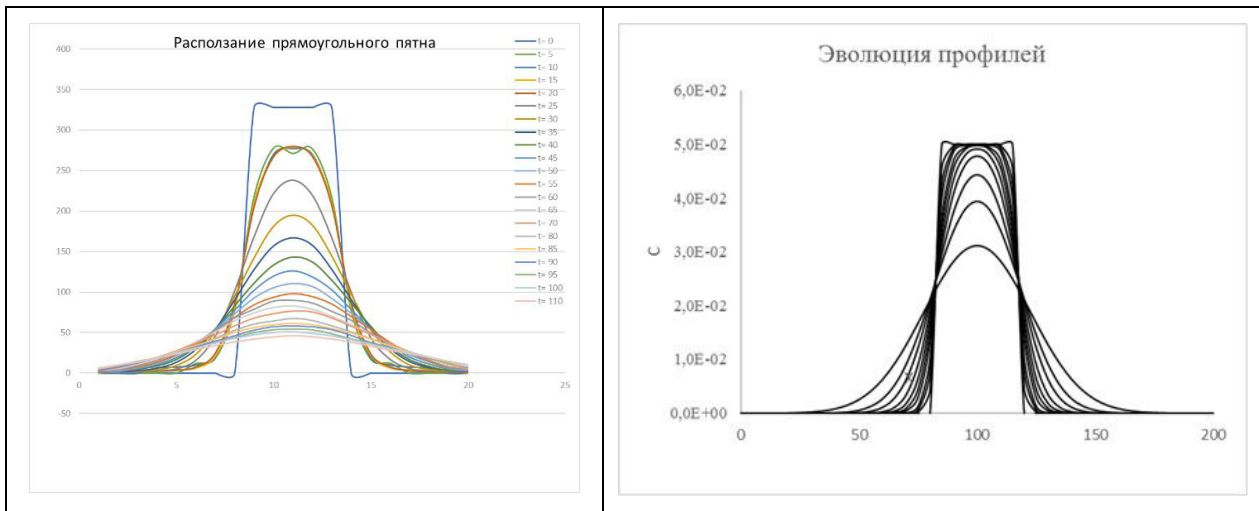


Рис. 4. Численное интегрирование диффузионного расплывания пятна загрязнения: слева – методом Монте-Карло, справа – методом тридиагонального прогона по схеме Крэнка-Николсона. Дрейф и химические превращения отсутствуют – площадь под кривыми, соответствующая общему количеству загрязнителя, сохраняется постоянной.

Fig. 4. Numerical integration of diffusion spreading of pollution spot: left – by Monte Carlo method, right – by tridiagonal run method according to the Crank-Nicolson scheme. There is no drift or chemical transformation – the area under the curves corresponding to the total amount of pollutant remains constant.

На рисунке 5 представлена эволюция системы под действием всех трех факторов: диффузии, дрейфа и химической деградации.

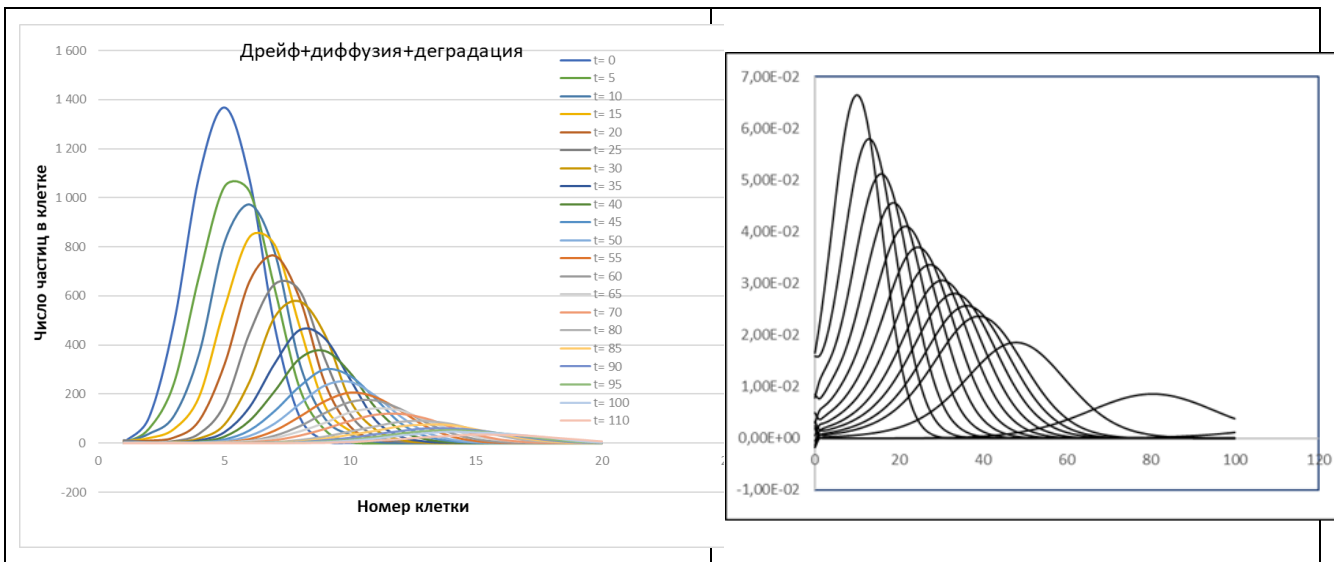


Рис. 5. Исчезновение пятна загрязнения при одновременном воздействии трех факторов – диффузии, дрейфа и химической деградации. Слева – решение, полученное по модели Монте-Карло, справа – рисунок из [1], полученный численным интегрированием по алгоритму Крэнка-Николсона. Параметры численного интегрирования те же, что и ранее. Значения параметров, входящих в модель Монте-Карло приведены в таблице 4.

Fig. 5. Disappearance of pollution spot under the simultaneous influence of three factors – diffusion, drift and chemical degradation. Left – solution obtained using Monte Carlo model, right – figure from [1], calculated by numerical integration using Crank-Nicolson algorithm. Numerical integration parameters are the same as before. The values of the parameters included in Monte Carlo model are given in Table 4.

Таблица 4. Данные, использованные для расчета динамики на рис. 5**Table 4.** Data used to calculate the dynamics in Fig. 5

Rx	Ry	N_dots	N_step	sigma_x	sigma_y	xx_0	yy_0	D_	V_x	V_y	k_
10	10	16 384	150	1,00	1,00	0,00	-6,00	0,25	0,00	0,10	0,02

Сопоставление данных рисунках 2–5 показывает полную адекватность и работоспособность модели, основанной на имитации судьбы частиц загрязнителя. Для придания рисункам «парадного вида», сопоставимого с безоговорочно незашумленными профилями, получаемыми методом Крэнка-Николсона, мы использовали увеличенную численность ансамбля $N_dots = 16384$; время счета при этом для двумерной пространственной сетки 20×20 клеток и числе шагов по времени $N_step = 150$ составляет менее 8 с на настольном компьютере.

На самом деле, качество пространственных профилей остается приемлемым и при снижении численности ансамбля ниже 1024 точек. Так на рисунке 6 видно, что и для $N_dots = 256$ качество пространственной развертки остается приемлемым.

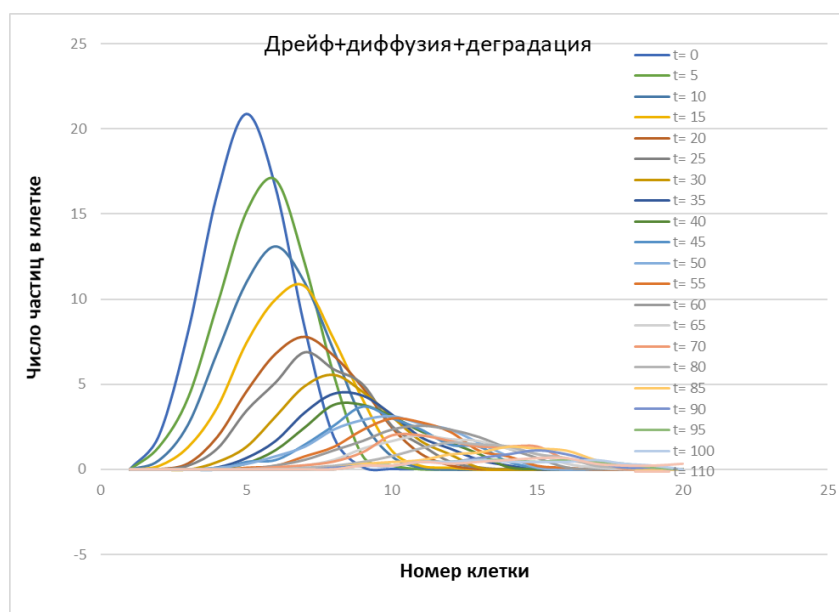


Рис. 6. Исчезновение пятна загрязнения при одновременном воздействии трех факторов (диффузии, дрейфа и химической деградации) – имитация для малого числа частиц $N_dots = 256$. Время счета при этом составляет 0,27 сек.

Fig. 6. Disappearance of pollution spot under simultaneous influence of three factors (diffusion, drift and chemical degradation) – simulation for small number of particles $N_dots = 256$. Counting time is 0.27 sec.

ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ – КИНЕТИКА

Простейший случай, который легко проверить – это эволюция системы под действием только химической деградации, без влияния факторов массопереноса. В этом случае есть все основания ожидать, что исчезновение вещества в любой выбранной клетке будет проходить по закону первого порядка:

$$N(t) = N_0 \exp(-k_- \cdot t) \quad (6)$$

На рисунке 7 представлены кинетическая кривая, полученная имитационным моделированием, и теоретическая кривая спада, рассчитанная по формуле (6) и подогнанная под имитацию методом наименьших квадратов (подгоночные параметры начальная амплитуда и константа скорости первого порядка).

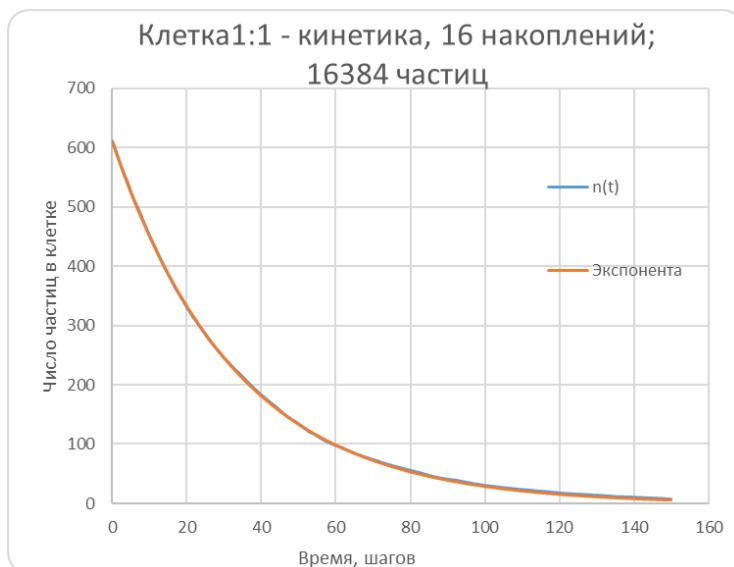


Рис. 7. Сопоставление кинетической кривой, полученной по методу Монте-Карло, с теоретической кинетической кривой. В модель заложена константа скорости деградации $k_- = 0,0300$.

Fig. 7. Comparison of kinetic curve obtained by Monte Carlo method with theoretical kinetic curve. The model contains the degradation rate constant $k_- = 0.0300$.

Фитинг по уравнению (6) дает значение $k_- = 0,0303$, отличающееся от ожидаемого менее, чем на 1%. Совпадение кривых практически идеальное. Время счета на настольном компьютере составило 10,5 с.

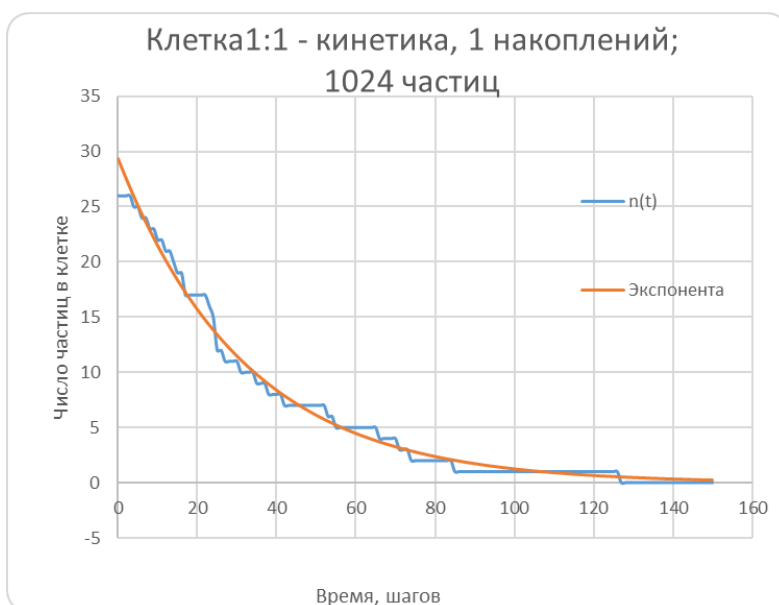


Рис. 8. Та же кривая, как на рисунке 7, но без накопления. Время счета 0,07 с.

Fig. 8. The same curve as in Fig. 7 but without accumulation. Counting time 0.07 s.

Такая тщательность подгонки для большинства практических задач явно избыточна. На следующем рисунке 8 представлена та же эволюция, но для более малочисленного ансамбля и без накопления сигнала.

Фитинг по уравнению (6) дает значение $k_- = 0,0313$, отличающееся от ожидаемого примерно на 4%, что превосходит точность практически любого натурального эксперимента.

В случае диффузионного расползания пятна «хорошего» уравнения кинетической кривой не существует. Тем не менее, неплохую аппроксимацию дает уравнение кривой второго порядка:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 k_- \cdot t} \quad (7)$$

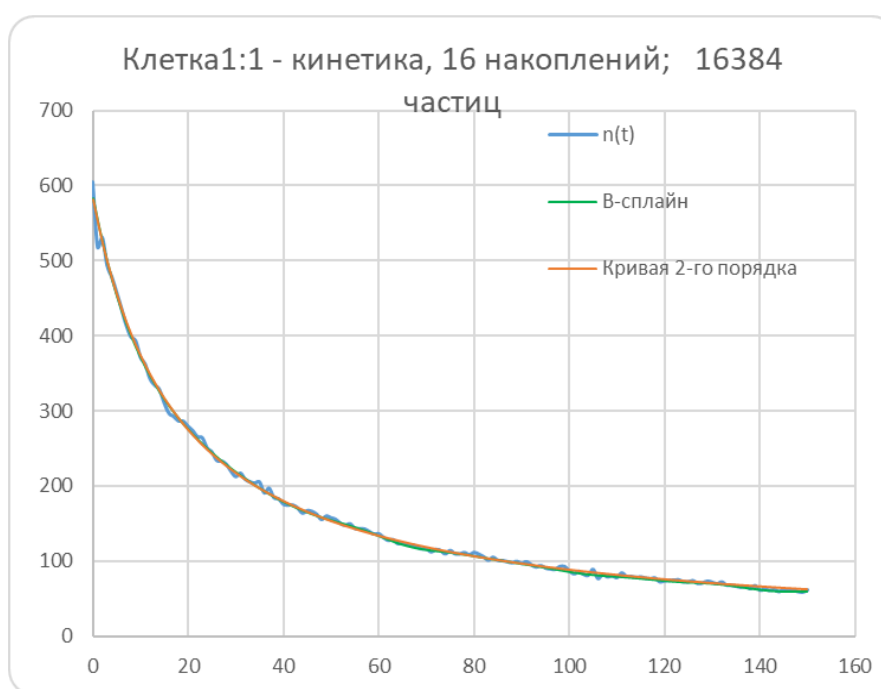


Рис. 9. Аппроксимация динамики диффузионного расползания пятна с помощью кинетической кривой второго порядка.

Fig. 9. Approximation of dynamics of diffusion spreading of spot using kinetic curve of the second order.

Хотя физического смысла в этом никакого, это скорее забавное совпадение, но качества подгона весьма высокое. Заметим, что сдвиг «против ветра» по координатной сетке для точки наблюдения относительно начального выброса пятна загрязнения может дать кинетическую кривую, весьма близкую к прямолинейному спаду, т.е. формально соответствующую реакции нулевого порядка. Надо, правда, отметить, что для периферических клеток динамика принципиально другая. Она едва ли может быть аппроксимирована степенной кривой спада. На рисунке 10 представлена пара таких кривых для различных клеток.

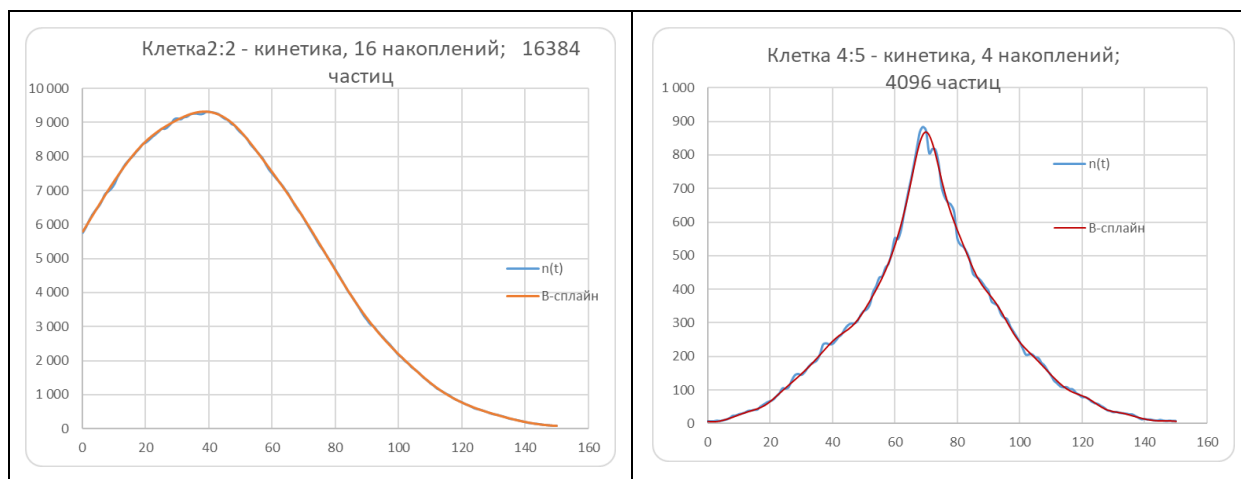


Рис. 10. Кинетические кривые для различных точек ландшафта могут принимать самые разнообразные, порой причудливые формы.

Fig. 10. Kinetic curves for different points of the landscape can have a variety of bizarre forms.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В сравнительно недавней работе [13] изложен новый подход к применению метода Монте-Карло к исследованию пространственно-временной динамики химических выбросов в окружающую среду.

Авторы работы [13] отмечают три фундаментальных исследовательских вопроса, которые побудили их разработать этот целостный подход к оценке пространственно-временной динамики управляющих параметров в распределенных моделях окружающей среды:

1. Каковы чувствительные параметры модели в пространстве и времени в области модели?
2. Как взаимодействие параметров влияет на поведение модели?
3. Как результаты зависят от выбора диапазонов параметров?

В модели оценивались данные за период с 22 августа по 04 октября 2012 года с часовым шагом по времени (всего 1032 точки). Были интерполированы данные (часовые осадки, температура воздуха и относительная влажность) с семи метеорологических станций вокруг исследуемого водосбора с разрешением сетки 1 км x 1 км над исследуемой областью с использованием комбинированного обратного взвешивания расстояния и линейной регрессионной сетки.

Авторы не указывают использованные вычислительные ресурсы, но, судя по всему, они огромны. И применение метода Монте-Карло в данном случае нам представляется всего лишь небольшим украшением к огромной вычислительной процедуре, использованной для моделирования.

Еще большие ресурсы были задействованы для модели CHIMERE. Согласно [14], тропосферные следы газовых и аэрозольных загрязнителей оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека, окружающую среду и климат. С этим трудно не согласиться. Для количественной оценки и смягчения таких последствий необходимо рассмотреть, понять и представить в численных моделях широкий спектр процессов, ведущих к образованию и переносу загрязнителей.

Химико-транспортная модель CHIMERE [15] была предложена еще в 2004 г. Она специально разработана для региональных исследований загрязнения атмосферы. Модель потребляет примерно 1 ч 30 мин времени вычислений на одном АМД узле 64-разрядной 16 процессорной вычислительной машины для моделирования 1 месяца для района Парижа с разрешением 15 км, размер домена составляет $45 \times 48 \times 8$ с временным шагом в среднем 360 с (7200 шагов по времени).

Заметим, что наша гораздо более скромная модель, по крайней мере, по параметрам сетки имеет сопоставимые или близкие показатели: мы используем пространственную сетку $20 \times 20 \times 1$ (сознательно отказавшись на этом этапе от вертикальной координаты) и она может быть легко расширена до показателей Химеры. Что касается кинетических вычислений, мы обычно используем от 150 до 250 шагов по времени и для получения качественных кинетических кривых запускаем иногда до 128 прогонов ($128 \times 250 = 3200$).

CHIMERE использует схему распределенной памяти и библиотеку передачи сообщений MPI (Message Passing Interface Standard). Модель поддерживается для открытого MPI (рекомендуется) и LAM/MPI (Local Area Multicomputer), но работает, с незначительными изменениями в скриптах, с альтернативными или другими вычислительными сетями, совместимыми для параллельных вычислений. Параллелизм модели является результатом декартова разделения главной географической области на несколько поддоменов, каждый из которых обрабатывается рабочим процессом.

В качестве разумной альтернативы для этих моделей, требующих огромных вычислительных ресурсов мы предложили простую и эффективную схему, легко реализуемую на любом персональном компьютере и дающую осмысленные результаты в считанные секунды.

При этом понятно, что для получения полноценной пространственно-временной модели еще необходимо масштабирование. И, конечно, желательна привязка «театра военных действий» с полем векторов скоростей переноса и коэффициентов диффузии к какой-либо геоинформационной системе. Пока же все модели получаются без привязки к конкретной местности на абстрактной сетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в относительно короткий срок разработаны мощные современные средства программной поддержки и математической обработки данных по динамике распространения и трансформации загрязняющих веществ в природных условиях – разработан программный инструмент для применения метода Монте-Карло к решению задач пространственно-временной динамики. Предложенная модель проста и эффективна, легко реализуется на любом персональном компьютере и дает осмысленные результаты в считанные секунды.

Список литературы:

1. Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Рощин А.В. (2020). Возможности и ограничения математических моделей прогнозирования экологической безопасности. *Химическая физика*, 39(2), 3 - 17. DOI: [10.31857/S0207401X20020144](https://doi.org/10.31857/S0207401X20020144)
2. Mackay D., Paterson S., Cheung B., Neely W.B. (1985). Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. *Chemosphere*, 14(3-4), 335 - 374. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90061-X)
3. Citra M.J. (2004). Incorporating Monte Carlo analysis into multimedia environmental fate models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1629 - 1633. <https://doi.org/10.1897/03-516>
4. Li X., Zhang X., Hadjisophocleous G. (2019). A Monte Carlo-based probabilistic barrier failure model for arbitrary fire environment. *Fire Technology*, 55, 1319 - 1347. <https://doi.org/10.1007/s10694-018-0780-5>
5. Пригожин И. (1985). От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. М.: Наука.
6. Соболев И.М. (1973). *Численные методы Монте-Карло*. М.: ФИЗМАТЛИТ.
7. Sobol' I.M. (1967). On the distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 7(4), 86 - 112. [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(67\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0041-5553(67)90144-9)
8. Sobol I.M. (1976). Uniformly distributed sequences with an additional uniform property. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 16(5), 236 - 242. [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(76\)90154-3](https://doi.org/10.1016/0041-5553(76)90154-3)
9. Schoenmakers J.G.M., Heemink A.W., Ponnambalam K., Kloeden P.E. (2002). Variance reduction for Monte Carlo simulation of stochastic environmental models. *Applied Mathematical Modelling*, 26(8), 785 - 795. [https://doi.org/10.1016/S0307-904X\(01\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0307-904X(01)00091-9)
10. Heemink A.W. (1990). Stochastic modelling of dispersion in shallow water. *Stochastic Hydrology and Hydraulics*, 4(2), 161 - 174. <https://doi.org/10.1007/BF01543289>
11. Романов В.И. (2006). *Прикладные аспекты аварийных выбросов в атмосферу. Справочное пособие*. М.: Физматкнига.
12. РД 52.18.717-2009. Методика расчета рассеяния загрязняющих веществ в атмосфере при аварийных выбросах. Руководящий документ. Дата введения 2009-12-01. Разработан Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ НПО «Тайфун»).
13. Chen Z., Hartmann A., & Goldscheider N. (2017). A new approach to evaluate spatiotemporal dynamics of controlling parameters in distributed environmental models. *Environmental Modelling & Software*, 87, 1 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.10.005>
14. Menut L., Bessagnet B., Khvorostyanov D., Beekmann M., Blond N., Colette A., Coll I., Curci G., Foret G., Hodzic A., Mailler S., Meleux F., Monge J.-L., Pison I., Siour G., Turquety S., Valari M., Vautard R., & Vivanco M.G. (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modeling. *Geosci. Model Dev.*, 6, 981 - 1028, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-981-2013>
15. Bessagnet B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Lioussé C., Rouil L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38(18), 2803 - 2817. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.034>

References:

1. Travin, S.O., Skurlatov, Yu.I., & Roshchin, A.V. (2020). Capabilities and limitations of mathematical models in ecological safety forecasting. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 14(1), 86 - 99. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010315>

2. Mackay, D., Paterson, S., Cheung, B., & Neely, W.B. (1985). Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. *Chemosphere*, 14(3-4), 335 - 374.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90061-X)
3. Citra, M.J. (2004). Incorporating Monte Carlo analysis into multimedia environmental fate models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1629 - 1633.
<https://doi.org/10.1897/03-516>
4. Li, X., Zhang, X., & Hadjisophocleous, G. (2019). A Monte Carlo-based probabilistic barrier failure model for arbitrary fire environment. *Fire Technology*, 55, 1319 - 1347.
<https://doi.org/10.1007/s10694-018-0780-5>
5. Prigozhin, I. (1985). *From Existing to Emerging: Time and Complexity in the Physical Sciences*. M.: Nauka (in Russ.).
6. Sobol', I.M. (1973). *Numerical Monte Carlo Methods*. M.: Fozmatlit (in Russ.).
7. Sobol' I.M. (1967). On the distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 7(4), 86 - 112.
[https://doi.org/10.1016/0041-5553\(67\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0041-5553(67)90144-9)
8. Sobol, I.M. (1976). Uniformly distributed sequences with an additional uniform property. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 16(5), 236 - 242.
[https://doi.org/10.1016/0041-5553\(76\)90154-3](https://doi.org/10.1016/0041-5553(76)90154-3)
9. Schoenmakers, J.G.M., Heemink, A.W., Ponnambalam, K., & Kloeden, P.E. (2002). Variance reduction for Monte Carlo simulation of stochastic environmental models. *Applied Mathematical Modelling*, 26(8), 785 - 795. [https://doi.org/10.1016/S0307-904X\(01\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0307-904X(01)00091-9)
10. Heemink, A.W. (1990). Stochastic modelling of dispersion in shallow water. *Stochastic Hydrology and Hydraulics*, 4(2), 161 - 174. <https://doi.org/10.1007/BF01543289>
11. Romanov, V.I. (2006). *Applied aspects of accidental emissions into the atmosphere. Reference book*. M.: Fizmatkniga (in Russ.).
12. Methodology for calculating dispersion of pollutants in the atmosphere during accidental emissions. RD 52.18.717-2009. Guiding document. Date of introduction 2009-12-01. Developed by the State Institution Research and Production Association 'Taifun' (in Russ.).
13. Chen, Z., Hartmann, A., & Goldscheider, N. (2017). A new approach to evaluate spatiotemporal dynamics of controlling parameters in distributed environmental models. *Environmental Modelling & Software*, 87, 1 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.10.005>
14. Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., & Vivanco, M.G. (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modeling. *Geosci. Model Dev.*, 6, 981 - 1028,
<https://doi.org/10.5194/gmd-6-981-2013>
15. Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., & Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38(18), 2803 - 2817.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.034>



Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 619:502.175:632.95.027

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18004

Оценка риска здоровью от поступающих с пищей пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы

Р. Ф. Сырку✉, Г. И. Цуркану, Ю. В. Пынзару, М. Н. Завтони, Н. И. Онополь, А. В. Волнянски, Т. С. Тону, Р. Н. Скурту

Национальное Агентство Общественного Здоровья Министерства Здравоохранения, Труда и Социальной Защиты, г. Кишинев, Республика Молдова, e-mail: raisasircu@mail.ru

Поступила в редакцию: 08.09.2020 г., после доработки: 14.11.2020 г., принята в печать: 20.11.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты оценки риска для здоровья, связанного с воздействием пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы, поступающих в организм человека с овощами и фруктами. В проанализированных растительных образцах определены остаточные количества 8 действующих веществ, входящих в состав пестицидов названной группы, среди которых фосфорорганические соединения (диметоат, диазинон, малатион, фенитротрион), карбаматы (метомил), бензимидазолы (карбендазим), дикарбоксимиды (процимидон) и дитиокарбаматы (манкозеп). Среднее значение концентрации обнаруженных веществ варьируется в диапазоне от 0,0104 (диметоат в пробах лука) до 0,12 мг/кг (карбендазим в пробах капусты). Диметоат, найденный во всех исследованных 17 продуктах питания растительного происхождения, является наиболее часто определяемым пестицидом. Суточная доза потребления данных пестицидов определена в пределах от 0,000001 до 0,00020 мг/кг массы тела. Индекс опасности варьирует в диапазоне от 0,0004 до 0,15, при этом его наименьшее значение определено для фенитротриона, максимальное – для диазинона. Комбинированный индекс опасности составляет 0,4286. Основной риск воздействия приходится на пестициды с фосфорорганическими и карбаматными группами (91,3%). Обсуждается эффект низких доз и эффект «коктейля». С целью обеспечения безопасности потребителей и снижения рисков для здоровья населения предлагается пересмотреть использование эндокринных нарушителей, таких как диазинон, диметоат, малатион, карбендазим. Риски для здоровья, связанные с «эффектом коктейля» в повседневной жизни человека, не всегда реально оценивают качество и безопасность продуктов питания, а, следовательно, и фактический риск для здоровья населения от длительного комбинированного воздействия химических веществ.

Ключевые слова: пестициды, нарушающие работу эндокринной системы, продукты питания, риск для здоровья.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC: 619:502.175:632.95.027

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18004

Health risk assessment associated with exposure to endocrine disrupting pesticides from food

Raisa F. Sircu✉, **Gheorghii I. Turcanu**, **Iurie V. Pinzaru**, **Mariana N. Zavtoni**,
Nicolae I. Opopol, **Ana V. Volneanschi**, **Tatiana S. Tonu**, **Raisa N. Scurtu**

National Agency for Public Health, Ministry of Health, Labor and Social Protection, Chisinau,
Republic of Moldova, e-mail: raisasircu@mail.ru

Received: September 8, 2020, Revised: November 14, 2020, Accepted: November 20, 2020

Abstract – The results of assessing the health risk associated with exposure to endocrine-disrupting pesticides (EDPs) entering the human body with vegetables and fruits, are presented. Residual amounts of 8 active pesticide substances, related to EDPs have been found in analyzed plant samples, including organophosphorus compounds (dimethoate, diazinone, malathion, fenitrothion), carbamates (methomyl), benzimidazoles (carbendazim), dicarboximides (procymidone), and dithiocarbamate (mancozeb). The average content of the detected substances ranges from 0.0104 (dimethoate in onion samples) to 0.12 mg/kg (carbendazim in cabbage samples). Dimethoate is found to be the most frequently occurring pesticide as it has been detected in all the 17 food products tested. The daily intake of these EDPs is determined in the range from 0.000001 to 0.00020 mg/kg of body weight. The hazard index varies in the range from 0.0004 to 0.15, with the lowest value determined for fenitrothion, and the highest – for diazinone. The combined hazard index is 0.4286. The main exposure risk is associated with pesticides with organophosphate and carbamate groups (91.3%). The low dose effects and the cocktail effect are discussed. In order to ensure food products safety for consumers and to reduce public health risks, it is proposed to revise the use of endocrine disruptors such as diazinone, dimethoate, malathion, and carbendazim. The health risks associated with the “cocktail effect” in a person’s daily life do not always realistically assess the quality and safety of food, and, therefore, the actual risk to public health caused by long-term combined exposure to chemicals needs to be properly assessed.

Keywords: pesticides, food products, endocrine disruptors, health risk.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение пищевых продуктов химическими веществами, представляющими риск для здоровья, – это одна из глобальных проблем в области общественного здравоохранения и химической безопасности. Присутствие остаточных количеств пестицидов в овощах и фруктах является серьезной проблемой в Республике Молдова, в экономике которой значительную роль играет производство сельскохозяйственной продукции.

Известно, что даже минимальные остаточные количества пестицидов, загрязняющие продукты питания, представляют опасность, особенно, при потреблении продуктов в свежем виде [1]. С целью обеспечения безопасности пищевых продуктов остатки пестицидов контролируют с учетом максимально допустимых уровней (МДУ) и допустимых суточных доз (ДСД). МДУ – это максимальная концентрация (выраженная в мг/кг) остатков пестицида в пищевом продукте или на его поверхности, законодательно признанная в качестве приемлемой при условии правильного применения пестицидов в соответствии с принципами передовой сельскохозяйственной практики. Национальные МДУ были установлены в Санитарном регламенте Республики Молдова [2]. МДУ всегда регламентируется намного ниже уровней, считающихся безопасными для человека. Пределы безопасности химических

соединений оцениваются в сравнении с допустимой суточной дозой (ДСД). ДСД – это максимальная безвредная суточная доза токсического вещества для человека, которая не вызывает каких-либо неблагоприятных воздействий при ежедневном поступлении в организм на протяжении всей продолжительности жизни данного человека и последующих поколений [1].

В 2019 году общее количество средств защиты растений, использованных в сельскохозяйственном секторе Республики Молдова, составило 2124 тонны препаратов. Из общего числа примененных средств были использованы 932 (83%) фитосанитарных препарата на основе 190 действующих веществ. Средний уровень применения пестицидов составил 1,63 кг/га.

Используемые средства защиты растений по характеру воздействия относятся к канцерогенам, мутагенам и веществам, нарушающим работу эндокринной системы. К последней группе относятся химические вещества, присутствующие в пище и во многих продуктах, используемых в повседневной жизни, которые влияют на эндокринную систему организма и оказывают вредное воздействие на здоровье (англ. *endocrine disrupting chemicals*) [3–5].

Пестициды, нарушающие работу эндокринной системы, составляют большую группу ксенобиотиков, активно воздействующих на здоровье в низких концентрациях при ежедневном потреблении населением контаминированной пищи. Эти химикаты влияют на гормональную систему организма и могут привести к увеличению врожденных дефектов, сексуальных нарушений, репродуктивной недостаточности и к увеличению риска развития онкологических заболеваний репродуктивных органов [6–9].

Мониторинг уровней остаточных количеств пестицидов может помочь гарантировать качество продуктов питания и оценить риски для здоровья. Это направление является одним из важных видов деятельности Национального Агентства Общественного Здоровья в секторе здравоохранения Республики Молдова.

Настоящее исследование было проведено с целью оценки риска для здоровья населения, связанного с воздействием пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы, поступающих в организм человека с овощами и фруктами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из различных сельскохозяйственных зон Республики Молдова в период 2013-2017 годов было отобрано 1370 проб из 17 продуктов питания растительного происхождения. Это пробы лука, томатов, огурцов, капусты, сладкого перца, перца, цветной капусты, чеснока, дыни, арбуза, яблок, груш, винограда, слив, персиков, абрикосов.

Определение остаточных количеств пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы, проводили методом газовой хроматографии и ВЭЖХ-МС/МС с пробоподготовкой QuEChERS (англ.: *quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*; быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный) и дополнительной очисткой экстрактов методом дисперсионной жидкостно-

жидкостной микроэкстракции, позволяющим проводить в рамках одного анализа одновременное определение нескольких ксенобиотиков.

Экстракцию остаточных количеств пестицидов осуществляли путем добавления ацетонитрила к 10 г гомогенизированного замороженного образца. После добавления смеси сульфата магния, хлористого натрия и натрий цитратного буфера (pH 5,0–5,5) образец встряхивали и центрифугировали для разделения фаз. Аликвоту органической фазы (6 мл) очищали методом дисперсионной твердофазной экстракции (DSPE, dispersive solid phase extraction) с использованием сульфата магния (900 мг). Экстракт очищали аминсорбентами (150 мг ПСА), затем 500 мкл экстрагированной пробы с 25 мкл муравьиной кислоты анализировали методом газовой и жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии.

Использовали следующее оборудование: системы ГХ/МС Agilent 7890/7000 с тройным квадруполом и Agilent LC/MS 7890 Triple квадрупольной системы (Agilent Technologies, США).

Полученные результаты концентраций остаточных количеств пестицидов в проанализированных образцах сравнивали с МДУ.

Расчет суточной дозы потребления (СДП, англ.: estimated daily intake, EDI) проводили по формуле:

$$\text{СДП} = C \times \Pi / M,$$

где С – концентрация остатков пестицидов в продукте (мг/кг);

Π – среднесуточное потребление пищи на человека (кг/день);

М – средняя масса тела (М принята равной 60 кг) [10].

Среднесуточное потребление фруктов и овощей на человека оценивалось по минимальным нормам питания, включенным в продовольственную корзину прожиточного минимума [11].

Для оценки риска рассчитанная СДП сравнивалась с ДСД (англ. acceptable daily intake, ADI). Индексы опасности получали путем деления значения СДП на значение ДСД. В тех случаях, когда индекс опасности больше единицы, это указывает на то, что уровень поступления остаточных количеств пестицидов с контаминированными продуктами питания на протяжении всей жизни может представлять опасность для здоровья. Риск для здоровья тем больше, чем ближе к единице приближается значение индекса опасности.

Токсикологическая информация по допустимым суточным дозам доступна в базе данных ЕС по пестицидам [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В проанализированных пробах 17 видов овощей и фруктов было обнаружено 8 действующих веществ пестицидов: это диметоат, метомил, карбендазим, малатион, процимидон, диазинон, манкозеп, фенитротрион. Эти вещества относятся к 5 группам химических соединений – фосфорорганические вещества, карбаматы, бензимидазолы, дикарбоксимиды и дитиокарбаматы (табл. 1).

Таблица 1. Структура пестицидов, обнаруженных в продуктах питания**Table 1.** Structure of pesticides detected in plant food products

Название	Название по ИЮПАК	Молекулярная структура	CAS номер
Фосфорорганические			
Диметоат (Dimethoate)	О,О-диметил S-[2-(метиламино)-2-оксоэтил] дитиофосфат		16752-77-5
Диазинон (Diazinone)	О,О-диэтил-О-(2-изопропил-6-метил-пиримидин-4-ил)тиофосфат		333-41-5
Малатион (Malathion)	Диэтил 2-[(диметоксифосфоротиоил)сульфанил]бутандиоат		121-75-5
Фенитротион (Fenitrothion)	О,О-Диметил О-(3-метил-4-нитрофенил)фосфоротиоат		122-14-5
Карбаматы			
Метомил (Methomyl)	(Е, Z)-метил N-[[[(метиламино)карбонил]окси]этанамидотиоат		16752-77-5
Бензимидазолы			
Карбендазим (Carbendazim)	Метил 1Н-бензимидазол-2-илкарбамат		10605-21-7
Дикарбоксимиды			
Процимидон (Procymidone)	3-(3,5-Дихлорофенил)-1,5-диметил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-2,4-дион		32809-16-8
Дитиокарбаматы			
Манкозеб (Mancozeb)	Комбинация фунгицидов Maneb и Zineb	$\left[\text{Mn}^{2+} \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{C}(\text{NH}) \text{CH}_2 \text{NH} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right)^{2-} \right]_x \cdot \left[\text{Zn}^{2+} \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{C}(\text{NH}) \text{CH}_2 \text{NH} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right)^{2-} \right]_y$	

В списке пестицидов международной организации Pesticide Action Network [13] все обнаруженные вещества, перечислены как пестициды, нарушающие работу эндокринной системы.

В таблице 2 представлена информация о загрязнении остаточными количествами пестицидов различных видов овощей и фруктов, о количестве проанализированных проб каждого продукта, минимальном, максимальном и среднем значении найденных концентраций, а также максимально допустимом уровне действующих веществ пестицидов.

Таблица 2. Концентрация остаточных количеств пестицидов, обнаруженная в пробах овощей и фруктов, мг/кг

Table 2. Concentration of pesticide residues detected in vegetables and fruits samples, mg/kg

Проба	Количество проб	Пестицид	Максимум	Минимум	Отклонение	Среднее	МДУ
картофель	48	диметоат	0,020	0,010	0,005	0,0129	0,01
лук	26	диметоат	0,020	0,004	0,004	0,0104	0,01
томаты	21	метомил	0,050	0,050	-	0,0500	0,01
		диметоат	0,100	0,001	0,021	0,0201	0,01
огурцы	63	карбендазим	0,060	0,010	0,0105	0,0700	0,10
		диметоат	0,020	0,010	0,005	0,0138	0,01
капуста	68	малатион	0,040	0,040	-	0,0400	0,02
		карбендазим	0,180	0,020	0,060	0,1200	0,10
		диметоат	0,030	0,010	0,008	0,0172	0,01
сладкий перец	75	процимидон	0,020	0,020	-	0,0200	0,01
		диметоат	0,020	0,008	0,006	0,0146	0,01
перец	1	диметоат	0,020	0,020	-	0,0200	0,01
цветная капуста	10	диметоат	0,040	0,010	0,021	0,0250	0,02
чеснок	17	диметоат	0,0200	0,010	0,005	0,0171	0,01
дыня	8	диметоат	0,0200	0,020	-	0,0200	0,01
арбуз	16	диметоат	0,0200	0,010	0,006	0,0167	0,01
яблоки	678	диазинон	0,0500	0,002	0,018	0,0167	0,01
		диметоат	1,1000	0,001	0,074	0,0207	0,01
		фенитроцион	0,080	0,002	0,024	0,0145	0,01
		малатион	0,640	0,004	0,231	0,1186	0,02
		манкозеп	0,1300	0,020	0,060	0,070	5,00
груша	24	диметоат	0,020	0,008	0,005	0,0126	0,01
виноград	278	процимидон	0,040	0,001	0,015	0,0178	0,01
		диметоат	0,05	0,002	0,011	0,0150	0,01
слива	27	диметоат	0,02	0,008	0,006	0,0147	0,01
персик	6	диметоат	0,025	0,025	-	0,0250	0,01
абрикос	5	диметоат	0,0200	0,020	-	0,02	0,01

Как видно из представленных данных, максимальная концентрация остаточных количеств пестицидов колеблется в пределах от 0,02 до 1,1 мг/кг (диметоат в пробах яблок). Минимальная концентрация остаточных количеств пестицидов колеблется в пределах от 0,001 до 0,05 мг/кг. Средний уровень

концентрации находится в пределах от 0,0104 (диметоат в пробах лука) до 0,12 мг/кг (карбендазим в пробах капусты). Из фруктов наиболее контаминированными оказались пробы яблок, в которых найдены остаточные количества 5 пестицидов, из овощей – капуста, в которой обнаружены 3 пестицида. В томатах, огурцах, сладком перце, винограде были определены по 2 пестицида в каждом продукте.

В таблице 3 представлена информация о распределении найденных пестицидов по химическим группам (5 групп) и видам растениеводческой продукции (17 видов). Основную группу составляют фосфорорганические пестициды, к ней относятся 4 вида обнаруженных пестицидов: диметоат, диазинон, малатион и фенитроцион. Относительно этой группы химических соединений следует отметить, что они широко применяются как инсектициды для защиты от вредителей плодовоовощных культур в сельском хозяйстве Республики Молдова. Мониторинг остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в овощах и фруктах на протяжении ряда лет показал их присутствие, как правило, в концентрациях на уровне МДУ и ниже, а также превышение максимально допустимых уровней содержания остаточных количеств этих пестицидов [14, 15].

Метомил входит в группу карбаматов, манкозеп – дитиокарбаматов, процимидон – дикарбиксиминов и карбендазим – в группу бензимидазолов. Диметоат является наиболее часто обнаруживаемым контаминантом, найденным во всех проанализированных овощах и фруктах. Далее следуют малатион, процимидон и карбендазим, каждый из них обнаружен в двух продуктах. Диазинон, фенитроцион и манкозеп были найдены в пробах яблок, метомил – в томатах. По действию на организмы фосфорорганические пестициды и карбаматы относятся к инсектицидам, а дитиокарбаматы, дикарбиксимины и бензимидазолы – к фунгицидам.

Значения найденных концентраций остаточных количеств пестицидов были использованы для расчета суточной дозы потребления (СДП). Значения СДП были определены в пределах от 0,000001 до 0,00020 мг/кг массы тела (таблица 4). Как видно из представленных в таблице данных, рассчитанные значения суточной дозы потребления меньше значений допустимой суточной дозы. Индекс опасности, рассчитанный как отношение СДП к ДСД, колеблется в диапазоне от 0,0004 до 0,15. Наименьшее значение определено для фенитроциона, максимальное – для диазинона.

В общий индекс опасности (таблица 4), равный 0,402, основной вклад внесли индексы, рассчитанные для диметоата (0,032) и диазинона (0,15), обнаруженных в яблоках, а также диметоата (0,02) в образцах капусты, томатов (0,017), персика (0,014) и метомила (0,016) в томатах (около 62%). Несмотря на то, что суммарный индекс опасности проанализированных пестицидов не превышает единицу, при рассмотрении риска для здоровья следует учитывать, что длительное поступление в организм человека данных ксенобиотиков с продуктами питания может привести к риску развития различных эндокринных заболеваний.

Таблица 3. Распределение найденных пестицидов по группам и продуктам питания**Table 3.** Distribution of detected pesticides by groups and food products

Химическая группа и пестициды	Действие на организмы	Продукт	Количество продуктов
<i>Фосфорорганические:</i>			
диметоат	инсектицид	Картофель, лук, томаты, огурцы, капуста, сладкий перец, перец, цветная капуста, чеснок, дыня, арбуз, яблоки, груша, виноград, слива, персик, абрикос	17
диазинон		яблоки	1
малатион		капуста, яблоки	2
фенитротион		яблоки	1
<i>Карбаматы:</i>	инсектицид		
метомил		томаты	1
<i>Дитиокарбаматы:</i>	фунгицид		
манкозеп		яблоки	1
<i>Дикарбоксимиды:</i>			
процимидон		сладкий перец, виноград	2
<i>Бензимидазолы:</i>			
карбендазим		огурцы, капуста	2

Общепризнанно, что для большинства химических веществ существует пороговая доза токсического воздействия, ниже которой неблагоприятного влияния на организм нет. В последние годы классическая (монотонная) парадигма доза-ответ была поставлена под сомнение так называемой «гипотезой о низкой дозе», особенно в случае веществ, нарушающих работу эндокринной системы [16–18]. Согласно этой гипотезе, ряд химических веществ, в частности, эндокринные дисрегуляторы, могут оказывать «эффекты низкой дозы», то есть, существенно влиять на организм человека в диапазоне типичного воздействия и не проявляться при более высоких дозах, что может приводить к немонотонному профилю доза-ответ, например, U-образному [19, 20]. При немонотонной связи между дозой и эффектом невозможно провести простую монотонную экстраполяцию от высоких до низких доз во время оценки риска этих веществ. Таким образом, безопасный уровень дозы, определенный по результатам испытаний с высокой дозой, не гарантирует безопасность при более низких непроверенных дозах, которые могут быть ближе к реальным уровням воздействия на человека [21].

Исследованиями показано, что некоторые химические вещества с гормоноподобной активностью, например, некоторые пестициды, диоксины, полихлорированные дифенилы, полихлорированные дибензофураны и бисфенол А, вызывают эффекты низких доз. Хотя некоторые эффекты, о которых сообщалось при низких дозах, предполагают наличие немонотонных кривых доза-ответ (NMDRC), немонотонность не является синонимом

«эффектов низких доз». В NMDRC наклон кривой меняет знак в пределах диапазона исследуемых доз [16, 17].

Таблица 4. Суточная доза потребления и индекс опасности обнаруженных остаточных количеств пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы

Table 4. Estimated daily intake and hazard index of endocrine disrupting pesticides residues found in this work

Продукт	Пестицид	Допустимая суточная доза, мг/кг массы тела/день	Суточная доза потребления, мг/кг массы тела/день	Индекс опасности
Картофель	диметоат	0,001	0,000070	0,07
Лук	диметоат	0,001	0,000007	0,007
Огурцы	карбендазим	0,02	0,000026	0,001
	диметоат	0,001	0,000005	0,005
Томаты	метомил	0,0025	0,000040	0,016
	диметоат	0,001	0,000017	0,017
Капуста	диметоат	0,001	0,00002	0,020
	карбендазим	0,02	0,000013	0,0006
	малатион	0,03	0,00004	0,001
Сладкий перец	диметоат	0,001	0,000004	0,004
	процимидон	0,0028	0,000005	0,002
Перец	диметоат	0,001	0,000002	0,002
Цветная капуста	диметоат	0,001	0,000026	0,003
Чеснок	диметоат	0,001	0,000001	0,001
Дыня	диметоат	0,001	0,000006	0,006
Арбуз	диметоат	0,001	0,000005	0,005
Яблоки	диазинон	0,0002	0,00003	0,15
	диметоат	0,001	0,00003	0,032
	фенитроцион	0,05	0,00002	0,0004
	малатион	0,03	0,00020	0,006
	манкозеп	0,05	0,00020	0,004
Груша	диметоат	0,001	0,000007	0,007
Виноград	процимидон	0,0028	0,000008	0,003
	диметоат	0,001	0,000007	0,007
Слива	диметоат	0,001	0,000008	0,008
Персик	диметоат	0,001	0,000014	0,014
Абрикос	диметоат	0,001	0,000010	0,01
				$\Sigma = 0,402$

До сих пор не было достигнуто научного консенсуса в отношении достоверности исследований, подтверждающих гипотезу о низкой дозе. Тем не менее, был опубликован ряд новых исследований, которые могут обеспечить дополнительную поддержку этой гипотезы. Отсюда понятен интерес к тому, как гипотеза низкой дозы может быть принята во внимание при оценке химического риска и безопасности пищевых продуктов [21].

В повседневной жизни человек одновременно подвергается воздействию различных химических веществ. При таком воздействии могут возникнуть комбинированные эффекты, также известные как «коктейльные эффекты» [22–25].

В этом случае недооценивается риск для здоровья человека от комбинированного воздействия химических веществ в реальной жизни. Эффект коктейля означает, что в процессе принятия регулируемыми органами решения о безопасных уровнях воздействия, т. е. «оценки риска», когда воздействие отдельных химических веществ рассматриваются по отдельности, игнорируется реальность того, что люди и живая природа постоянно подвергаются воздействию многих химических веществ одновременно [26–28].

Остаточные количества пестицидов, обнаруженные в данной работе, относятся к разным химическим группам (табл. 1, 3). Попытка оценить комбинированный эффект их опасности представлен в таблице 5. Соединения, которые имеют общий механизм действия (диметоат, диазинон, фенитротрион, малатион) принадлежат к фосфорорганическим и карбаматным (метомил) группам. Обе группы являются ингибиторами ацетилхолинэстеразы. Кумулятивный индекс опасности при воздействии пестицидов этих групп составляет 0,3914. Получается, что в общей сумме индекса опасности, равной 0,4286, риску, сформированному фосфорорганическими и карбаматными группами, принадлежит главная доля – 91,3%.

Таблица 5. Комбинированный индекс опасности остаточных количеств пестицидов

Table 5. Combined pesticide residue hazard index

Химическая группа	Пестицид	Суточная доза потребления, СДП, мг/кг массы тела	Индекс опасности
Фосфорорганические	Диметоат	0,00024	0,218
	Диазинон	0,00003	0,15
	Малатион	0,00024	0,007
	Фенитротрион	0,00002	0,0004
Карбаматы	Метомил	0,00004	0,016
		$\Sigma = 0,00057$	$\Sigma = 0,3914$ 91,3%
Бензимидазоды	Карбендазим	0,000039	0,0016
Дикарбоксимидазы	Процимидон	0,000013	0,005
Дитиокарбаматы	Манкозеп	0,00020	0,004 0,0266
Σ		$\Sigma = 0,00082$	$\Sigma_{общий} = 0,4286$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные результаты, следует подчеркнуть, что эндокринные нарушения – это форма токсичности, при которой трудно доказать или отклонить ее участие в связи с тем, что вещества, вызывающие эти нарушения, воздействуют на организм в малых дозах (на уровне биллионных частей). Поэтому крайне важен мониторинг пестицидов, нарушающих работу эндокринной системы. Такой мониторинг, наряду с прогрессом аналитических

методов их определения, а также оценкой потенциального риска воздействия этих ксенобиотиков на здоровье в будущем могут служить основой для внесения необходимых изменений в нормативные документы по качеству пищевых продуктов с целью профилактики и контроля контаминации, а также минимизации рисков для здоровья населения.

При этом важным подходом к идентификации опасностей, вызванных присутствием в пище остаточных количеств различных пестицидов, является оценка комбинированного риска. Учитывая «эффект коктейля», когда в повседневной жизни организм человека подвергается воздействию различных остаточных количеств пестицидов и других химических веществ, хотя и в малых дозах, не всегда реально можно оценить качество и безопасность продуктов питания, а, следовательно, и фактический риск для здоровья населения от одновременного длительного комбинированного эффекта химических веществ. С целью обеспечения безопасности потребителей и снижения рисков для здоровья населения следует пересмотреть использование эндокринных нарушителей, таких, как диазинон, диметоат, малатион, карбендазим.

Список литературы / References:

1. Keikotlhaile, B.M., & Spanoghe, P. (2011). *Pesticide residues in fruits and vegetables*. In: *Pesticides – Formulations, Effects, Fate*. pp. 243 - 252. DOI: 10.5772/13440. <https://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/pesticide-residues-in-fruits-and-vegetables> (accessed 08.09.2020).
2. Government Decision of the Republic of Moldova. Sanitary Regulation approved by Government Decision 1191 of 23 December 2010, art. 3, pp. 5 - 14 (in Romanian).
3. Vitku, J., Heracek, J., Sosvorova, L., Hampl, R., Chlupacova, T., Hill, M., Sobotka, V., Bicikova, M., & Starka, L. (2016). Associations of bisphenol A and polychlorinated biphenyls with spermatogenesis and steroidogenesis in two biological fluids from men attending an infertility clinic. *Environment International*, 89-90, 166 - 173. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.01.021>
4. Hond, D.E., Tournaye, H., De Sutter P., Ombelet, W., Baeyens, Covaci, A., Cox, B., Nawrot, T.S., Larebeke, N.V., & D'Hooghe, T. (2015). Human exposure to endocrine disrupting chemicals and fertility: a case-control study in male subfertility patients. *Environment International*, 84, 154 - 160. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.07.017>
5. Endocrine disruptors and child health. https://www.who.int/ceh/publications/endocrine_disruptors_child/en/ (accessed 08.09.2020).
6. Combarnous, Y. (2017). Endocrine Disruptor Compounds (EDCs) and agriculture: The case of pesticides. *Comptes Rendus Biologies*, 340(9-10), 406 - 409. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2017.07.009>
7. Orton, F., Rosivatz, E., Scholze, M., & Kortenramp, A. (2011). Widely used pesticides with previously unknown endocrine activity revealed as in vitro antiandrogens *Environmental Health Perspectives*, 119(6), 794 - 800. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002895>
8. Lan, Z., Kim, H.T., Shun, B.K., Chen, H.X., & Kim, S.H. (2015). Triclosan exhibits a tendency to accumulate in the epididymis and shows sperm toxicity in male Sprague-Dawley rats. *Journal of Environmental Toxicology and Public Health*, 30, 83 - 91. <https://doi.org/10.1002/tox.21897>
9. Jurewicz, J., Radwan, M., Wielgomas, B., Kałużny, P., Klimowska, A., Radwan, P., & Hanke, W. (2018). Environmental levels of triclosan and male fertility. *Environmental Science and*

- Pollution Research International*, 25(6), 5484 - 5490. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0866-5>
10. Akoto, O., Gavor, S., Appah, M.K., & Apau, J. (2015). Estimation of human health risk associated with the consumption of pesticide-contaminated vegetables from Kumasi, Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5), 244 - 253. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4471-0>
 11. Annex of the Government Decision of the Republic of Moldova no. 285 of 30.04.2013 (in Romanian). https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=19426&lang=ro (accessed 08.09.2020).
 12. EU - Pesticides database. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN> (accessed 08.09.2020).
 13. Pesticide Action Network. List of Lists. 2009. <http://www.pan-uk.org> (accessed 08.09.2020).
 14. Sircu, R., Turcanu, Gh., Opopol, N., Pinzaru, Iu., Manceva, T., & Scurtu, R. (2019). Pesticides residue determination in vegetables and fruits commonly used in Republic of Moldova and estimation of human intake. *Chemistry Journal of Moldova*, 14(2), 62 - 71. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2019.584>
 15. Sircu, R., Pinzaru, Iu., Opopol, N., & Scurtu, R. (2015). Health risk related to the intake of pesticides in the Republic of Moldova. *International Journal of Advanced Research*, 3(7), 628 - 633. <http://www.journalijar.com>
 16. Vandenberg, L.N., Colborn, T., Hayes, T.B., Heindel, J.J., Jacobs, D.R., Lee, D.H., Shioda, T., Soto, A.M., vom Saal, F.S., Welshons, W.V., Zoeller, R.T., & Myers, J.P. (2012). Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine Reviews*, 33(3), 378 - 455. <https://doi.org/10.1210/er.2011-1050>
 17. Vandenberg, L. (2012). *When the dose doesn't make the poison: low dose effects and endocrine disrupting chemicals*. In: *Low-dose-response in toxicology and risk assessment*. EFSA's 17th Scientific Colloquium. Summary Report. European Food Safety Authority. P. 17 - 18. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/sp.efsa.2012.EN-353>
 18. Pratt, I. (2012). *Low dose effects – impact for risk assessment*. In: *Low-dose-response in toxicology and risk assessment*. EFSA's 17th Scientific Colloquium. Summary Report. European Food Safety Authority. P. 18 - 19. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/sp.efsa.2012.EN-353>
 19. Rhomberg, L.R., & Goodman, J.E. (2012). Low-dose effects and nonmonotonic dose-responses of endocrine disrupting chemicals: Has the case been made? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 64, 130 - 133. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2012.06.015>
 20. Kortenkamp, A. (2014). Low dose mixture effects of endocrine disrupters and their implications for regulatory thresholds in chemical risk assessment. *Current Opinion Pharmacology*, 19, 105 - 111. <https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.08.006>
 21. Orton, F., Ermler, S., Kugathas, S., Rosivatz, E., Scholze, M., & Kortenkamp, A. (2014). Mixture effects at very low doses with combinations of anti-androgenic pesticides, antioxidants, industrial pollutant and chemicals used in personal care products. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 278, 201 - 208. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.09.008>
 22. 4th Workshop on international harmonization on the risk assessment of combined exposures to chemicals. <http://www.euromixproject.eu/2019/05/09/4th-workshop-on-international-harmonisation-on-the-risk-assessment-of-combined-exposures-to-chemicals/> (accessed 08.09.2020).
 23. Summary Report (2019). FAO/WHO Expert Consultation on Dietary risk assessment of chemical mixtures (Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals). WHO, Geneva, https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/Euromix_Report.pdf (accessed 08.09.2020).
 24. Christiansen, S., Kortenkamp, A., Axelstad, M., Boberg, J., Scholze, M., Jacobsen, P.R., Faus, M., Lichtensteiger, W., Schlumpf, M., Burdorf, A., & Hass, U. (2012). Mixtures of endocrine disrupting contaminants modelled on human high end exposures: an exploratory study in rats.

- International Journal of Andrology*, 35(3), 303 - 316. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2011.01242.x>
25. Roth, N., & Wilks, M.F. (2018). Combination (“cocktail”) effects of pesticide residues in food. SCAHT report for FSVO. P. 50.
 26. Birgersson, L., Borbély, G., Caporale, N., Germain, P.L., Leemans, M., Rendel, F., D’Agostino, G.A., Bressan, R.B., Cavallo, F., Chorev, N.E., Kos, V.M., Lazzarin, M., Pollard, S.M., Sundström, B., Tobon, A.L., Trattaro, S., Zanella, M., Bergman, A., Damdimopoulou, P., Jönsson, M., Kiess, W., Kitraki, E., Kiviranta, H., Öberg, M., Rantakkoko, P., Ruden, C., Söder, O., Bornehag, C.-G., Demeneix, B., Fini, J.-B., Gennings, C., Nanberg, E., Rüegg, J., Sturve, J., & Testa, G. (2017). From Cohorts to Molecules: Adverse Impacts of Endocrine Disrupting Mixtures. *bioRxiv*, 206664. <https://doi.org/10.1101/206664>
 27. Bopp, S.K., Barouki, R., Brack, W., Costa, S.D., Dorne, J.-L.C.M., Drakvik, P.E., Faust, M., Karjalainen, T.K., Kephelopoulos, S., van Klaveren, J., Kolossa-Gehring, M., Kortenkamp, A., Lebre, E., Lettieri, T., Norager, S., Rüegg, J., Tarazona, J.V., Trier, X., & Bergman, A. (2018). Current EU research activities on combined exposure to multiple chemicals. *Environment International*, 120, 544 - 562. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.037>
 28. Kortenkamp, A., & Faus, M. (2018). Regulate to reduce chemical mixture risk. *Science*, 361 (6399), 224 - 226. DOI: 10.1126/science.aat9219



Биомониторинг состояния загрязненной диоксинами среды в окрестностях свалки: к минимизации риска для здоровья населения

В. С. Румак^{1,2}, Н. В. Умнова¹✉

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, Москва, Россия,
e-mail: unv2014@mail.ru

²Биологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.08.2020 г., после доработки: 31.10.2020 г., принята в печать: 10.11.2020 г.

Аннотация – Представлен результат обоснования и апробации методической базы для осуществления мероприятий, направленных на минимизацию вредного воздействия на окружающую среду и здоровье населения, вызванного выбросами диоксинов, производимыми примитивными свалками отходов производства и потребления. Ее основой стал биомониторинг опосредованного средой воздействия диоксинов на мелких млекопитающих из природных популяций, а также первоначальный прогноз ожидаемого для человека уровня общей токсичности относительно накопленных в тканях животных конгенов. Сравнение результатов исследований содержания диоксинов в окружающей среде и тканях ее обитателей на территориях эконоцида во Вьетнаме и в окрестностях свалки «Саларьево» показало, что обитатели выбранных для обследований территорий во Вьетнаме и в России могли испытывать длительное опосредованное средой хроническое воздействие малых доз диоксинов (включая тетрахлордibenзодиоксины, ТХДД). Средние и медианные значения показателей содержания ТХДД и общего количества диоксинов в тканях обследованных животных из окрестностей свалки оказались даже выше, чем в тканях живущих в настоящее время вьетнамских крестьян. Предлагается выделить широко распространенные виды мелких млекопитающих, обитающих на исследуемых территориях, как доступную практике биологическую модель для изучения общих закономерностей накопления диоксинов в условиях хронической экспозиции организмов малыми дозами экотоксикантов.

Ключевые слова: диоксин, окружающая среда, биомониторинг, риск для здоровья населения.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC: 614.78

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18005

Biomonitoring of Dioxins-Contaminated Environment in the Landfill Vicinity: to Minimize Human Health Risks

Vladimir S. Roumak^{1,2}, and Nataliya V. Umnova¹✉

¹Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
e-mail: unv2014@mail.ru

²Biological Faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received: August 27, 2020, Revised: October 31, 2020, Accepted: November 10, 2020

Abstract – The article presents the results of substantiation and testing a methodological base for implementation of measures aimed at minimizing the harmful effects on the environment and public health caused by dioxin emissions produced by primitive landfills of production and consumption waste. This methodology is based on biomonitoring of environment-mediated effects of dioxins on small mammals from natural populations, coupled with primary forecast of levels of general toxicity expected for humans caused by congeners accumulated in the animal tissues. Comparison of the results of measurements of dioxins levels in the environment and tissues of its inhabitants for two different testing sites – the ecocide areas in Vietnam and in the vicinity of the Salaryevo landfill (Novomoskovsky Administrative District, Russia) showed that the inhabitants of the areas selected for testing in Vietnam and Russia could experience long-term environment-mediated chronic exposure to low doses of dioxins (including tetrachlorodibenzodioxins, TCDD). The average and median values of the indicators of the TCDD content and the total amount of dioxins in the tissues of the examined animals from the vicinity of the landfill are found to be even higher than that in the tissues of the currently living Vietnamese peasants. It is proposed to turn to account the widespread species of small mammals inhabiting the studied territories as a practically available biological model for studying the general patterns of dioxin accumulation under conditions of chronic exposure of living organisms to low doses of the ecotoxicants.

Keywords: dioxins, environment, biomonitoring, health risk.

ВВЕДЕНИЕ

История технологического прогресса накопила немало свидетельств тому, что активное внедрение новшеств может приносить не только пользу, но и вред. Одним из примеров стало появление и планетарное распространение стойких органических загрязнителей (СОЗ) и в первую очередь самых опасных среди них – диоксинов. Под опасностью токсикологи понимают вероятность проявления химическим веществом токсических свойств в определенных условиях [1].

Группу диоксинов представляют 210 стойких, хорошо растворимых в жирах, но практически не растворимых в воде соединений – полихлорированных дибензо-*пара*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ). Вредными для человека считаются 17 конгенов из этой группы (7 ПХДД и 10 ПХДФ), которые, в связи с этим подлежат инвентаризации [2]. Специальное внимание при этом уделяют 2,3,7,8-терахлордибензо-*пара*-диоксину (ТХДД) – доказанному канцерогену [2, 3], токсичность которого сравнима с таковой для боевых отравляющих веществ.

Нахождение источников выбросов и сбросов диоксинов на территориях селитебных зон способствует загрязнению среды обитания малыми дозами (концентрациями), включению этих веществ в пищевые цепи, на высшей ступени которых находится человек [4–7]. В этой связи отметим, что ключевым источником поступления диоксинов в организм животных и человека являются продукты питания, а дополнительными – воздух, почвы и вода. Особенности

прохождения этих веществ через организм (хемобиокинетика) млекопитающих способствуют передаче накопленных их тканями конгенов потомкам через плаценту (трансплацентарно) и вместе с грудным молоком (лактационно). В периоды внутриутробного развития и грудного вскармливания чувствительность тканей к стрессовым факторам существенно возрастает [8–10].

Общая токсичность смесей диоксинов, загрязняющих среду, обусловлена дозами их прямого действия и свойствами конгенов [11–13]. При длительном хроническом воздействии на организм малых и сверхмалых их доз (для которого характерен эффект сверхкумуляции) отмечено появление различных форм отдаленных последствий, включая прирост канцерогенного риска и нарушений детородной функции, раннее старение [8, 11, 14, 15]. Наивысшую способность к накоплению проявляют высокотоксичные формы, в первую очередь, ТХДД [16, 18]. Тяжелые и смертельные токсические эффекты от острого воздействия диоксинов на человека не отмечены, опасность представляют именно отсроченные эффекты (отдаленные последствия) [9, 11]. Идентифицировать этиологическую роль диоксинов в биологических механизмах (патогенезе) их формирования крайне сложно.

Для охраны окружающей среды и сбережения здоровья населения установлены нормы допустимого поступления диоксинов в организм человека и гигиенические нормативы содержания этих веществ в различных средах (нормативы). Между тем, на механизмы поглощения организмом диоксинов, загрязняющих среду, накопления их в тканях и, как следствие, дозы прямого действия влияют множество техногенных и экологических факторов. Ключевыми среди них обоснованно считаются особенности состава и количество производимых источниками выбросов; мозаичность вызываемых ими полей загрязнения; гетерогенность природных систем; межвидовые и внутривидовые различия поглощения загрязнителей обитателями; миграционная активность организмов; видовая и сезонная специфика пищевых рационов и другие [4]. Современные нормативы эти влияния не учитывают. Поэтому обоснованная разработка мероприятий (например, технологий), направленных на обеспечение экологической безопасности источников выбросов диоксинов, предусматривает применение мер, приуроченных к конкретной экотоксикологической ситуации и способных обеспечить минимизацию привносимого этими веществами риска для здоровья населения.

На территории Российской Федерации широко распространенными источниками выбросов и сбросов диоксинов оказались свалки твердых коммунальных и промышленных отходов (ТКО) [6, 19]. Новыми источниками могут стать планируемые к строительству заводы для их сжигания. Длительное пренебрежение загрязнением среды этими веществами является фактором, способствующим появлению очагов и зон медико-экологического неблагополучия [5, 13]. Наши исследования [17, 20, 21] показали возможность выявления границ таких зон на начальных этапах их формирования – путем включения биомониторинга в практику контроля и охраны окружающей среды,

минимизации риска для здоровья населения. Разработка методологии биомониторинга и ее апробация явились целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методическая база натурального эксперимента

Диоксины токсичны при любых концентрациях [9]. В малых дозах они могут оказывать воздействие на фено- и генотип индивидуумов, в больших – вызывать различные формы заболеваний. Многие формы этих заболеваний диагностируются как эколого-зависимые с неясной этиологией и поэтому зачастую не учитываются [3, 11, 14, 15, 22].

Более того, несмотря на снижение общего уровня диоксинового загрязнения, во многих развитых странах Европы и Америки показатели суточного потребления этих соединений (в том числе с продуктами питания) все еще довольно велики [23]. А это означает, что под хронических прессом этих гормоноподобных суперэкотоксикантов оказываются механизмы, участвующие как в ответе на токсическое действие, так и в нормальных физиологических реакциях (прежде всего – иммунных, адаптационных, эндокринных и множестве других). Очевидно, что важную роль при этом будут играть эпигенетические механизмы, способные модифицировать течение всех процессов в организме и способствовать передаче возникших отклонений по поколениям [9, 24, 25].

Наиболее точные характеристики опосредованного средой воздействия малых и сверхмалых доз диоксинов на здоровье населения получают методом эпидемиологических исследований причинно-следственных связей мер экспозиции и отдаленных медико-биологических последствий, приуроченных к конкретной экотоксикологической ситуации [11, 13, 26]. Между тем, минимизировать таким методом риски для здоровья населения практически невозможно, так как императивом выявления таких связей является регистрация уже возникшего заболевания и/или биологического эффекта. Дополнительными, но не менее важными ограничениями стали возможность появления плохо учитываемых отдаленных последствий у индивидуумов, обладающих повышенной чувствительностью/резистентностью к этим веществам [9, 14, 15], а также присущая диоксинам так называемая парадоксальная токсичность (когда в диапазоне сверхмалых доз по мере их увеличения частота встречаемости токсических эффектов достоверно падает, а затем вновь возрастает, достигая максимальной величины) [3, 14, 27]. Все это потребовало поиска иных решений. В частности, наука обратилась к биомониторингу, где в качестве модельных объектов выступают животные из природных популяций и сельскохозяйственного назначения [17, 20, 28, 29].

Для биомониторинга диоксинов, загрязняющих среду селитебных зон в окрестностях свалки ТКО, выбрали несколько видов немигрирующих мелких млекопитающих [17, 20]. Онтогенез нескольких поколений таких животных проходит в условиях конкретной экотоксикологической ситуации, определяющей как механизмы поглощения конгенеров из смесей ПХДД/Ф, загрязняющих среду, так и хемобиокинетiku. Включение этих конгенеров в

пищевые цепи и их бионакопление в конечном итоге отражают общие механизмы прямого их действия на организм, в том числе на организм человека [4, 8, 11, 17].

Регистрация и учет особенностей взаимодействия мелких млекопитающих с химическими веществами, загрязняющими среду, уже способствовали успешному совершенствованию методической базы в области обеспечения экологической безопасности. Примерами могут служить выбор информативных биомаркеров для биомониторинга токсичности почв на загрязненных малыми дозами диоксинов территориях лесопилки в Финляндии [30]; оценка влияния сезонных различий в питании на биоаккумуляцию тетраоксида осмия (OsO_4), загрязнившего территории Швеции [31]; характеристики токсичности тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) в условиях трансплацентарной экспозиции при загрязнении среды выбросами медеплавильного производства (Средний Урал) [32].

При анализе характера распределения концентраций конгенов ПХДД/Ф в пробах (кровь, плацента, грудное молоко), собранных среди послевоенных поколений вьетнамских крестьян¹, и пробах тканей их домашних животных (говядина, свинина) и рыбы из местного рациона питания мы выявили высокий уровень различий между наименьшими (Min) и наивысшими (Max) значениями концентраций. Отмечена устойчивая встречаемость проб, в которых концентрации диоксинов (как меры доз прямого действия) у человека и животных были практически одинаковыми. Частота встречаемости у животных таких проб, а также превышающих совпадающие значения было многократно больше против человека [8, 12]. Эти сходства и различия мы связали с общностью определяемых экотоксикологической ситуацией особенностей загрязнения пищевых цепей для человека и животных. Между тем, консервативный характер рациона питания животных очевидно способствовал формированию у них возможно наиболее жестких условий для экспозиции. Именно такие жесткие условия обоснованы в качестве ключевого критерия безопасности на этапе предварительной (начальной) оценки риска для здоровья населения [26]. Поэтому биомониторинг по показателям биоаккумуляции конгенов ПХДД/Ф животными, относящимися к немигрирующим видам млекопитающих, будет способствовать получению характеристик доз прямого действия, локально ожидаемых в ближайшей перспективе.

Ограничением к обоснованному использованию получаемых на модельных видах животных характеристик доз (концентраций) прямого действия диоксинов для экстраполяции в показатели ожидаемой токсичности в условиях прямого действия на человека было и остается отсутствие необходимых для этого методов. Общепринятыми приемами, например, построением сложных прогностических моделей экспозиции и технологиями молекулярной токсикологии, и/или физиологически обоснованным

¹ Исследования выполняли авторы работы по программам Российско-Вьетнамского НИИТ Тропического центра, посвященных изучению отдаленных экологических и медико-биологических последствий химической войны (диоксинсодержащей рецептуры «Оранжевый агент») армии США во Вьетнаме в 1962-1971 гг. [21].

токсикологическим моделированием, разрабатывать эти методы очень сложно. Между тем, разработка их противоречит самой сути решаемых биомониторингом задач на начальном этапе работ по оценке риска – *выявления возможности* пагубного влияния химических веществ, загрязняющих среду, на здоровье человека [26]. Для получения таких по сути качественных оценок мы опираемся на результаты сопоставления показателей содержания диоксинов в организме животных и человека, связанные с этими веществами проявления патологии. Здесь распределение профилей и концентрации конгенов диоксинов в тканях животных и связанные с ними эффекты рассматриваются как индикаторы возможных мер (характеристик) негативного влияния этих веществ на экспонированных людей при сопоставимых условиях загрязнения их тканей.

Результаты эксперимента

Модельными видами для биомониторинга диоксинов, загрязняющих среду селитебных зон (поселение Картмазово, Новомосковский административный округ г. Москвы) в окрестностях длительно существующей и законсервированной свалки ТКО «Саларьево» (свалка), на первом этапе стали мелкие млекопитающие (малая лесная мышь *Sylvaeus uralensis*, рыжая полевка *Clethrionomys glareolus*, обыкновенная бурозубка *Sorex araneus*), карась *Carassius auratus gibelio* и кустарниковая улитка *Fruticicola fruticum*. Содержание диоксинов в тканях этих животных проанализировали во взаимосвязи с показателями судьбы этих веществ в окружающей среде. Ключевым результатом работ стали повышенные относительно абиотических проб значения концентраций диоксинов в организме животных, несколько поколений которых обитают в условиях длительного хронического воздействия малых доз. Отметим, что межвидовые и внутривидовые различия обсуждены ранее в аспекте экологических характеристик видов [17, 20]. Выраженность таких различий оказалась существенно меньше допущений, которые предполагает этап скрининга. Это позволило нам рассматривать полученные значения концентраций в пробах как общую совокупность.

Характеристики содержания диоксинов в тканях и развившейся у экспонированных людей диоксиновой патологии, выбранные для сопоставления с аналогичными показателями в тканях животных из окрестностей поселения Картмазово, были получены при обследовании населения и обитателей загрязненных диоксинами территорий экоцида вьетнамских провинций Куангчи и Биньзюнг [5, 8, 12, 14, 15, 17]. Результаты сопоставления показателей содержания диоксинов в изучаемых матрицах представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что обитатели выбранных для обследований территорий во Вьетнаме и России могли испытывать длительное опосредованное средой хроническое воздействие малых доз диоксинов (включая ТХДД), которое способствовало и прямому их действию. Средние и медианные значения показателей содержания ТХДД и общего количества диоксинов (WHO-TEQ₀₅) в тканях обследованных животных из окрестностей

свалки оказались даже выше, чем в тканях живущих в настоящее время вьетнамских крестьян.

Таблица 1. Содержание диоксинов в окружающей среде и тканях ее обитателей на территориях экоцида во Вьетнаме и в окрестностях свалки «Саларьево»

Table 1. Concentrations of dioxins in environmental and animal samples from the ecocide territories in Vietnam and sites in the vicinity of the landfill “Salariyevo”

Объекты исследования и количество проб		ТХДД, пг/г				WHO-TEQ ₀₅ , пг/г**			
		$\bar{X}^*$	Me*	min*	max*	$\bar{X}$	Me	min	max
Вьетнам	почвы, n = 23	0,5	0,4	0,01	1,25	0,8	1,1	0,03	2,8
	донные отложения, n = 9	0,2	0,3	0,01	1,35	1,0	1,2	0,12	2,6
	домашние животные (буйволы, свиньи), n = 8	0,3	0,3	0,02	0,42	0,4	0,5	0,03	0,7
	рыба, n = 18	0,1	0,14	0,01	0,34	0,3	0,2	0,02	0,4
	человек, n = 37	0,03	0,04	0,003	0,1	0,2	0,3	0,1	0,8
Россия	почвы, n = 10	0,1	0,1	0,07	0,11	1,1	1,0	0,9	1,3
	донные отложения, n = 21	0,1	0,1	0,02	0,12	1,8	2,6	0,26	1,3
	мелкие млекопитающие, n = 13 (объединенные пробы) [#]	0,2	0,2	0,07	0,3	2,1	1,1	0,4	13,0
	рыба (единичная проба)	0,2				1,1			
	улитки (единичная проба)	0,1				2,1			

* $\bar{X}$ – среднее арифметическое; Me – медиана; Min – наименьшее значение; Max – наивысшее значение (в пг/г сухого веса)

** показатели интегральной токсичности конгенеров в смеси, установленные ВОЗ в 2005 г.

[#] Каждая проба тканей животных содержала объединенный материал от нескольких особей для получения необходимой для анализа биомассы.

Отбор и анализ проб осуществляли в 2003-2008 гг. (Вьетнам) и 2015-2018 гг. (Россия)

Между тем, самые высокие показатели концентрации этих веществ в тканях человека не выходили за пределы концентраций ТХДД и WHO-TEQ₀₅ для животных на территории экоцида. Уже доказано, что распределение опосредованных средой доз прямого действия токсических веществ даже в однородных выборках носит асимметричный характер, а доля особей с наивысшим содержанием загрязнителя превышает долю относительно минимального [4]. Такая специфика позволяет выделить широко распространенные виды мелких млекопитающих как доступную практике биологическую модель для изучения общих закономерностей накопления диоксинов в условиях хронической экспозиции организмов малыми дозами экотоксикантов. Дополнительным аргументом в пользу такого выбора стали данные о сопоставимых уровнях содержания ТХДД в тканях домашних

животных (буйволы и свиньи) с территорий экоцида во Вьетнаме и мелких млекопитающих из природных популяций в окрестностях свалки «Саларьево» [17].

Этиологическая роль выявленного во Вьетнаме загрязнения тканей человека низкими дозами диоксинов проявилась в виде различных форм потери здоровья, которые детально были рассмотрены ранее [8, 14]. Особую озабоченность вызывают проявления диоксиновой патологии у детей в современных поколениях населения территорий экоцида [12]. Характеристика таких проявлений в обследованных группах из нескольких провинций включала изменения эколого-генетического и цитогенетического статусов, повышенный уровень встречаемости врожденных морфогенетических вариантов развития (в первую очередь челюстно-лицевых аномалий, К.07 по МКБ-10). Эндокринные нарушения проявились приростом частоты встречаемости женского гипогонадизма (8,5% против 4,9% в контроле) и сдвигами возраста полового созревания девочек (до 31% случаев позднего менархе против 19% в контроле), повышением частоты встречаемости нерегулярных месячных циклов (до 37% против 20% в контроле). Врачи зафиксировали очень высокий уровень встречаемости детей (до 89%) с различными формами функциональных и/или морфофункциональных отклонений, включая несоответствия локальным нормам параметров клинического анализа крови, сниженные значения индекса массы тела, прирост частоты встречаемости (более 2-х раз в год) и длительности течения (более 5 суток) острых инфекционных заболеваний (помимо малярии).

ВЫВОДЫ

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Экологическая ситуация на загрязненных диоксинами территориях в окрестностях свалки «Саларьево» может способствовать загрязнению этими веществами тканей обитателей в опасных для здоровья количествах, что может нанести вред населению расположенных рядом селитебных зон.
2. Несмотря на ряд ограничений, созданная и апробированная нами методическая база для обследования территорий в районе локальных выбросов диоксинов может рассматриваться как задел для разработки технологии биомониторинга за состоянием загрязненной диоксинами среды в реальном масштабе времени. Такое новшество будет способствовать существенному расширению арсенала средств, предназначенных для достоверной оценки производимых свалками выбросов диоксинов и, в конечном итоге, формированию научно обоснованных рекомендаций для управленческих решений в области минимизации риска для здоровья населения.

Список литературы:

1. Софронов Г.А. (2002). *Введение в токсикологию. В кн. Общая токсикология.* Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. М.: Медицина. С. 12 - 32.

2. Agents Classified by the IARC (International Agency for Research on Cancer) Monographs, Volumes 1–123. <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc> (дата обращения 26.06.2019).
3. Кунцевич А.Д. (1991). Систематизация и оценка степени риска суперэкоотоксикантов. *Успехи химии*, 60(3), С. 530 - 535.
4. Безель В.С. (2002). *Основы экологической токсикологии*. В кн. *Общая токсикология*. Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. М.: Медицина. С. 545 - 586.
5. Ключев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н. (2001). *Диоксины в России*. М.: ЮНЕП.
6. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. Межорганизационная программа по обоснованному управлению химическими веществами. ЮНЕП, 2003.
7. Li L., Wang Q., Qiu X., Dong Y., Jia S., Hu J. (2014). Field determination and QSPR prediction of equilibrium-status soil/vegetation partition coefficient of PCDD/Fs. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 278 - 286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.036>
8. *Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама* (2011). М.: Товарищество научных изданий КМК. 272 с.
9. Софронов Г.А., Рембовский В.Р., Родилов А.С., Могиленкова Л.А. (2019). Современные взгляды на механизмы токсического действия диоксинов и их санитарно-гигиеническое нормирование. *Медицинский академический журнал*, 19(1), 17 - 29.
10. Schiavon M., Torretta V., Rada E.L., Ragazzi M. (2016). State of the art and advances in the impact assessment of dioxins and dioxin-like compounds. *Environ. Monit. Assess.*, 188, 57. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5079-0>
11. Позняков С.П., Румак В.С., Софронов Г.А., Умнова Н.В. (2006). *Диоксины и здоровье населения. Научные основы выявления диоксиновой патологии*. Под ред. Д.С. Павлова, Г.А. Софронова. СПб.: Наука.
12. Софронов Г.А., Румак В.С., Умнова Н.В., Белов Д.А., Турбабина К.А. (2016). Возможные риски хронического воздействия малых доз диоксинов для здоровья населения: к методологии выявления токсических эффектов. *Медицинский академический журнал*, 16(3), 7 - 19.
13. *Стойкие органические загрязнители* (2013). Под ред. Б.Н. Филатова. Волгоград: ФМБА.
14. Румак В.С., Умнова Н.В., Софронов Г.А., Павлов Д.С. (2013). *Молекулярная токсикология диоксинов*. СПб.: Наука.
15. Sycheva L.P., Umnova N.V., Kovalenko M.A., Zhurkov V.S., Shelepchikov A.A., Roumak V.S. (2016). Dioxins and cytogenetic status of villagers after 40 years of Agent Orange application in Vietnam. *Chemosphere*, 144, 1415 - 1420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.009>
16. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Фешин А.Н., Румак В.С., Чинь Хак Щау, Нгуен Суан Чонг. (2011). *Современные уровни диоксинового загрязнения Вьетнама в регионах массированного распыления «Оранжевого агента» (на примере провинции Куанг Чи)*. В кн. *Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама*. М.: Товарищество научных изданий КМК. С. 76 - 113.
17. Sasamoto, T., Ushio, F., Kikutani, N., Saitoh Y., Yamaki Y., Hashimoto T., Horii S., Nakagawa J.I., Ibe A. (2006). Estimation of 1999–2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan. *Chemosphere*, 64(4), 634 - 641. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.057>
18. Розанов В.Н., Трегер Ю.А. (2011). Оценка выбросов диоксинов основных источников в РФ. *Экология и промышленность России*, 2, 32 - 35.
19. Румак В.С., Умнова Н.В., Левенкова Е.С., Турбабина К.А., Пивоваров Е.А., Шелепчиков А.А., Павлов С.Д. (2017). Диоксины в среде и организме животных вблизи полигона отходов производства и потребления: к методологии оценки риска для здоровья населения. *Экология человека*, 10, 9 - 15.

20. Roumak V.S., Levenkova E.S., Umnova N.V., Popov V.S., Turbabina K.A., Shelepchikov A.A. (2018). The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29), 29379 - 29386. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2933-y>
21. Румак В.С., Левенкова Е.С., Умнова Н.В. (2018). Диоксиноподобные вещества, загрязняющие среду: систематизация и оценка полученных данных. *Химическая безопасность*, 2 (2), 85-95. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14105>
22. Лошадкин Н.А., Голденков В.А., Дикий В.В., Пушкин И.А., Дружинин А.А., Рембовский В.Р., Дарьина Л.В., Хохоев Т.Х. (2002). Случаи массовых заболеваний «неясной этиологии»: токсикологические аспекты. Роль малых доз физиологически активных веществ. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева)*, 46(6), 46 - 57.
23. Pohjanvirta R., Viluksela M. (2020). Novel Aspects of Toxicity Mechanisms of Dioxins and Related Compounds. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(7), 2342. <https://doi.org/10.3390/ijms21072342>
24. Manikkam M., Tracey R., Guerrero-Bosagna C., Skinner M.K. (2012). Dioxin (TCDD) induces epigenetic transgenerational inheritance of adult onset disease and sperm epimutations. *PLoS ONE*, 7(9), e46249. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0046249>
25. Viluksela M., Pohjanvirta R. (2019). Multigenerational and transgenerational effects of dioxins. *Int. J. Mol. Sci.*, 20(12), 2947. <https://doi.org/10.3390/ijms20122947>
26. Руководство. Р 2.1.10.1920-04 Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М., 2004.
27. Криштопенко С.В., Тихов М.С., Попова Е.Б. (2001). *Парадоксальная токсичность*. Нижн. Новгород: Изд. Нижегородской государственной медицинской академии.
28. Hutton M. (1982). The role of wildlife species in the assessment of biological impact from chronic exposure to persistent chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 6(5), 471 - 478. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(82\)90028-8](https://doi.org/10.1016/0147-6513(82)90028-8)
29. Kunisue T., Watanabe M.X., Iwata H., Tsubota T., Yamada F., Yasuda M., Tanabe S. (2006). PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in wild terrestrial mammals from Japan: congener specific accumulation and hepatic sequestration. *Environmental Pollution*, 140(3), 525 - 535. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.07.020>
30. Murtomaa M., Viitala P., Hokkanen J., Pelkonen O., Rautio A. (2010). Xenobiotic metabolism of bank vole (*Myodes glareolus*) exposed to PCDDs. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 29, 19 - 23. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.09.002>
31. Ecke F., Berglund A.M.M., Rodushkin I., Engström E., Pallavicini N., Sörlin D., Nyholm E., Hörnfeldt B. (2018). Seasonal shift of diet in bank voles explains trophic fate of anthropogenic osmium? *Science of the Total Environment*, 624, 1634 - 1639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.056>
32. Мухачева С.В., Безель В.С. (2015). Тяжелые металлы в системе мать - плацента - плод у рыжей полевки в условиях загрязнения среды выбросами медеплавильного комбината. *Экология*, 6, 444-453. DOI: [10.7868/S0367059715060128](https://doi.org/10.7868/S0367059715060128)

References:

1. Sofronov, G.A. (2002). *Introduction to Toxicology*. In: *General Toxicology*. Eds. B.A. Kurlyandsky, V.A. Filov. M.: Medicina, pp. 12 - 32 (in Russ.).
2. Agents Classified by the IARC (International Agency for Research on Cancer) Monographs, Volumes 1–123. <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc> (accessed 26.06. 2019).
3. Kuntsevich, A.D. (1991). Systematic treatment and assessment of the risks due to superecotoxicants. *Russ. Chem. Rev.*, 60(3), 253 - 256.
4. Bezel, V.S. (2002). *Foundations of ecological toxicology*. In: *General Toxicology*. Eds. B.A. Kurlyandsky, V.A. Filov. M.: Medicina, 545 - 586 (in Russ.).

5. Klyuev, N.A., Kurlyandsky, B.A., Revich, B.A., & Filatov, B.N. (2001). *Dioxins in Russia*. M.: UNEP (in Russ.).
6. Methodological guide for identification and quantification of releases of dioxins and furans. Inter-organization program for management of chemicals. UNEP, 2003 (in Russ.).
7. Li, L., Wang, Q., Qiu, X., Dong, Y., Jia, S., & Hu J. (2014). Field determination and QSPR prediction of equilibrium-status soil/vegetation partition coefficient of PCDD/Fs. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 278 - 286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.036>
8. *Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam* (2011). M.: Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK, 186 p. (in Russ.).
9. Sofronov, G.A., Rembovskiy, V.R., Radilov, A.S., & Mogilenkova, L.A. (2019). Modern views on the mechanisms of the toxic action of dioxins and their hygienic rationing. *Med. Akademich. Zhurnal = Medical Academic Journal*, 19(1), 17 - 28 (in Russ.). <https://doi.org/10.17816/MAJ19117-28>
10. Schiavon, M., Torretta, V., Rada, E.L., & Ragazzi, M. (2016). State of the art and advances in the impact assessment of dioxins and dioxin-like compounds. *Environ. Monit. Assess.*, 188, 57. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5079-0>
11. Poznyakov, S.P., Roumak, V.S., Sofronov, G.A., & Umnova, N.V. (2006). *Dioxins and Human Health: The Scientific Basis for the Detection of Dioxin Pathology*. SPb.: Nauka (in Russ.).
12. Sofronov, G.A., Roumak, V.S., Umnova, N.V., Belov, D.A., & Turbabina, K.A. (2016) Chronicle exposure to low concentrations of dioxins and possible risks for human health: some aspects of toxic effects revealing. *Med. Akademich. Zhurnal = Medical Academic Journal*, 16(3), 7- 18 (in Russ.).
13. *Persistent Organic Pollutants*. Ed. B.N. Filatov (2013). Volgograd: FMBA (in Russ.).
14. Rumak, V.S., Umnova, N.V., Sofronov, G.A., & Pavlov, D.S. (2013). *Molecular toxicology of dioxins*. SPb: Nauka (in Russ.).
15. Sycheva, L.P., Umnova, N.V., Kovalenko, M.A., Zhurkov, V.S., Shelepchikov, A.A., & Roumak, V.S. (2016). Dioxins and cytogenetic status of villagers after 40 years of Agent Orange application in Vietnam. *Chemosphere*, 144, 1415 - 1420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.009>
16. Brodskii, E.S., Shelepchikov, A.A., Feshin, D.B., Roumak, V.S., Trinh, Khak Sau, & Nguyen, Xuan Truong (2011). *Current levels of contamination with dioxins of the Vietnam regions sprayed by "Agent Orange" (Quang Tri province as an example)*. In: *Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam*. M.: Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK. P. 76 - 112 (in Russ.).
17. Sasamoto, T., Ushio, F., Kikutani, N., Saitoh, Y., Yamaki, Y., Hashimoto, T., Horii, S., Nakagawa, J.I., & Ibe, A. (2006). Estimation of 1999–2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan. *Chemosphere*. 64(4), 634 - 641. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.057>
18. Rozanov, V.N., & Treger, Yu.A. (2011). Assessment of dioxins emission from major sources in the Russian Federation. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*, 2, 32 - 35 (in Russ.).
19. Roumak, V.S., Umnova, N.V., Levenkova, E.S., Turbabina, K.A., Pivovarov, E.A., Shelepchikov, A.A., & Pavlov, S.D. (2017). Dioxins in the Environment and the Body of Animals Near Landfill: to the Methodology of Public Health Risk Evaluation. *Ekologiya Cheloveka = Human Ecology*, 10, 9 - 15 (in Russ.).
20. Roumak, V.S., Levenkova, E.S., Umnova, N.V., Popov, V.S., Turbabina, K.A., & Shelepchikov, A.A. (2018). The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29), 29379 - 29386. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2933-y>
21. Roumak, V.S., Levenkova, E.S., & Umnova, N.V. (2018). Dioxin-like chemicals in the environment: Systemization and evaluation of public health risk data. *Khimicheskaya*

- Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2), 85 – 95 (in Russ.).
<https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14105>
22. Loshadkin, N.A., Goldenkov, V.A., Dikii, V.V., Pushkin, I.A., Druzhinin, A.A., Rembovskii, V.R., Daryina, L.V., & Khokhlov, T.Kh (2002). Cases of diseases with unknown etiology. Influence of low doses of physiologically active substances. *Ross. Khim. Zhurnal = Russian Chemical Journal*, 46(6), 46 - 57 (in Russ.).
 23. Pohjanvirta, R., & Viluksela, M. (2020). Novel Aspects of Toxicity Mechanisms of Dioxins and Related Compounds. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(7), 2342. <https://doi.org/10.3390/ijms21072342>
 24. Manikkam, M., Tracey, R., Guerrero-Bosagna, C., & Skinner, M.K. (2012). Dioxin (TCDD) induces epigenetic transgenerational inheritance of adult onset disease and sperm epimutations. *PLoS ONE*, 7(9), e46249. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0046249>
 25. Viluksela, M., & Pohjanvirta, R. (2019). Multigenerational and transgenerational effects of dioxins. *Int. J. Mol. Sci.*, 20(12), 2947. <https://doi.org/10.3390/ijms20122947>
 26. Guidelines for assessing risk to public health upon exposure of chemicals polluting the environment. Guide. R 2.1.10.1920-04. M., 2004 (in Russ.).
 27. Krishtopenko, S.V., Tikhov, M.S., & Popova, E.B. (2001). *Paradoxical toxicity*. Nizhny Novgorod: Nizhegorodsky State Medical Academy Publication (in Russ.).
 28. Hutton, M. (1982). The role of wildlife species in the assessment of biological impact from chronic exposure to persistent chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 6(5), 471 - 478. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(82\)90028-8](https://doi.org/10.1016/0147-6513(82)90028-8)
 29. Kunisue, T., Watanabe, M.X., Iwata, H., Tsubota, T., Yamada, F., Yasuda, M., & Tanabe, S. (2006). PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in wild terrestrial mammals from Japan: congener specific accumulation and hepatic sequestration. *Environmental Pollution*, 140(3), 525 - 535. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.07.020>
 30. Murtomaa, M., Viitala, P., Hokkanen, J., Pelkonen, O., & Rautio, A. (2010). Xenobiotic metabolism of bank vole (*Myodes glareolus*) exposed to PCDDs. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 29, 19 - 23. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.09.002>
 31. Ecke, F., Berglund, A.M.M., Rodushkin, I., Engström, E., Pallavicini, N., Sörlin, D., Nyholm, E., & Hörnfeldt, B. (2018). Seasonal shift of diet in bank voles explains trophic fate of anthropogenic osmium? *Science of the Total Environment*, 624, 1634 - 1639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.056>
 32. Mukhacheva, S.V., & Bezel', V.S. (2015). Heavy metals in the mother-placenta-fetus system in bank voles under conditions of environmental pollution from copper plant emissions. *Russian Journal of Ecology*, 46(6), 564 - 572. <https://doi.org/10.1134/S1067413615060120>



Биологическая активность краун-эфиров и их металлокомплексов

Н. Ю. Садовская¹✉, В. Н. Глушко¹, Л. И. Блохина¹, В. М. Ретивов^{1,2}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, e-mail: sadovskaya-n@mail.ru

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.11.2020 г., после доработки: 02.12.2020 г., принята в печать: 06.12.2020 г.

Аннотация – В обзорной статье обобщена информация о научных исследованиях за последние 40 лет, в которых изучались различные виды биологической активности краун-эфиров и их комплексов с ионами металлов. Краун-эфиры широко применяются в различных областях науки и техники. На основе краун-эфиров создаются принципиально новые методы анализа и селективной экстракции различных неорганических ионов, разделения изотопов радиоактивных элементов, получения специальных мономеров, полимеров и мембран, созданных для охраны окружающей среды от губительного воздействия радиоактивных отходов. Велик поток работ по применению производных краун-эфиров для создания фото- и хемосенсоров, селективных к катионам металлов, для фотометрического и флуоресцентного анализа почв и воды. В то же время краун-эфиры все больше изучаются и используются в отличных от традиционных областях науки, например, активно ведутся исследования биологического и медицинского потенциала данных соединений и их комплексов с металлами. Являясь ионофорами, краун-эфиры способны проявлять антибактериальную, противогрибковую и противоопухолевую активность. Производные краун-эфиров исследуются в качестве активных действующих соединений для химиотерапии опухолей или носителей лекарственных средств против раковых клеток. Активно ведется поиск противоопухолевых соединений для химиотерапии как среди производных краун-эфиров, так и среди их комплексов с ионами металлов. Отмечено, что для многих производных краун-эфиров установлена антибактериальная активность, причем в большинстве случаев против грамположительных бактерий. Противогрибковая и противопаразитарная активность краун-эфиров изучена крайне мало, хотя в литературе присутствуют данные об успешном опыте исследования краун-подобных структур в качестве противогрибковых веществ. Сделано заключение, что наиболее актуальным направлением исследования краун-эфиров и их металлокомплексов является возможность их применения в качестве противоопухолевых средств.

Ключевые слова: краун-эфиры, макрогетероциклы, металлокомплексы, биологическая активность.

Biological activity of crown ethers and their metal complexes

*Natalia Yu. Sadovskaya¹✉, Valentina N. Glushko¹, Lidia I. Blokhina¹,
and Vasilii M. Retivov^{1,2}*

¹Institute for Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia, e-mail: sadovskaya-n@mail.ru

²National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

Received: November 18, 2020, Revised: December 2, 2020, Accepted: December, 6, 2020

Annotation – The article summarizes information on scientific research, devoted to biological activity of crown ethers and their complexes with metal ions, over the past 40 years. Crown ethers are extensively used in multiple fields of science and technology. These compounds are applied for creating conceptually new methods of analysis and selective extraction of various inorganic ions, separation of isotopes of radioactive elements, and producing special monomers, polymers, and membranes designed to protect the environment from the harmful effects of radioactive waste. A broad scope of research deals with the use of crown ether derivatives for creating photo- and chemosensors selective to specific metal cations for photometric and fluorescent analysis of soil and water. Currently, crown ethers are increasingly being studied and used in nontraditional fields of science, for example, studies are being actively conducted on biological and medical potential of these compounds and their complexes with metals. Being well-known ionophores, crown ethers are able to exhibit antibacterial, antifungal, and antitumor activity. Crown ether derivatives are being investigated as active ingredients for tumor chemotherapy, or as carriers for drug delivery to cancer cells, or photosensitizers. An active search is underway for candidates of chemotherapeutic agents both among crown ether derivatives and their complexes with metal ions. Antibacterial activity has been detected for many crown ether derivatives, in most cases against gram-positive bacteria. The antifungal and antiparasitic activity of crown ethers has been poorly studied, although there are known examples of successful experience of applying crown-like structures as antifungal substances. The conclusion is made that the most relevant trend of crown ether mediated biological activity research is studying the possibility of their use as antitumor agents.

Keywords: crown ethers, macroheterocycles, metal complexes, biological activity.

ВВЕДЕНИЕ

Краун-эфиры представляют огромный интерес в области химии, биохимии и наук о материалах. Эти соединения широко применяются в катализе, используются для экстракции, транспортировки и капсулирования. Кроме того, на их основе возможно создание различных синтетических систем с заданными свойствами, разнообразными возможностями и программируемыми функциями.

Классические краун-эфиры представляют собой макроциклические простые полиэфиры, содержащие от 3 до 20 атомов кислорода, которые отделены друг от друга двумя и более атомами углерода. Эти соединения способны селективно связывать целый ряд ионов металлов [1]. В настоящее время разработаны и оптимизированы методики синтеза краун-эфиров, которые позволяют получать данные соединения в достаточном количестве для их широкого применения [2–5].

В настоящее время краун-эфиры активно изучаются и их множественные применения выходят далеко за пределы традиционной химии этих соединений [6]. Доказано, что краун-соединения проявляют антибактериальную [7], цитотоксическую [8], противопаразитарную [9] и противовирусную [10] активность [11].

Целью настоящего обзора является обобщение данных в опубликованных на момент написания обзора исследованиях, посвященных биологической активности краун-эфиров, их производных и их металлокомплексов.

1. Антибактериальная активность краун-эфиров

Краун-эфиры обладают способностью соединяться с ионами щелочных металлов за счет ион-дипольных взаимодействий. Такие лиганды, называемые также ионофорами, в настоящее время хорошо изучены. К ним относится, например, антибиотик валиномицин (полипептидного типа), молекула которого представляет собой почти плоское кольцо. Его диаметр соответствует размерам иона калия. Такие комплексы способны переходить через липидно-белковые слои и, следовательно, валиномицин может обеспечить специфический перенос ионов калия через мембраны. Это имеет существенное значение в механизме действия антибиотиков. Ионы других щелочных металлов связываются валиномицином в меньшей степени. Антибиотик грамицидин может переносить и ионы калия, и ионы натрия. Аналогично своим структурным предшественникам, краун-эфиры нередко проявляют антибактериальные свойства.

Краун-эфиры как ионофоры нарушают поток ионов, направленный в клетку или из нее, а бактерии (особенно грамположительные) очень чувствительны к этому эффекту. В подтверждение этого свойства рассмотрим ряд работ по исследованию антибактериальных свойств краун-эфиров.

В работах [12, 13] было показано, что замещенный 18-краун-6 проявляет ингибирующий эффект роста кишечной палочки (*E. coli*), и этот эффект зависит от присутствия ионов калия и натрия в питательной среде. В ходе исследования были разработаны различные подходы для приготовления антимикробных агентов на основе краун-эфиров, определены минимальные ингибирующие концентрации нескольких алкилзамещенных лариат-эфиров для подавления кишечной палочки (*E. coli*), сенной палочки (*B. subtilis*) и дрожжей (рис. 1а).

Авторы предложили механизм токсичности этих соединений, который зависит от способности этих структур переносить ионы. Вероятнее всего, краун-эфиры встраиваются в мембранный бислой и проводят катионы. На этот процесс существенное влияние оказывают гидрофобность и длина боковых цепей. Чувствительность протестированных организмов зависела от структуры их мембран. Сенная палочка и дрожжи были более чувствительны к действию агентов.

Авторы статьи [7] разработали группу новых краун-эфирных лигандов по типу основания Шиффа, которые также продемонстрировали заметную активность против различных микроорганизмов. Некоторые микроорганизмы были более восприимчивы к новым макроциклическим соединениям, чем к

стандартным антибиотикам (рис. 1b). Эти соединения обладали различной активностью, а чувствительность протестированных микроорганизмов указывала на различия в строении клеточных мембран у грамположительных и грамотрицательных бактерий: первые защищены однослойной мембраной, тогда как клеточная стенка последних имеет многослойную структуру; клеточная стенка дрожжей также обладает довольно сложным строением [7].

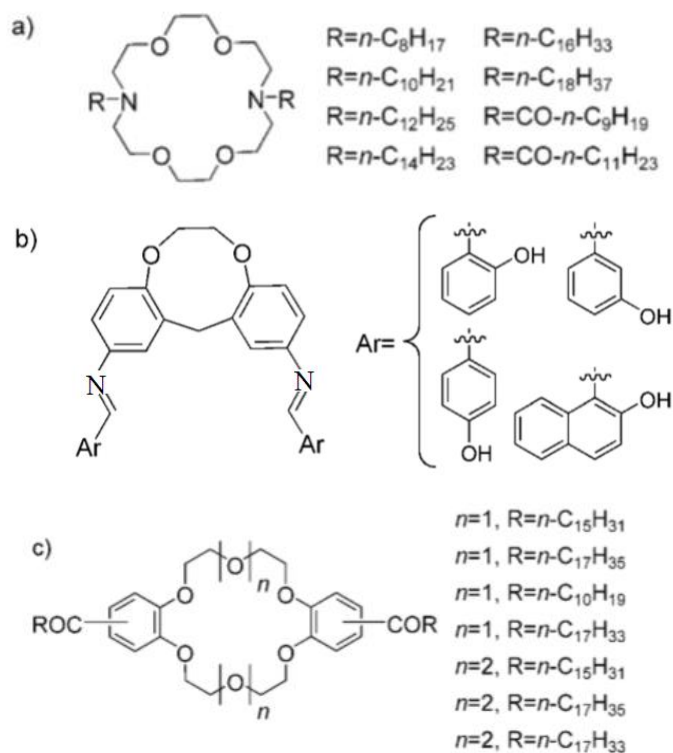


Рис. 1. Примеры различных потенциальных противомикробных препаратов на основе краун-эфиров: а) алкилзамещенные лариат-эфиры [14]; б) производные краун-эфиров по типу оснований Шиффа [7]; в) ацилзамещенные бензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 [15].

Fig. 1. Representative crown ether-based potential antimicrobial drugs: а) alkyl-substituted lariat ethers [14]; б) derivatives of crown ethers of Schiff base type [7]; в) acyl-substituted benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, and dibenzo-24-crown-8 [15].

Однако не все работы увенчались успехом, так, например, авторы [15] описали синтез и комплексообразующие свойства пальмитил-, стеарил-, олеил- и ундеценоилзамещенных бензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8, а также протестировали их антимикробную активность (рис. 1с). Тем не менее, никакой активности не наблюдалось против восьми стандартных бактериальных и грибковых штаммов.

В работе [16] были изучены азамacroциклы и их комплексы, выявлена их активность против ВИЧ посредством связывания с хемокиновым рецептором CXCR4, который действует как ключевой рецептор при ВИЧ-инфекции и множественных формах рака. На сегодняшний день существует несколько препаратов, прошедших клинические испытания, на основе азакраун-соединений [17]. Недавно [18] был разработан ингибитор CXCR4 на основе

комплекса пиридинсодержащего азраун-эфира с Mn^{2+} , который показал хорошие перспективы для использования против ВИЧ-инфекции [11].

В работе [19] изучались макроциклы, представляющие собой основания Шиффа, имеющие свойства синтетических нуклеаз, а позже были разработаны комплексы азраун-соединений с Cu^{2+} , Zn^{2+} и лантаноидами, способные расщеплять ДНК [20, 21]. Эти агенты могут быть сконструированы таким образом, чтобы блокировать генспецифическую транскрипцию для применения как в качестве антибиотиков, так и в химиотерапии.

Авторы [22] сообщили об исследовании антимикробной активности ряда краун-эфиров (рис. 2) против грамотрицательной *E. coli* и грамположительных *B. subtilis*, *Streptococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* и *Micrococcus lysodeikticus*. Из испытанных соединений производные дибензо-18-краун-6 были наиболее активны против грамотрицательной *E. coli*, а ди-*трет*-бутилдибензо- и дициклогексано-18-краун-6, показали хорошую активность против четырех грамположительных штаммов и небольшую активность против *E. coli*.

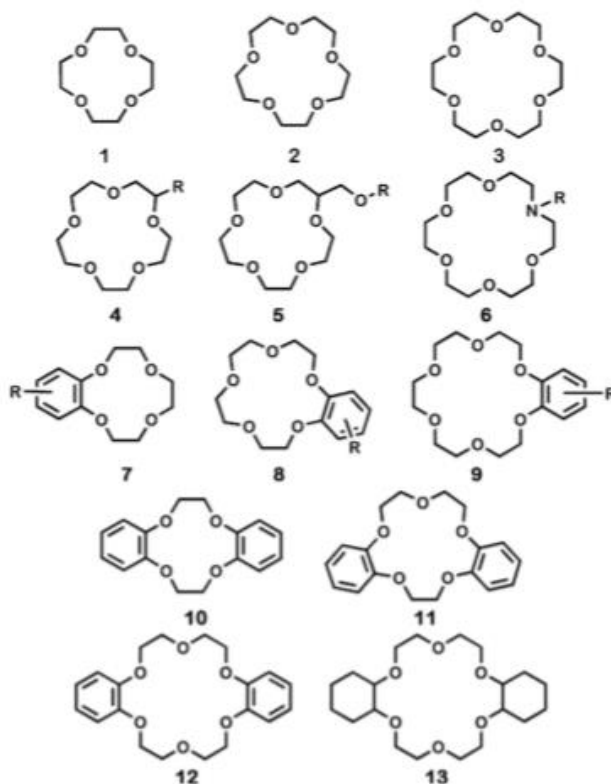


Рис. 2. Структуры краун-эфиров, исследованные в работе [22].

Fig. 2. Structures of crown ethers investigated in [22].

Анализ структур, исследованных в описанных работах, показывает, что природа заместителей оказывает значительное влияние на проявление антибактериальной активности краун-соединений. Существенное влияние оказывают гидрофобность и длина боковых цепей. Механизм токсичности основан на способности этих структур переносить ионы. Вероятнее всего, краун-эфиры встраиваются в мембранный слой и проводят катионы металлов. Чувствительность протестированных организмов зависит от структуры их

мембран, грамположительные бактерии защищены однослойной мембраной, тогда как клеточная стенка грамотрицательных бактерий имеет многослойную структуру, поэтому антибактериальные свойства краун-эфиров в отношении грамположительных бактерий проявляются довольно часто.

2. Антипаразитарная активность

Было показано, что некоторые ионофоры обладают антипаразитарной активностью (например, противомаларийной или противококцидальной) [9], на основании чего были предприняты попытки разработать эффективные структуры краун-эфиров для использования их в качестве антипаразитарных препаратов. Так, например, Браун (Brown) и Фубистер (Foubister) синтезировали краун-соединения с размером колец от 14 до 30 атомов, которые продемонстрировали противококцидальную активность *in vitro* против *Eimeria tenella*. Но, к сожалению, эти соединения не проявили активности в экспериментах на животных (*in vivo*) [23]. Вследствие малого количества публикаций можно заключить, что краун-эфиры и их производные либо не обладают антипаразитарной активностью, либо недостаточно исследованы в данном направлении.

3. Противогрибковая активность

Некоторые краун-эфиры проявляют значительную противогрибковую активность против некоторых видов грибов, разрушающих древесину (фитопатогенные грибы), а также некоторых видов трихофитонов (*Trichophyton*), вызывающих дерматомикоз. Яги (Yagi) и соавторы показали, что среди 26 испытанных краун-эфиров относительно высокую активность продемонстрировал 3,5-ди-*тпет*-бутилбензо-15-краун-5. Незамещенные аналоги или краун-эфиры с полярными заместителями были неактивны относительно *Tyromyces palustris*, *Picnoporous coccineus*, *Coriolous versicolor*, *Pyricularia filamentosa*, *Fusarium* sp., *Trichophyton rubrum*, *Trichophyton* sp. [24].

Краун-эфиры, производные кумарина были синтезированы в работе [25] реакциями 4',5'-бис(бромметил)-бензо-15-краун-5(3) с 4-гидроксикумарином и 7-гидроксикумарином. Соединения хромон-краун-эфира были синтезированы реакциями конденсации 4'-амино-бензо-15-краун-5 с 3-формилхромоном и 6-метил-3-формилхромоном в различных средах. Соединения проявили значительную противогрибковую активность относительно *Candida albicans*. Кроме того, все эти вещества были исследованы на антибактериальную активность в отношении патогенных штаммов *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* H, *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus*, *Shigella dysenteriae* type 2, *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella pneumonia* sp., *Serratia marcescens* sp. и показали удовлетворительную антибактериальную активность (рис. 3).

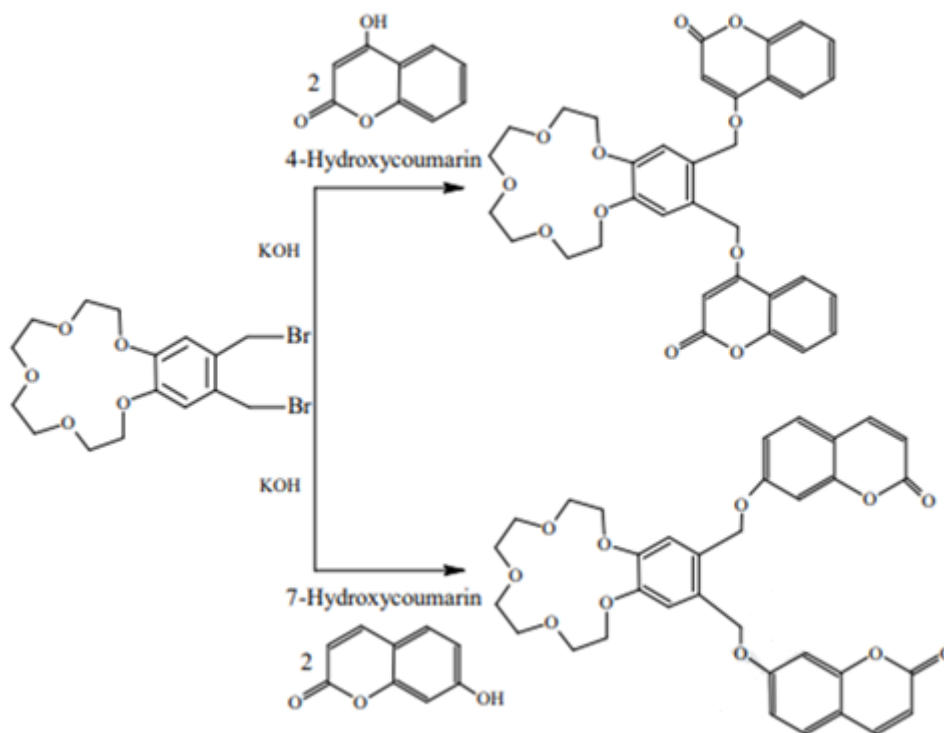


Рис. 3. Синтез новых кумарин-краун-эфирных соединений [25].

Fig. 3. Synthesis of new coumarin based crown ether compounds [25].

Производные краун-эфиров, содержащие заместители нафтохинона (рис. 4) в кольце, проявили противогрибковую активность в отношении *Candida* [26]. В работах [27, 28] другие сульфопроизводные краун-эфиров (рис. 5) были определены как потенциальные противогрибковые соединения.

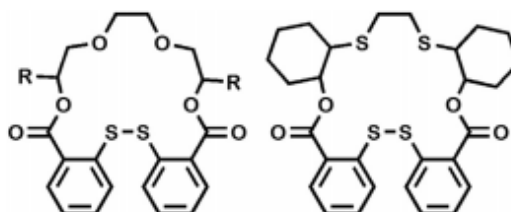


Рис. 4. Представители тиамacroциклов, проявляющие активность против бактерий и грибов [26].

Fig. 4. Representative thiamacrocycles, which are active against bacteria and fungi [26].

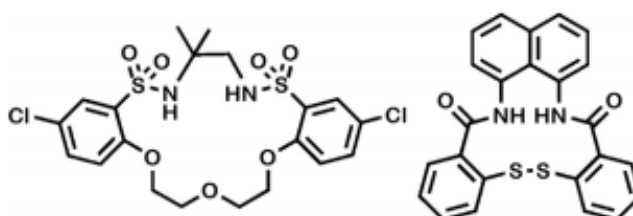


Рис. 5. Серосодержащие макроциклы, обладающие токсичностью против бактерий и грибов [28].

Fig. 5. Sulfur-containing macrocycles exhibiting toxicity against bacteria and fungi [28].

4. Противоопухолевая активность

В связи с ростом онкологических заболеваний, особенно важным и интересным направлением изучения краун-эфиров является оценка возможности их применения для лечения опухолей. Производные краун-эфиров исследуются в качестве активных действующих соединений для химиотерапии опухолей, носителей лекарственных препаратов к раковым клеткам.

Созданы амфифильные производные краун-эфиров, которые осуществляют контролируемую доставку к опухоли 5-флуорацита, известного противоопухолевого соединения [29].

Конъюгаты порфиринов и краун-эфиров могут быть использованы в качестве объектов для фотодинамической терапии рака, которая заключается в том, что вводимый в организм краун-содержащий порфирин способен накапливаться в опухоли, после чего при действии лазерного излучения происходит разрушение раковых клеток [30–32].

Активно ведется поиск противоопухолевых соединений для химиотерапии как среди производных краун-эфиров [33, 34], так и среди их комплексов с ионами металлов [35].

Авторы [36] изучали потенциальную антипролиферативную/противоопухолевую активность незамещенных краун-эфиров и их производных *in vitro*, а также сравнивали полученные результаты с активностью валиномицина. Для проведения экспериментов были выбраны следующие производные: 18-краун-6, дибензо-24-краун-8 и дибензо-30-краун-10 и некоторые азакрауны. Все эти соединения, кроме краун-эфира **9** (рис. 6), обладают преимущественной селективностью по отношению к калию, но не натрию. Полученные результаты ясно показали, что краун-эфиры обладают выраженной ингибирующей активностью роста опухолевых клеток. Согласно полученным результатам наиболее активными соединениями были: ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (соединение **3**), цитотоксичность которого проявлялась в субмикромольном диапазоне (то есть активность этого соединения все еще более низкая, чем активность валиномицина); ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (соединение **5**), значение IC_{50} которого примерно составляет 2 ммоль (рис. 7).

Эти эксперименты четко демонстрируют, что заместители оказывают значительное влияние на активность краун-эфиров, поскольку увеличивают их гидрофобность, что, вероятно, помогает этим соединениям встраиваться в мембраны. Тем не менее, ни липофильность, ни константы связывания ионов K^+ , не демонстрируют линейную корреляцию с антипролиферативной активностью, указывая на то, что только сочетание различных молекулярных свойств определяют биологическую активность всей химической структуры.

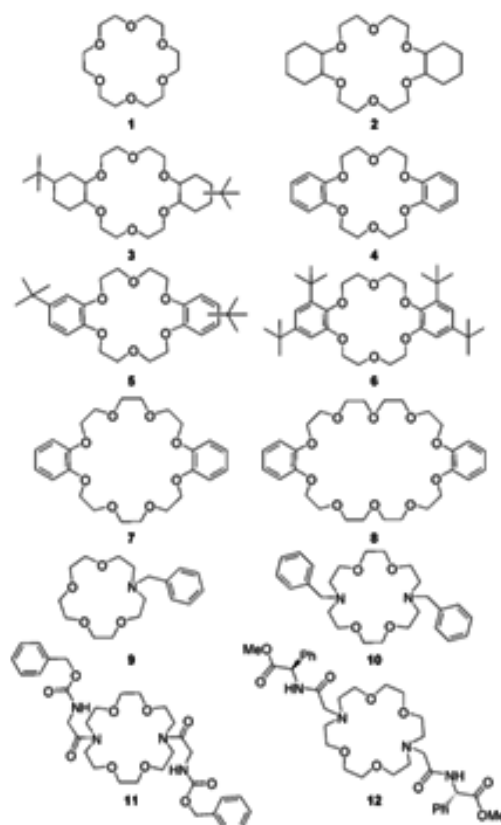


Рис. 6. Структурные формулы различных краун-эфирных соединений, протестированных на антипролиферативную активность в работе Марьянович и др. [36].

Fig. 6. Structural formulas of various crown ether compounds tested for antiproliferative activity in the work of Marjanovic et al. [36].

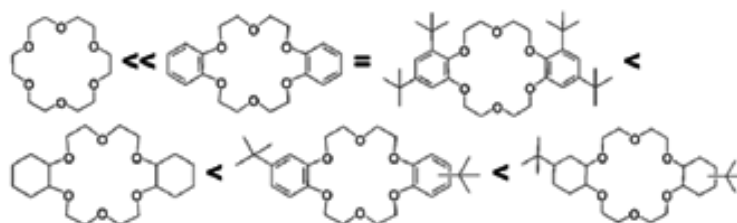


Рис. 7. Сравнение ингибирующей активности роста опухолевых клеток, измеренной в значениях IC_{50} , для разных краун-эфиров [36].

Fig. 7. Comparison of tumor cell growth inhibitory activity, measured as IC_{50} values, for different crown ethers [36].

Мирходжаев (Mirkhodjaev) и его коллеги изучили механизм противоопухолевого действия диацетил-, дивалерил- и динаноноилдibenзо-18-краун-6 *in vivo*. Они пришли к выводу, что диацетилдibenзо-18-краун-6 ингибировал рост опухоли, блокируя кальциевые каналы, тогда как дивалерилдibenзо-18-краун-6, напротив, действовал как ионофор Ca^{2+} и даже стимулировал рост саркомы у крыс [37].

Производные 4,13-диаза-18-краун-6 (рис. 8), имеющие различные противоионы, были проанализированы и проявили антипролиферативную активность у мышей [38].

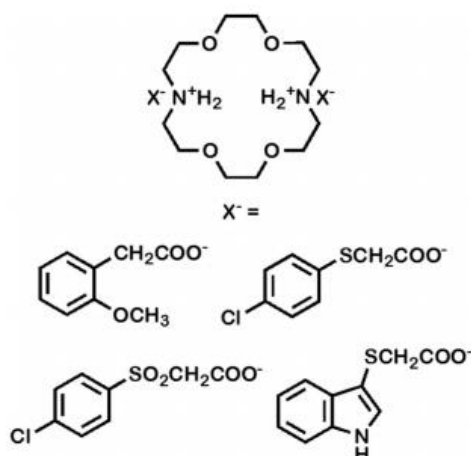


Рис. 8. Депротонированные соли 4,13-диаза-18-краун-6, имеющие различные противоионы, проанализированные на иммуносупрессивную и антипролиферативную активность у мышей [38].

Fig. 8. Deprotonated salts of 4,13-diaza-18-crown-6 with different counterions, analyzed for immunosuppressive and antiproliferative activity in mice [38].

Другим примером выявленной антипролиферативной активности краун-эфиров являются исследования, отраженные в патенте США [39], в котором описаны лариат-эфиры на основе 18-краун-6 с адамантиловыми боковыми заместителями (рис. 9).

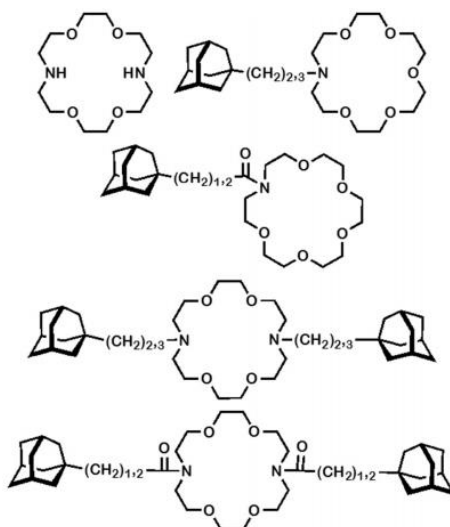


Рис. 9. Лариат-эфиры на основе 18-краун-6 с адамантиловыми боковыми заместителями, проявляющие антипролиферативную активность и цитотоксичность для нескольких линий опухолевых клеток [39].

Fig. 9. Lariat ethers based on 18-crown-6 with adamantyl substituted side chains, exhibiting antiproliferative activity and cytotoxicity for several tumor cell lines [39].

Тестирование показанных соединений проводилось на клеточных линиях человека. Были использованы линии MCF-7 (рак молочной железы), SW 620 (рак толстой кишки), HCT 116 (рак толстой кишки), MOLT-4 (острый лимфобластный лейкоз), H 460 (рак легких), HeLa (шейка матки карцинома), рак поджелудочной железы. В патенте приводится подробное описание

процедуры проведения биологической оценки. Представлены табличные данные IC_{50} относительно указанных выше клеточных линий. Активность 4,13-диаза-18-краун-6 была крайне низкой, а высокая активность против клеточных линий была получена с помощью двухцепочечных лариат-эфиров [39].

Бирон (Biron) с коллегами разработали и создали пептидные наноструктуры, содержащие несколько макроциклических колец, обладающие биологической активностью (рис. 10). Антимикробной активности для этих пептидных наноструктур обнаружено не было. Тем не менее, наблюдалась значительная цитотоксичность этих краун-пептидов против опухолевых клеток молочной железы и лейкозных клеток. При этом подчеркивается, что длина такой наноструктуры должна быть 3–4 нм, чтобы встраиваться и эффективно формировать поры в клеточной мембране, вызывая, таким образом, цитотоксичность [8].

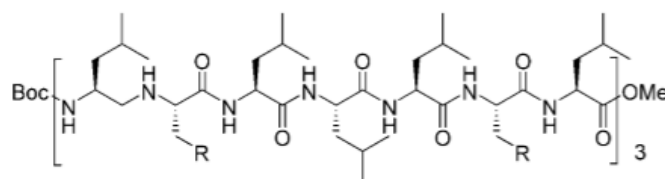


Рис. 10. Наноструктура краун-пептида [8].

Fig. 10. Crown peptide nanostructure [8].

В работе [40] функционализированные краун-эфиры были разработаны для взаимодействия с ДНК, с целью алкилировать и расщепить ее, чтобы индуцировать противоопухолевую активность. Акцент был сделан на совместное воздействие двух различных функциональных частей: одна из них выполняла ДНК-интеркалирующую функцию, а другая связывала ионы металлов. Были проведены исследования по изучению способности связывания ДНК и интеркаляции различных краун-соединений с вариантными боковыми цепями (рис. 11 а, б) [41].



Рис. 11. Структуры краун-эфиров, синтезированные для взаимодействия с ДНК, где субъединица: а) антрахинон или б) акридин [41, 42].

Fig. 11. Structures of crown ethers synthesized for interaction with DNA with a subunit based on: а) anthraquinone, or б) acridine [41, 42].

Интеркаляторы ДНК, связанные с краун-эфиром, такие как производные акридина и антрахинона, действительно продемонстрировали усиленное связывание с ДНК в присутствии определенных ионов металлов, благодаря

координационным свойствам краун-эфирных фрагментов, которые связывали эти катионы, стабилизируя, таким образом, комплекс [41].

В работе [42] описан синтез флуоресцентных лигандов акридоно- и тиакридоно-18-краун-6 с химиотерапевтическим применением (рис. 12).

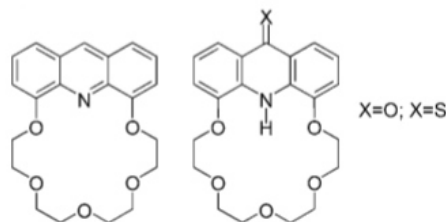


Рис. 12. Флуоресцентные лиганды акридино- и (тио)акридоно-18-краун-6 [42].

Fig. 12. Fluorescent ligands of acridine- and (thio)acridone-18-crown-6 [42].

В работах [43–45] авторы смогли создать соединения, которые алкилируют и расщепляют ДНК, а также останавливают рост раковых клеток, их структуры приведены на рисунке 13.

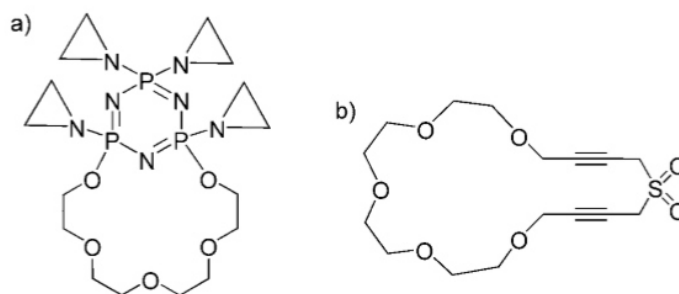


Рис. 13. Краун-эфирные соединения, предназначенные для ковалентной модификации (алкилирования) и расщепления ДНК: а) тетра(азиридирил)лариатный эфир [43]; б) бис(пропаргил)сульфонкраун-эфир [44].

Fig. 13. Crown ether-based compounds designed for covalent modification (alkylation) and DNA cleavage: a) tetra(aziridinyl) lariat ether [43]; b) bis(propargyl) sulfone crown ether [44].

Азиридинпроизводные алкилирующие агенты являются сильными противоопухолевыми препаратами, однако их действие сопряжено с нежелательными побочными эффектами, такими как токсичность для костного мозга. Поэтому множество исследований было направлено на то, чтобы свести к минимуму этот существенный недостаток путем присоединения различных заместителей с противоопухолевыми фрагментами. Работа [43] посвящена разработке соединений, содержащих азиридиновые группы, связанные с краун-содержащим циклотрифосфазеном, что должно было улучшить терапевтические свойства азиридилилциклофосфазенов. Для этого был синтезирован тетра(азиридирил)лариатный эфир и была протестирована его противоопухолевая активность *in vitro*, а также проведен скрининг связанной со СПИДом лимфомы. Это соединение продемонстрировало высокую цитостатическую активность в результате взаимодействия с ДНК, посредством синергического эффекта взаимодействующего с металлом центра и алкилирующей способности азиридиновой группы. В результате повреждения

ДНК происходит остановка пролиферации клеток, что позволяет считать данное соединение цитостатическим препаратом (рис. 14) [43].

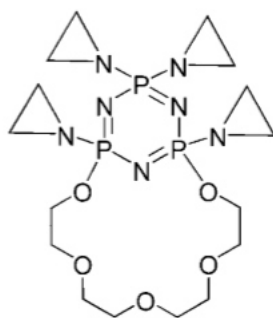


Рис. 14. Тетра(азиридирил)лариатный эфир [43].

Fig. 14. Tetra(aziridinyl) lariat ether [43].

В работе [46] синтезировали и исследовали биологическую активность ряда этилацильных производных на основе 18-краун-6 (рис. 15). Антипролиферативное действие *in vitro* продемонстрировало значительную активность в отношении клеточных линий человека HBL-100, HeLa, SW1573 и WiDr. Антимикробная оценка показала, что три полиароматических соединения были активны против золотистого стафилококка (значения MIC₉₀ от 8,3 мкм до 50 мкм).

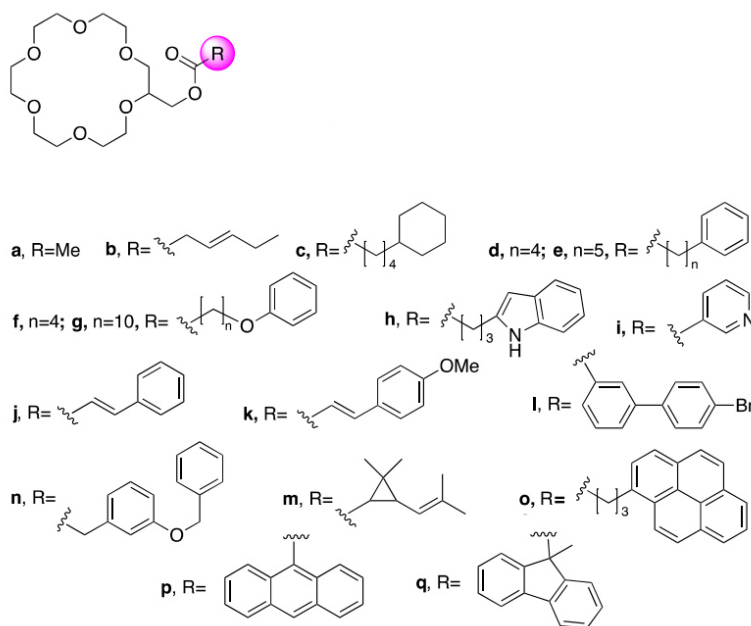


Рис. 15. Строение этилацильных производных на основе 18-краун-6 [46].

Fig. 15. Structure of 18-crown-6 ethyl acyl derivatives [46].

Открытие противоопухолевой активности цисплатина дало толчок к исследованию цитотоксических свойств против раковых клеток комплексов органических соединений с другими металлами. Доказано, что комплексы меди, кобальта, никеля, палладия, рутения с органическими лигандами вызывают апоптоз раковых клеток [47–49]. Считается, что противоопухолевый

эффект соединений платины обусловлен реакцией между платиновым центром и нуклеофильными участками ДНК. В случае цисплатина, например, основные аддукты генерируются внутрицепочечными поперечными связями, соединяющими цисплатин с двумя соседними гуанинами [50].

Так, например, известны недавние разработки комплексов платины на основе азакраун-эфиров, аналогов цисплатина. Авторы отмечают меньшую цитотоксичность по сравнению с цисплатином, однако лучшее проникновение и связывание с ДНК [35, 51].

Синтезированы связывающие и алкилирующие агенты на основе платины, содержащие краун-эфирные фрагменты, с целью проверки их потенциальной противоопухолевой активности. Структуры соединений содержат сложные краун-эфиры и бипиридиловые комплексы с платиной, а также от 3 до 5 этиленгликольных звеньев. Эти соединения показали умеренную цитотоксичность в отношении лейкозных клеток (рис. 16) [52]. Другим примером препарата на основе платины с потенциальным противоопухолевым эффектом является комплекс 18-краун-6-тетракарбокси-бис-диаминплатины(II) (рис. 17).

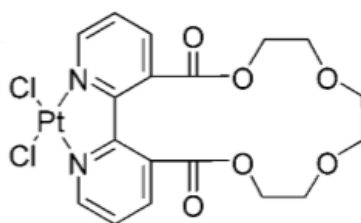


Рис. 16. Бипиридилплатиновый комплекс [52].

Fig. 16. Bipyridyl platinum complex [52].

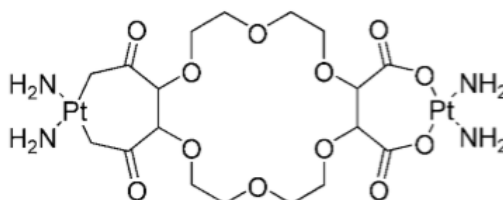


Рис. 17. Комплекс 18-краун-6-тетракарбоксибис-диаминплатины(II) [53].

Fig. 17. 18-Crown-6-tetracarboxybis-diamineplatinum(II) complex [53].

Противоопухолевую активность этого комплекса проверили на различных опухолевых моделях. В целом, полученные результаты были сопоставимы с соответствующей активностью цисплатина. Чувствительность к новому препарату проявили даже клетки, устойчивые к цисплатину. Кроме того, токсичность представленного платинового комплекса *in vivo* была значительно ниже [53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования краун-эфиров в отношении их биологической активности показывают весьма неплохие результаты. Антибактериальная активность

определена у многих производных краун-эфиров и определяется в большинстве случаев для грамположительных бактерий. Противогрибковая и противопаразитарная активность краун-эфиров, судя по литературным данным, изучена крайне мало, хотя в литературе присутствуют данные об успешном опыте исследования краун-подобных структур в качестве противогрибковых активных веществ.

Самым актуальным направлением исследования краун-эфиров и их металлокомплексов является возможность применения этих соединений в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов. Производные краун-эфиров исследуются в качестве как активных действующих соединений для химиотерапии опухолей, так и носителей лекарственных препаратов к раковым клеткам.

Особый успех достигнут в исследовании комплексов платины и меди на основе азкараун-эфиров, аналогов известного цисплатина. Новые соединения имеют высокую цитотоксичность и высокую степень связывания с ДНК раковых клеток.

Список литературы:

1. Хираока М. (1986). *Краун-соединения. Свойства и применения*. М.: Мир.
2. Педерсен Ч.Дж., Крам Д.Дж. (1989). *Открытие краун-эфиров. Получение молекулярных комплексов типа хозяин-гость: Нобелевская лекция*. М.: Знание.
3. Dmitrieva S.N., Churakova M.V., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Gromov S.P. (2011). New approach to the synthesis of dibenzodiazacrown ethers by ring transformation of dibenzocrown ether. *Tetrahedron*, 67(14), 2530 - 2535. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.038>
4. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Певцова Л.А., Белусь С.К. (2014). Особенности получения бензоаза-12-крауна-4 методом конденсации о-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля. *Журнал общей химии*, 84(11), 1780 - 1785.
5. Глушко В.Н., Цирульников Н.В., Блохина Л.И., Певцова Л.А., Садовская Н.Ю., Фетисова Т.С., Подмарева О.Н. (2013). Технология получения макроциклического полиэфира дибензо-18-крауна-6 – эффективного реагента многоцелевого назначения. *Наукоемкие технологии*, 14(3), 005 - 010.
6. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Жила М.Ю., Белусь С.К. (2019). Синтез и исследование медных комплексов некоторых азометиновых производных монобензокраун-эфиров. *Журнал общей химии*, 89(3) 412 - 418. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19030120>
7. Yildiz M., Kiraz A., Dülger B. (2007). Synthesis and antimicrobial activity of new crown ethers of Schiff base type. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(3), 215 - 224. <https://doi.org/10.2298/JSC0703215Y>
8. Biron E., Otis F., Meillon J.-C., Robitaille M., Lamothe J., Van Hove P., Cormier M.E., Voyer N. (2004). Design, synthesis, and characterization of peptide nanostructures having ion channel activity. *Bioorg. Med. Chem.*, 12(6), 1279 - 1290. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2003.08.037>
9. Gumila C., Ancelin M.L., Delort A.M., Jeminet G., Vial H.J. (1997). Characterization of the potent in vitro and in vivo antimalarial activities of ionophore compounds. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 41(3), 523 - 529. <https://doi.org/10.1128/AAC.41.3.523>
10. Зубенко А.Д., Бахарева А.А., Федорова О.А. (2018). Разработка компонентов радиофармпрепаратов на основе пиридинсодержащих азкараун-соединений. *Успехи в химии и химической технологии*, 32(5), 35 - 37.
11. Зубенко А.Д. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2019.

12. Tso W.W., Fung W.-P., Tso M.Y. (1981). Variability of crown ether toxicity. *Journal Inorg. Biochem.*, 14(3), 237 - 244. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)80003-3)
13. Tso W.W., Fung W.-P. (1980). Intracellular potassium level: possible trigger for bacterial logarithmic growth. *Inorg. Chim. Acta*, 46, L33 - L34. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84130-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84130-4)
14. Leevy W.M., Weber M.E., Gokel M.R., Hughes-Strange G.B., Daranciang D.D., Ferdani R., Gokel G.W. (2005). Correlation of bilayer membrane cation transport and biological activity in alkyl-substituted lariat ethers. *Org. Biomol. Chem.*, 9(3), 1647 - 1652. <https://doi.org/10.1039/B418194H>
15. Ugras H.I., Cakir U., Azizoglu A., Kilic T., Erk C. (2006). Theoretical and biological activity study on the acyl-substituted benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8. *Journal Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 55, 159 - 165. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570430639>
16. Timmons J.C., Hubin T.J. (2010). Preparations and applications of synthetic linked azamacrocyclic ligands and complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 1661 - 1685. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.018>
17. Steen A., Rosenkilde M.M. (2012). *Molecular pharmacology of CXCR4 inhibition. Novel Developments in Stem Cell Mobilization*. Boston, MA: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1960-0_2
18. Hamal S., Dhuys T., Rowley W.F., Vermeire K., Aquaro S., Frost B.J., Bell T.W. (2015). Metal complexes of pyridine-fused macrocyclic polyamines targeting the chemokine receptor CXCR4. *Organic & biomolecular chemistry*, 13, 10517 - 10526. <https://doi.org/10.1039/C5OB01557J>
19. Franklin S.J. (2001). Lanthanide-mediated DNA hydrolysis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5, 201 - 208. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(00\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(00)00191-5)
20. Laine M., Lonnberg T., Helkearo M., Lonnberg H. (2016). Cleavage of short oligoribonucleotides by a Zn^{2+} binding multi-nucleating azacrown conjugate. *Inorganica Chimica Acta*, 452, 111 - 117. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.030>
21. Khoramdareh Z.K., Hosseini-Yazdi S.A., Spingler B., Khandar A.A. (2014). Copper(II) and zinc(II) complexes of mono- and tri-linked azacrown macrocycles: Synthesis, characterization, X-ray structure, phosphodiester hydrolysis and DNA cleavage. *Inorganica Chimica Acta*, 415, 7 - 13. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.022>
22. Konup L.A., Konup I.P., Sklyar V.E., Kosenko K.N., Gorodnyuk V.P., Fedorova G.V., Nazarov E.I., Kotlyar S.A. (1989). Antimicrobial activity of aliphatic and aromatic crown ethers. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 23, 402 - 408. <https://doi.org/10.1007/BF00758292>
23. Brown G.R., Foubister A.J. (1983). Anticoccidial activity of crown polyethers. *Journal Med. Chem.*, 26(4), 590 - 592. <https://doi.org/10.1021/jm00358a025>
24. Yagi K., Garcia V., Rivas M.E., Salas J., Camargo A., Tabata T. (1984). Antifungal activity of crown ethers. *Journal Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2, 179 - 184. <https://doi.org/10.1007/BF00663254>
25. Gül D.S., Ogutcu H., Hayvali Z. (2020). Investigation of photophysical behaviours and antimicrobial activity of novel benzo-15-crown-5 substituted coumarin and chromone derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1204, 127569. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127569>
26. Huang S.T., Kuo H.S., Hsiao C.L., Lin Y.-L. (2002). Efficient synthesis of 'redox-switched' naphthoquinone thiol-crown ethers and their biological activity evaluation. *Bioorg. Med. Chem.*, 10(6), 1947 - 1952. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(02\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(02)00004-4)
27. Sadeghian A., Seyedi S.M., Sadeghian H., Hazrathoseyni A., Sadeghian M. (2007). Synthesis, biological evaluation and QSAR studies of some new thioether-ester crown ethers. *Journal Sulfur Chem.*, 28, 597 - 605. <https://doi.org/10.1080/17415990701670718>
28. Eshghi H., Rahimizadeh M., Zokaei M., Eshghi S., Eshghi S., Faghihi Z., Tabasi E., Kihanyan M. (2011). Synthesis and antimicrobial activity of some new macrocyclic bis-sulfonamide and disulfides. *Eur. J. Chem.*, 2(1), 47 - 50. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.2.1.47-50.260>

29. Muzzalupo R., Nicoletta F.P., Trombino S., Cassano R., Iemma F., Picci N. (2007). A new crown ether as vesicular carrier for 5-fluoruracil: Synthesis, characterization and drug delivery evaluation. *Coll. and Surf. B: Biointerfaces*, 58(2), 197 - 202.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.03.010>
30. Jahan M., Safari N., Khosravi H. (2005). Crown ether-appended porphyrins and metalloporphyrins: Synthesis, characterization and metal ions interaction. *Polyhedron*, 24(13), 1682 - 1688. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.04.033>
31. Liu Y.-C., Kuo M.-C., Lee C.-W., Liang Y.-R., Lee G.-H., Peng S.-M., Yeh C.-Y. (2008). Synthesis, structure, and cation complexation of a novel crown ether porphyrin. *Tetrahedron Letters*, 49(50), 7223 - 7226. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.10.014>
32. Li X.D., Zhu Y.C., Yang L.J. (2012). Crown ether-appended Fe(III) porphyrin: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen. *Chinese Chem. Lett.*, 23(3), 375 - 378. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2011.12.011>
33. Supek F., Ramljak T.S., Marjanovi M. (2011). Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantane-substituted diaza-crowns. *Eur. J. of Med. Chem.*, 46(8), 3444 - 3454.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.05.009>
34. Karawajew L., Glibin E.N., Maleev V.Ya., Czerwony G., Dorken B., Davies D.B., Veselkov A.N. (2000). Role of crown-like side chains in the biological activity of substituted-phenoxazone drugs. *Anticancer Drug Des.*, 15(5), 331 - 338.
35. Jansen B.A., Wielaard P., Dulk H., Brouwer J., Reedijk J. (2002). Oxa-aza crown ethers as ligands for mixed-ligand cisplatin derivatives and dinuclear platinum anticancer drugs. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 9, 2375 - 2379. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200209\)2002:9<2375::AID-EJIC2375>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200209)2002:9<2375::AID-EJIC2375>3.0.CO;2-B)
36. Marjanovic M., Kralj M., Supek F., Frkanec L., Piantanida I., Smuc T., Tusek-Bozic L. (2007). Antitumor potential of crown ethers: structure-activity relationships, cell cycle disturbances, and cell death studies of a series of ionophores. *Journal Med. Chem.*, 50(5), 1007 - 1018.
<https://doi.org/10.1021/jm061162u>
37. Mirkhodjaev U.Z., Boldyrev V.A., Yarishkin O.V., Tashmukhamedov B.A. (2005). Antitumor potential of crown ethers: structure-activity relationships, cell cycle disturbances, and cell death studies of a series of ionophores. *Journal Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 53, 191 - 196.
<https://doi.org/10.1007/s10847-005-2021-z>
38. Adamovich S.N., Mirskova A.N., Mirskov R.G., Perminova O.M., Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Voronkov M.G. (2010). New quaternary ammonium salts and metal complexes of organylheteroacetic acids with diaza-18-crown-6 ether. *Russ. J. Gen. Chem.*, 80, 1007 - 1010. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050269>
39. Пат. 8389505 СИИА, 2011.
40. Vogel S., Rohr K., Dahl O., Wengel J. (2003). A substituted triaza crown ether as a binding site in DNA conjugates. *Chem. Commun.*, 1006 - 1007. <https://doi.org/10.1039/B301100C>
41. Fukuda R., Takenaka S., Takagi M. (1990). Metal ion assisted DNA-intercalation of crown ether-linked acridine derivatives. *Journal Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1028 - 1030.
<https://doi.org/10.1039/C39900001028>
42. Huszthy P., Kontos Z., Vermes B., Pinter A. (2001). Synthesis of novel fluorescent acridono- and thioacridono-18-crown-6 ligands. *Tetrahedron*, 57(23), 4967 - 4975.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00408-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00408-2)
43. Brandt K., Kruszyński R., Bartczak T.J., Porwolik-Czomperlik I. (2001). AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta*, 322(1-2), 138 - 144. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00557-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00557-6)
44. McPhee M.M., Kern J.T., Hoster B.C., Kerwin S.M. (2000). Propargylic sulfone-armed lariat crown ethers: alkali metal ion-regulated DNA cleavage agents. *Bioorg. Chem.*, 28(2), 98 - 118.
<https://doi.org/10.1006/bioo.1999.1167>

45. McPhee M.M., Kerwin S.M. (2001). Synthesis, DNA cleavage, and cytotoxicity of a series of bis(propargylic) sulfone crown ethers. *Bioorg. Med. Chem.*, 9(11), 2809 - 2818.
[https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(01\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(01)00150-X)
46. Febles M., Montalvão S., Crespín G.D., Norte M., Padrón J.M., Tammela P., Fernández J.J., Daranas A.H. (2016). Synthesis and biological evaluation of crown ether acyl derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26(22), 5591 - 5593.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.066>
47. Majouga A.G., Zvereva M.I., Rubtsova M.P., Skvortsov D.A., Mironov A.V., Azhibek D.M., Krasnovskaya O.O., Gerasimov V.M., Udina A.V., Vorozhtsov N.I., Beloglazkina E.K., Agron L., Mikhina L.V., Tretyakova A.V., Zyk N.V., Zefirov N.S., Kabanov A.V., Dontsova O.A. (2014). Mixed valence copper(I,II) binuclear complexes with unexpected structure: synthesis, biological properties and anticancer activity. *Journal Med. Chem.*, 57(14), 6252 - 6258.
<https://doi.org/10.1021/jm500154f>
48. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. (2011). Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Bio. Int.*, 594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
49. Marzano C., Pellei M., Tisato F., Santini C. (2009). Copper complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 9(2), 185 - 211.
<https://doi.org/10.2174/187152009787313837>
50. Gund A., Keppler B.K. (1993). Synthesis and characterization of new anti-tumor platinum bipyridyl crown ether complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 51(1-2), 437.
[https://doi.org/10.1016/0162-0134\(93\)85466-L](https://doi.org/10.1016/0162-0134(93)85466-L)
51. Gokel G.W., Negin S., Cantwell R. (2017). *Crown Ethers.*, St. Louis, MO, United States: Elsevier.
52. Yoo J., Sohn Y.S., Do Y. (1999). Synthesis, structures and antitumor activity of the first crown ester-linked bipyridyl platinum complexes. *Journal Inorg. Biochem.*, 73(3), 187 - 193.
[https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00016-1)
53. Frühauf S., Zeller W.J. (1991). New platinum, titanium, and ruthenium complexes with different patterns of DNA damage in rat ovarian tumor cells. *Cancer Res.*, 51(11), 2943 - 2948.

References:

1. Hiraoka, M. (1982). *Crown compounds: their characteristics and applications*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier.
2. Pedersen, C.J. (1988). The discovery of crown ethers. *Science*, 241, 536 - 540.
<https://doi.org/10.1126/science.241.4865.536>
3. Dmitrieva, S.N., Churakova, M.V., Vedernikov, A.I., Kuz'mina, L.G., & Gromov, S.P. (2011). New approach to the synthesis of dibenzodiazacrown ethers by ring transformation of dibenzocrown ether. *Tetrahedron*, 67(14), 2530 - 2535.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.038>
4. Glushko, V.N., Blokhina, L.I., Sadovskaya, N.Yu., Pevtsova, L.A., & Belus, S.K. (2014). Special features of preparing benzoaza-12-crown-4 by condensation of o-aminophenol with triethylene glycol dichloride. *Russian Journal of General chemistry*, 84(11), 2079 - 2083.
<https://doi.org/10.1134/S107036321411005X>
5. Glushko, V.N., Tsirulnikova, N.V., Blokhina, L.I., Pevtsova, L.A., Sadovskaya, N.Yu., Fetisova, T.S., & Podmareva, O.N. (2013). Production technology of macrocyclic polyether dibenzo-18-crown-6 – multipurpose effective reagent. *Naukoemkie tekhnologii = Science Intensive Technologies*, 14(3), 005 - 010 (in Russ.).
6. Sadovskaya, N.Yu., Glushko, V.N., Baryshnikova, M.A., Afanasyeva, D.A., Zhila, M.Yu., & Belus, S.K. (2019). Synthesis and investigation of copper complexes of some derivatives of azomethinic monobenzene-esters. *Russian Journal of General Chemistry*, 89(3), 440 - 445.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219030125>

7. Yildiz, M., Kiraz, A., & Dülger, B. (2007). Synthesis and antimicrobial activity of new crown ethers of Schiff base type. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(3), 215 - 224. <https://doi.org/10.2298/JSC0703215Y>
8. Biron, E., Otis, F., Meillon, J.-C., Robitaille, M., Lamothe, J., Van Hove, P., Cormier, M.E., & Voyer, N. (2004). Design, synthesis, and characterization of peptide nanostructures having ion channel activity. *Bioorg. Med. Chem.*, 12(6), 1279 - 1290. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2003.08.037>
9. Gumila, C., Ancelin, M.L., Delort, A.M., Jeminet, G., & Vial, H.J. (1997). Characterization of the potent in vitro and in vivo antimalarial activities of ionophore compounds. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 41(3), 523 - 529. <https://doi.org/10.1128/AAC.41.3.523>
10. Zubenko, A.D., Bakhareva, A.A., & Fedorova O.A. (2018). Development of components of radiopharmaceuticals based on pyridine-containing azacrown compounds. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 32(5), 35 - 37 (in Russ.).
11. Zubenko, A.D. (2019). Synthesis and complexing properties of benzo - and pyridineazacrown compounds and their derivatives (Ph.D. dissertation). Moscow: INEOS RAS (in Russ.).
12. Tso, W.W., Fung, W.-P., & Tso, M.Y. (1981). Variability of crown ether toxicity. *Journal Inorg. Biochem.*, 14(3), 237 - 244. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)80003-3)
13. Tso, W.W., & Fung, W.-P. (1980). Intracellular potassium level: possible trigger for bacterial logarithmic growth. *Inorg. Chim. Acta*, 46, L33 - L34. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84130-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84130-4)
14. Leevy, W.M., Weber, M.E., Gokel, M.R., Hughes-Strange, G.B., Daranciang, D.D., Ferdani, R., & Gokel, G.W. (2005). Correlation of bilayer membrane cation transport and biological activity in alkyl-substituted lariat ethers. *Org. Biomol. Chem.*, 9(3), 1647 - 1652. <https://doi.org/10.1039/B418194H>
15. Ugras, H.I., Cakir, U., Azizoglu, A., Kilic, T., & Erk, C. (2006). Theoretical and biological activity study on the acyl-substituted benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8. *Journal Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 55, 159 - 165. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570430639>
16. Timmons, J.C., & Hubin, T.J. (2010). Preparations and applications of synthetic linked azamacrocyclic ligands and complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 1661 - 1685. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.018>
17. Steen, A., & Rosenkilde, M.M. (2012). *Molecular pharmacology of CXCR4 inhibition. Novel Developments in Stem Cell Mobilization*. Boston, MA: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1960-0_2
18. Hamal, S., Dhuys, T., Rowley, W.F., Vermeire, K., Aquaro, S., Frost, B.J., & Bell, T.W. (2015). Metal complexes of pyridine-fused macrocyclic polyamines targeting the chemokine receptor CXCR4. *Organic & biomolecular chemistry*, 13, 10517 - 10526. <https://doi.org/10.1039/C5OB01557J>
19. Franklin, S.J. (2001). Lanthanide-mediated DNA hydrolysis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5, 201 - 208. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(00\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(00)00191-5)
20. Laine, M., Lonnberg, T., Helkearo, M., & Lonnberg, H. (2016). Cleavage of short oligoribonucleotides by a Zn²⁺ binding multi-nucleating azacrown conjugate. *Inorganica Chimica Acta*, 452, 111 - 117. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.030>
21. Khoramdareh, Z.K., Hosseini-Yazdi, S.A., Spingler, B., & Khandar, A.A. (2014). Copper(II) and zinc(II) complexes of mono- and tri-linked azacrown macrocycles: Synthesis, characterization, X-ray structure, phosphodiester hydrolysis and DNA cleavage. *Inorganica Chimica Acta*, 415, 7 - 13. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.022>
22. Konup L.A., Konup I.P., Sklyar V.E., Kosenko K.N., Gorodnyuk V.P., Fedorova G.V., Nazarov E.I., Kotlyar S.A. (1989). Antimicrobial activity of aliphatic and aromatic crown ethers. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 23, 402 - 408. <https://doi.org/10.1007/BF00758292>

23. Brown, G.R., & Foubister, A.J. (1983). Anticoccidial activity of crown polyethers. *Journal Med. Chem.*, 26(4), 590 - 592. <https://doi.org/10.1021/jm00358a025>
24. Yagi, K., Garcia, V., Rivas, M.E., Salas, J., Camargo, A., & Tabata, T. (1984). Antifungal activity of crown ethers. *Journal Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2, 179 - 184. <https://doi.org/10.1007/BF00663254>
25. Gül, D.S., Ogutcu, H., & Hayvali, Z. (2020). Investigation of photophysical behaviours and antimicrobial activity of novel benzo-15-crown-5 substituted coumarin and chromone derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1204, 127569. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127569>
26. Huang, S.T., Kuo, H.S., Hsiao, C.L., & Lin, Y.-L. (2002). Efficient synthesis of 'redox-switched' naphthoquinone thiol-crown ethers and their biological activity evaluation. *Bioorg. Med. Chem.*, 10(6), 1947 - 1952. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(02\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(02)00004-4)
27. Sadeghian, A., Seyedi, S.M., Sadeghian, H., Hazrathoseyni, A., & Sadeghian, M. (2007). Synthesis, biological evaluation and QSAR studies of some new thioether-ester crown ethers. *Journal Sulfur Chem.*, 28, 597 - 605. <https://doi.org/10.1080/17415990701670718>
28. Eshghi, H., Rahimizadeh, M., Zokaei, M., Eshghi, S., Eshghi, S., Faghihi, Z., Tabasi, E., & Kihanyan, M. (2011). Synthesis and antimicrobial activity of some new macrocyclic bis-sulfonamide and disulfides. *Eur. J. Chem.*, 2(1), 47 - 50. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.2.1.47-50.260>
29. Muzzalupo, R., Nicoletta, F.P., Trombino, S., Cassano, R., Iemma, F., & Picci, N. (2007). A new crown ether as vesicular carrier for 5-fluoruracil: Synthesis, characterization and drug delivery evaluation. *Coll. and Surf. B: Biointerfaces*, 58(2), 197 - 202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.03.010>
30. Jahan, M., Safari, N., & Khosravi, H. (2005). Crown ether-appended porphyrins and metalloporphyrins: Synthesis, characterization and metal ions interaction. *Polyhedron*, 24(13), 1682 - 1688. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.04.033>
31. Liu, Y.-C., Kuo, M.-C., Lee, C.-W., Liang, Y.-R., Lee, G.-H., Peng, S.-M., & Yeh, C.-Y. (2008). Synthesis, structure, and cation complexation of a novel crown ether porphyrin. *Tetrahedron Letters*, 49(50), 7223 - 7226. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.10.014>
32. Li, X.D., Zhu, Y.C., & Yang, L.J. (2012). Crown ether-appended Fe(III) porphyrin: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen. *Chinese Chem. Lett.*, 23(3), 375 - 378. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2011.12.011>
33. Supek, F., Ramljak, T.S., & Marjanovi, M. (2011). Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantane-substituted diaza-crowns. *Eur. J. of Med. Chem.*, 46(8), 3444 - 3454. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.05.009>
34. Karawajew, L., Glibin, E.N., Maleev, V.Ya., Czerwony, G., Dorken, B., Davies, D.B., & Veselkov, A.N. (2000). Role of crown-like side chains in the biological activity of substituted-phenoxazone drugs. *Anticancer Drug Des.*, 15(5), 331 - 338.
35. Jansen, B.A., Wielaard, P., Dulk, H., Brouwer, J., & Reedijk, J. (2002). Oxa-aza crown ethers as ligands for mixed-ligand cisplatin derivatives and dinuclear platinum anticancer drugs. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 9, 2375 - 2379. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200209\)2002:9<2375::AID-EJIC2375>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200209)2002:9<2375::AID-EJIC2375>3.0.CO;2-B)
36. Marjanovic, M., Kralj, M., Supek, F., Frkanec, L., Piantanida, I., Smuc, T., & Tusek-Bozic, L. (2007). Antitumor potential of crown ethers: structure-activity relationships, cell cycle disturbances, and cell death studies of a series of ionophores. *Journal Med. Chem.*, 50(5), 1007 - 1018. <https://doi.org/10.1021/jm061162u>
37. Mirkhodjaev, U.Z., Boldyrev, V.A., Yarishkin, O.V., & Tashmukhamedov, B.A. (2005). Antitumor potential of crown ethers: structure-activity relationships, cell cycle disturbances, and cell death studies of a series of ionophores. *Journal Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 53, 191 - 196. <https://doi.org/10.1007/s10847-005-2021-z>

38. Adamovich, S.N., Mirskova, A.N., Mirskov, R.G., Perminova, O.M., Chipanina, N.N., Aksamentova, T.N., & Voronkov, M.G. (2010). New quaternary ammonium salts and metal complexes of organylheteroacetic acids with diaza-18-crown-6 ether. *Russ. J. Gen. Chem.*, 80, 1007 - 1010. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050269>
39. Patent 8389505, USA, 2011.
40. Vogel, S., Rohr, K., Dahl, O., & Wengel, J. (2003). A substituted triaza crown ether as a binding site in DNA conjugates. *Chem. Commun.*, 1006 - 1007. <https://doi.org/10.1039/B301100C>
41. Fukuda, R., Takenaka, S., & Takagi, M. (1990). Metal ion assisted DNA-intercalation of crown ether-linked acridine derivatives. *Journal Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1028 - 1030. <https://doi.org/10.1039/C39900001028>
42. Huszthy, P., Kontos, Z., Vermes, B., & Pinter A. (2001). Synthesis of novel fluorescent acridono- and thioacridono-18-crown-6 ligands. *Tetrahedron*, 57(23), 4967 - 4975. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00408-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00408-2)
43. Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, T.J., & Porwolik-Czomperlik, I. (2001). AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta*, 322(1-2), 138 - 144. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00557-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00557-6)
44. McPhee, M.M., Kern, J.T., Hoster, B.C., & Kerwin, S.M. (2000). Propargylic sulfone-armed lariat crown ethers: alkali metal ion-regulated DNA cleavage agents. *Bioorg. Chem.*, 28(2), 98 - 118. <https://doi.org/10.1006/bioo.1999.1167>
45. McPhee, M.M., & Kerwin, S.M. (2001). Synthesis, DNA cleavage, and cytotoxicity of a series of bis(propargylic) sulfone crown ethers. *Bioorg. Med. Chem.*, 9(11), 2809 - 2818. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(01\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(01)00150-X)
46. Febles, M., Montalvão, S., Crespín, G.D., Norte, M., Padrón, J.M., Tammela, P., Fernández, J.J., & Daranas, A.H. (2016). Synthesis and biological evaluation of crown ether acyl derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26(22), 5591 - 5593. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.066>
47. Majouga, A.G., Zvereva, M.I., Rubtsova, M.P., Skvortsov, D.A., Mironov, A.V., Azhibek, D.M., Krasnovskaya, O.O., Gerasimov, V.M., Udina, A.V., Vorozhtsov, N.I., Beloglazkina, E.K., Agron, L., Mikhina, L.V., Tretyakova, A.V., Zyk, N.V., Zefirov, N.S., Kabanov, A.V., & Dontsova, O.A. (2014). Mixed valence copper(I,II) binuclear complexes with unexpected structure: synthesis, biological properties and anticancer activity. *Journal Med. Chem.*, 57(14), 6252 - 6258. <https://doi.org/10.1021/jm500154f>
48. Iakovidis, I., Delimaris, I., & Piperakis, S.M. (2011). Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Bio. Int.*, 594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
49. Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F., & Santini, C. (2009). Copper complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 9(2), 185 - 211. <https://doi.org/10.2174/187152009787313837>
50. Gund, A., & Keppler, B.K. (1993). Synthesis and characterization of new anti-tumor platinum bipyridyl crown ether complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 51(1-2), 437. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(93\)85466-L](https://doi.org/10.1016/0162-0134(93)85466-L)
51. Gokel, G.W., Negin, S., & Cantwell, R. (2017). *Crown Ethers.*, St. Louis, MO, United States: Elsevier.
52. Yoo, J., Sohn, Y.S., & Do, Y. (1999). Synthesis, structures and antitumor activity of the first crown ester-linked bipyridyl platinum complexes. *Journal Inorg. Biochem.*, 73(3), 187 - 193. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00016-1)
53. Frühauf, S., & Zeller, W.J. (1991). New platinum, titanium, and ruthenium complexes with different patterns of DNA damage in rat ovarian tumor cells. *Cancer Res.*, 51(11), 2943 - 2948.



Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 546.824-31:544.723.54:544.526.5

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18007

Hybrid nano-titanium dioxide/diatomite photocatalyst for advanced oxidation processes (AOPs) mediated removal of toxic organic pollutants

Tatiana Ya. Datsko[✉], and Vyacheslav I. Zelentsov

Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova,
e-mail: datsko.tatiana@yandex.ru

Received: October 20, 2020, Revised: November 18, 2020, Accepted: December 01, 2020

Abstract – Photocatalytic activity of the hybrid photocatalyst (diatomite/titanium dioxide, DTD) based on nano-sized titanium dioxide grafted on the diatomite surface was tested in advanced oxidation processes (AOPs) by measuring degradation of phenol in model contaminated aqueous solutions under UV illumination. The hybrid catalytic system was synthesized via a modified heterogeneous hydrolysis procedure in the presence of diatomite by using titanium tetrachloride as titania precursor. The photocatalyst showed high activity in photocatalytic decomposition of phenol in aqueous solution. The degradation degree was up to 90% in 180 min depending on initial phenol concentration. The experimental results obtained for the photodegradation kinetics of phenol showed a good agreement with the Langmuir-Hinshelwood model of adsorption with the external diffusion as the determining step of the process. The prepared DTD composite at a loading of 2 g/L was able to mineralize phenol under UV irradiation in aqueous solution at initial phenol concentration of 10 g/L within 54 min of photocatalytic process up to the maximum allowable concentration level (MAC) for phenol in wastewater (~5 mg/L).

Keywords: titanium dioxide, diatomite, AOPs, photocatalysis, phenol, mineralization, water treatment.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 546.824-31:544.723.54:544.526.5

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18007

Гибридный фотокатализатор нано-диоксид титана/диатомит для удаления токсичных органических загрязнителей из воды с помощью эффективных окислительных процессов (AOPs)

Т. Я. Дацко[✉], В. И. Зеленцов

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, г. Кишинев, Республика Молдова,
e-mail: datsko.tatiana@yandex.ru

Поступила в редакцию: 20.10.2020 г., после доработки: 18.11.2020 г., принята в печать: 01.12.2020 г.

Аннотация – В статье представлены результаты изучения фотокаталитической активности гибридной каталитической системы диатомит/диоксид титана, представляющей собой композит на основе наноразмерного диоксида титана, привитого на поверхность диатомита, которая была применена для разложения фенола в водном растворе под действием УФ излучения, как пример эффективных окислительных процессов типа AOPs (Advanced Oxidation Processes). Катализатор был синтезирован методом модифицированного гетерогенного гидролиза в присутствии диатомита с использованием четыреххлористого титана в качестве прекурсора диоксида титана. Фотокатализатор показал высокую активность в разложении фенола в водном растворе: так, степень деградации фенола достигала 90% в течение 180 мин процесса в зависимости от исходной концентрации загрязняющего вещества. Кинетика процесса фоторазложения хорошо описывается моделью адсорбции Ленгмюра-Хиншельвуда. Полученный композитный катализатор при дозе 2 г/л и исходном содержании фенола 10 г/л удаляет загрязнитель из водного раствора, достигая значений ПДК по фенолу в сточных водах (~5 мг/л) в течение 54 мин фотокатализа.

Ключевые слова: диоксид титана, диатомит, эффективные окислительные процессы, фотокатализ, фенол, минерализация, очистка воды.

INTRODUCTION

In recent decades, the chemical safety of drinking water contaminated by the presence of organic pollutants is increasingly becoming one of the major concerns worldwide. Currently available water treatment technologies, such as adsorption or coagulation are dealing with simple concentrating contaminants present in water by transferring them from one phase to another, but eventually the pollutants still remain intact and are scarcely ‘eliminated’ or ‘destroyed’ completely. Other traditional water treatment procedures such as sedimentation, filtration, chemical and membrane technologies are associated with high operating costs and can lead to the formation of toxic secondary pollutants in the environment.

Alternatively, photochemical technologies are applied which use chemical oxidants in the presence of a suitable catalyst and/or ultraviolet light to oxidize or degrade the pollutants involving a wide range of chemical structures and resulting in their conversion into less toxic substances which are more readily biodegradable. These technologies, known as advanced oxidation processes (AOPs) [1–4], are being extensively explored, particularly, for degradation of various types of pollutants of industrial wastewater [5–7].

AOPs procedures can be especially useful for the treatment of wastewater containing highly toxic organic compounds and pollutants, which can't be removed using biological procedures, except for water treatment from bacteria, since bacteria are able to be adapted to almost all kinds of toxic environments. AOPs are driven by the formation of highly reactive species, mainly hydroxyl radicals that are capable of breaking down pollutants through oxidation reactions. The AOPs-generated hydroxyl radicals quickly and nonselectively react with organic compounds, which results in complete mineralization of pollutants to carbon dioxide, water and inorganic salts, or at least to the formation of non-hazardous organic compounds [8, 9].

One of the most important types of AOPs is heterogeneous photocatalytic oxidation, commonly known as photocatalysis [10, 11]. With this approach, harmful organic substances are decomposed in the presence of a catalyst and ultraviolet (UV)

irradiation without generating secondary harmful pollutants. The photocatalyst is activated by the absorption of photon and is capable of accelerating chemical reaction without consuming from another energy source.

In general, photocatalysis proceeds in the following five stages:

1. Supply of the reactants from the bulk solution to the catalyst surface;
2. Adsorption of reactants on the surface;
3. Reaction of adsorbed reactants on the catalyst surface;
4. Desorption of reaction products;
5. Removal of the products from the liquid/solid interface.

In aqueous media, the photocatalytic reaction (stage 3) is mostly the photocatalytic degradation of organic pollutants in the presence of a semiconductor as the photocatalyst, more often TiO_2 [12, 13].

At present, AOP-based technology of UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation is gradually receiving greater attention in water treatment studies [14–16]. The recent huge research interest in using TiO_2 as a photocatalyst can be attributed to its excellent ability to completely degrade a wide range of organic pollutants to CO_2 plus H_2O due to its low cost, chemical stability and high efficiency properties [17, 18].

Laboratory studies on photocatalysis are typically performed using nano-sized catalyst suspended in the reactor. The catalyst in these experiments is uniformly dispersed in the solution as it passes through the reactor. The uniform catalyst distribution provides very high surface area to volume ratios with lower mass transfer limitations.

However, titania nanoparticles (TNPs) show certain shortcomings in terms of large-scale practical application and commercial profit, which can result in a low photocatalytic efficiency and higher cost: strong tendency to aggregate, difficulties with TNPs recovery from the solution after treatment and low adsorption properties. To overcome these shortcomings, many researchers have been focused recently on immobilizing TNPs on supports having high surface area and excellent adsorption capacity [19–24]. This approach may improve the TNPs distribution in suspension which facilitates adsorption and concentration of target substances.

Recently, porous non-metal minerals have been proposed as supports of TiO_2 -based photocatalysts, such as perlite, zeolite and others due to their low costs.

The support must meet the following requirements: high surface area, sufficient thermal resistance and mechanical stability, inexpensiveness, conformability to reactor configuration, and usability for coating process.

In this context, diatomite can be one of the most suitable supports for titania nanoparticles due to its unique physicochemical properties [25–36]. Diatomite (or diatomaceous earth) is a mineral deposit of diatomaceous algae, which had been accumulated starting from the Miocene period. Amorphous silica is the main ingredient of diatomite, which is usually accompanied by variable quantities of other materials (metal oxides, clays, salts (mainly carbonates), and organic matter). Diatomite is abundant in many locations across the globe and exhibits unique physical characteristics, such as high permeability and porosity (35–65%), small particle size, low thermal conductivity and density along with high surface area [37–39].

Thus, a combination of diatomite and nano-sized titanium dioxide can yield a photocatalyst with high values of specific surface and photocatalytic activity.

Phenols are important chemical compounds in terms of their widespread use in a variety of manufacturing processes. For example, phenol is commonly used in the production of phenolic resins, bisphenol A, caprolactam, and chlorophenols, such as pentachlorophenol. However, these chemicals pose a serious threat to the environment, water supply and human health as a result of their inertness, toxicity, ability to destroy the endocrine system and carcinogenic behavior [40, 41]. The European Union, United States and Canada included several types of phenols on the list of priority pollutants [42–44].

The minimum allowable concentration of phenol in wastewater is 5 mg/L, as prescribed by the World Health Organization (WHO) [45].

Therefore, wastewater contaminated with phenols and similar toxic compounds requires special treatment prior to its discharge into water bodies.

Phenols can be removed from water by means of physical processes, such as flocculation, precipitation, adsorption with activated granular carbon, application of mineral sorbents [46–50] or reverse osmosis [51, 52]. Enzymes and microorganisms have also been used to eliminate phenols [53–56].

However, the application of these processes is limited due to the high cost of the catalyst and the short-term catalytic activity [52]. Biological processes have also been applied to remove phenolic compounds. However, in many cases, phenols inhibit microorganisms to the minimum levels [52, 57].

Advanced oxidative processes (AOPs) have been successful in removing such non-easy degradable contaminants as phenol since they can achieve complete oxidation [58–64].

This work is focused on studying photodegradation of such a toxic substance as phenol from aqueous solution with the help of preliminarily prepared photocatalyst based on nanodimensional TiO_2 deposited on the surface of diatomite (diatomite/titanium dioxide, DTD) under UV illumination. The substantiation of the synthesis method and a detailed characterization of physicochemical and adsorption and structural properties of the obtained composite are described in our previous study [65].

The removal efficiency of phenol from aqueous solution has been studied as a function of catalyst loading, pH of solution, phenol initial concentration using two types of procedures: 1) under dark conditions (adsorption), and 2) under UV illumination (photocatalytic degradation).

EXPERIMENTAL

Samples of the synthesized nanocomposite DTD (~20% TiO_2) were used as adsorbents. DTD was obtained via heterogeneous hydrolysis of TiCl_4 in the presence of a suspension of diatomite. The diatomite used in the study was supplied from the deposits of Vyshkautsy village in the Orgeev region in Moldova after an appropriate purification.

Titanium(IV) chloride (TiCl_4 , 99.9%), ammonia (NH_4OH , 25%) were purchased from Sigma Aldrich.

Typical DTD preparation procedure: 2.0 g of purified diatomite was dispersed in 50 mL of TiCl_4 solution of required concentration to obtain TiO_2 content of about 20 wt.% under continuous of stirring for 30 min; next, drop by drop NH_4OH solution was added until the adjustment of the required pH value and left for stirring within 60 min.

After that, the mixture was centrifuged and the precipitate was separated from the centrifugate, washed with distilled water until the negative reaction for chloride ions was observed, and then dried for 12 h at ambient temperature followed by 4 h at 110°C for 4 h, and further calcined at 450°C for 2 h. The samples were stored in a desiccator at room temperature before their further research and processing. The composition of the starting diatomite and DTD composite are presented in Table 1.

Table 1. Composition of the starting diatomite and DTD catalyst according to atomic absorption analysis data

Sample	Composition, %								
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Loss on ignition
D_{in}	79.8	0.11	3.44	0.82	1.46	1.30	0.55	0.35	12.01
DTD	56.0	19.20	2.59	0.53	0.46	0.62	0.25	0.23	10.20

Material Characterization

Crystal structure, chemical composition and adsorption-structure properties (specific surface area, adsorption pore volume, effective pore radius) of nanocomposite and its components were determined with XRD, XPS and EDX analyses and low temperature adsorption of nitrogen. The specific surface area (S_{sp}), adsorption pore volume (V_s) and effective pore radius (r_{ef}) have been calculated by BET method from nitrogen adsorption - desorption isotherms.

The crystallite size of nano TiO_2 particles (anatase) was estimated by applying the Debye–Scherer equation. The data are shown in Table 2.

Table 2. The adsorption–structural properties of the DTD composite and its components

Sample	% of TiO_2	S , m^2/g	V_s , cm^3/g	V_{ma} , cm^3/g	r_{ef} , Å	r_{ma} , Å	$D_{\text{part.}}$, nm
D_{in}	0	36.449	0.136	1.30	17.40	722	-
DTD	19.2	88.1	0.256	0.879	40.02	200	7.74
TiO_2	100	128.447	0.492	0.276	36.58	43	26.02

Detailed characteristics are presented in the work [65]

Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 96%), hydrochloric acid (HCl , 35 wt.%) and sodium hydroxide (NaOH) of analytical grade (for pH adjusting) were purchased from Aldrich (Germany).

For the preparation of solutions, double distilled water was used. All the experiments on the adsorption study were carried out under the following conditions:

Into 50.0 mL of aqueous phenol solution with an appropriate initial concentration 0.1 g of the sorbent sample was added with constant stirring for

equilibration period of time. The amount of adsorbed phenol, a , mg/g was determined using the equation:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{m},$$

where C_0 and C_e , mg/L – initial and equilibrium phenol concentration in solution, respectively; v , L – the solution volume; m , g – the sorbent weight.

After adsorption, the solid phase was separated from liquid by centrifugation. Analysis of all solutions for phenol content was carried out spectrophotometrically with diazotized *para*-nitro aniline method according to the known procedure of determination of optical density at the characteristic wavelength of 540 nm using two-beam spectrophotometer KFK-2 (PA ZOMZ, Russia) [66], pH of water solutions were measured using an ionometer II60-M (LLC Antech, Belarus).

All the experiments were conducted in duplicate to verify the results reproducibility.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of optimal parameters of phenol adsorption by DTD

Since the adsorption of a target compound plays a great role in photocatalytic degradation process, a series of experiments was firstly conducted in order to investigate adsorption of phenol elimination on DTD. The adsorption of phenol was studied depending on its initial concentration, pH of the suspension; sorbent dose, and process duration (adsorption kinetics). From experiments carried out in the dark, in the presence of DTD (data are not shown), the optimal parameters for adsorption of phenol by DTD were determined as follows: pH of solution 4.5; sorbent dose 2 g/L; the optimum adsorption time at equilibrium – 180 min.

These parameters were taken as the basis for further phenol photodegradation study.

Photodegradation of phenol using DTD photocatalyst under UV irradiation

The parameters of phenol photodegradation under the action of UV irradiation with DTD as a photocatalyst were studied as a function of the initial phenol concentration, pH of the solution, dose of photocatalyst, and duration of exposure to UV irradiation.

Effect of initial phenol content

The effect of the initial phenol concentration (C_0) on the photocatalytic degradation of the pollutant was studied within the concentration range of 4–18 mg/L at a catalyst loading of 2 g/L. All the experiments were conducted for an irradiation time of 180 min at ambient temperature at pH = 4.5.

The concentration range was chosen due to practical considerations (such concentrations are usually detected in environmental and waste waters).

It was found that the efficient phenol degradation could be achieved over the whole investigated range (Fig. 1).

As expected, the following effect of the initial pollutant concentration on the degree of photodestruction of the phenol was observed: the higher the initial

concentration, the lower the degree of phenol removal from the solution (Fig. 1). Precisely, after 10 min of UV irradiation an elimination yield of 47.9% was obtained for the initial phenol concentration of 4.96 mg/l compared to 16.9% for the concentration of 10.74 mg/L and only 8.7% for the initial phenol concentration of 16.8 mg/L. This can be explained by the fact that with the increase in initial pollutant concentration the number of available sites on DTD surface is reduced due to the adsorption on the catalyst surface which leads to a slowing down in the light penetration affecting the hydroxyl radical generation and pollutant oxidation. Consequently, this results in a decrease in the pollutant removal [67].

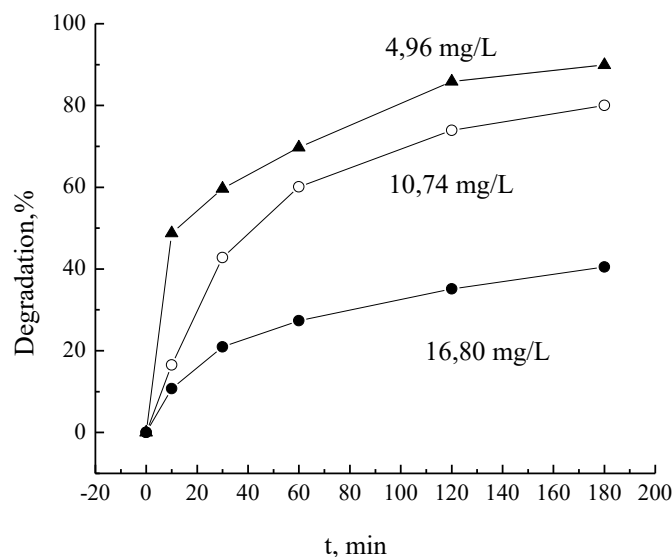


Fig. 1. Effect of initial concentration of phenol on degree of its photocatalytic destruction by applying DTD under UV irradiation (pH = 4.05; T = 20°C, catalyst dose = 2 g/L).

Effect of pH of solution on phenol photodegradation on DTD

The effect of pH on phenol photodegradation degree was studied in the pH range of 3.0–10.0 at phenol initial concentration of 10 mg/L. As can be seen from Fig. 2 (where the whole studied pH range is not shown), the pH of the solution greater than 4.2 does not significantly affect the degree of phenol elimination.

The pH value of 4.5 was further applied to all the subsequent experiments on photodegradation of phenol with photocatalyst DTD to avoid the pH adjustment step.

Photocatalyst dosage is another important parameter which can affect the pollutant degradation. Therefore, it was necessary to study its effect to optimize the photodegradation reaction and to avoid overuse of the catalyst. The experiments were carried out varying the loading of DTD from 0.5 to 4.0 g/L using the following conditions: pH = 4.5, initial phenol concentration of 10.74 mg /L, and irradiation time of 180 min. It can be seen from the data presented in Table 3 that the catalyst dosage plays a specific role in the process studied: photocatalytic degradation of the target compound is gradually increased with the increase of photocatalyst loading up to 2.0 g/L. Further increase in catalyst loading results in decrease of phenol elimination degree.

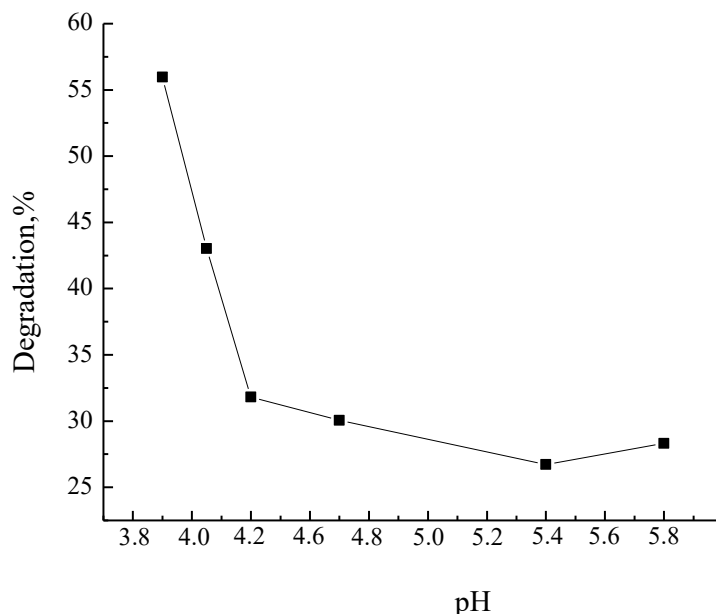


Fig. 2. Dependence of degree of photodestruction of phenol using DTD under UV irradiation on pH of solution (initial phenol concentration 10 mg/L; catalyst loading 2 g/L; T = 20°C, t = 180 min).

Effect of catalyst loading

Table 3. Effect of DTD photocatalyst loading on phenol degradation degree

Catalyst dose, g/L	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Phenol removal, %	8.38	29.32	38.64	55.95	53.44	39.48	25.74	16.76

Thus, 55.95% of pollutant are removed at the catalyst concentration of 2.0 g/L, but only 8.38% of elimination efficiency is achieved for catalyst concentration of 0.5 g/L, and 38.64% for dose of 1.5g/L. The increase in the degradation degree with the catalyst loading was reported to be associated with an increase in the active surface sites of photocatalyst [68, 69].

We assume that the observed phenomenon is apparently due to the initial increase in the number of available photocatalytic sites with the increase of the catalyst dosage. Further on, the turbidity factor starts to be relevant, and the higher the DTD mass, the photocatalytic centers become less accessible for the photon absorption leading to a reduction of $\text{OH}^\bullet$ radicals available for the photocatalytic reaction. A similar kind of effect was reported by other researchers studying photocatalytic degradation of organic compounds [68, 69].

To this end, an optimum photocatalyst concentration of 2 g/L and was applied for the rest of experiments.

Kinetic study of phenol photocatalytic degradation

Duration of the process for phenol degradation using the DTD catalyst under UV irradiation was studied to obtain the equilibration time value.

Fig. 4 shows the dependence of the degree of phenol decomposition on the UV irradiation time. It can be seen, the duration of 180 min is enough to reach the equilibrium. Further increase of time is not accompanied by visible changes in the degree of phenol removal and is found to be unreasonable.

The mechanism of phenol photodegradation on the DTD hybrid nanocomposite under UV irradiation was considered using the Langmuir-Hinshelwood model.

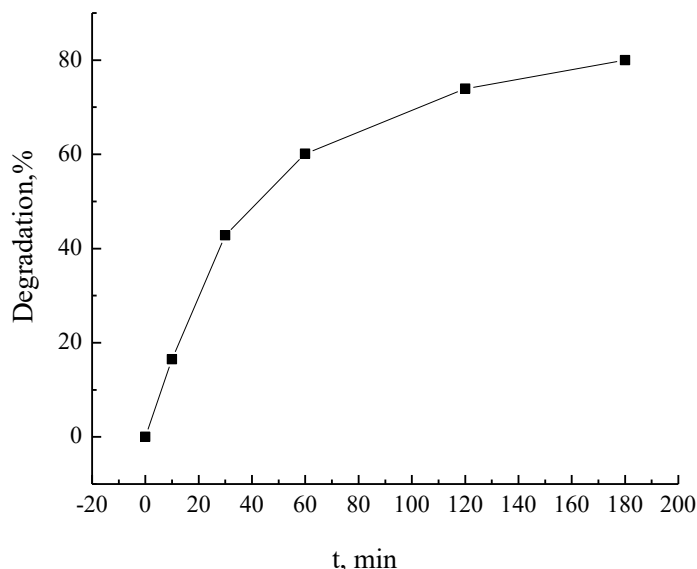


Fig. 3. Kinetics of phenol degradation on DTD photocatalyst under UV irradiation in aqueous solution (pH = 4.5; T = 20°C; catalyst loading 2g /L; C_{in} = 10 mg/L).

For many organic compounds, the effect of their concentration in water on the photocatalytic decomposition reaction rate is often found to fit the Langmuir-Hinshelwood (LH) kinetic model [70, 71].

The L-H model is described by the following equation:

$$C_e = C_o * \exp(-K_{LH} * t + A),$$

where C_e, mg/L, is phenol concentration at equilibrium; C_o, mg/L, is the initial concentration of phenol; K_{LH} is Langmuir-Hinshelwood's constant; t, min, is reaction time; A is the coefficient of the equation.

Fig. 4 represents the results of the corresponding nonlinear modeling using OriginPro 2015 soft.

As can be seen from Fig. 4, the kinetics of phenol photodegradation is well described by the Langmuir-Hinshelwood model (with a correlation coefficient R² = 0.9191) showing that the reaction belongs to the first order. However, it is difficult to draw a conclusion about the limiting stage from the available results, whether the kinetic area or the diffusion of the agents to the surface limits the reaction; some additional research is needed.

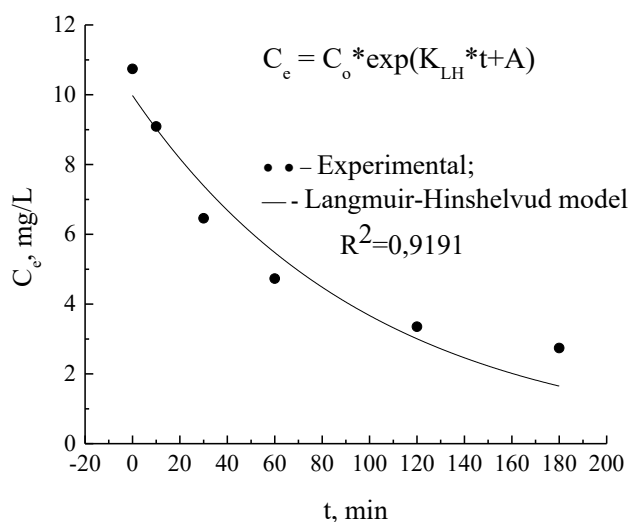


Fig. 4. Kinetics of phenol photodegradation using DTD nanocomposite; experimental data and data obtained by nonlinear modeling according to Langmuir-Hinshelwood model ($C_{in} = 10.74$, pH = 4.5; $t = 120$ min; $T = 20^\circ\text{C}$, sorbent dosage 2 g/L).

Efficiency of DTD in removing phenol to maximum allowable concentration (MAC) level

A series of experiments was performed to investigate the efficiency of photolytic removal of phenol by UV irradiation. The results (Fig. 5) show rather low phenol removal efficiency (6%) under UV irradiation in the absence of a catalyst (i.e. by photolysis).

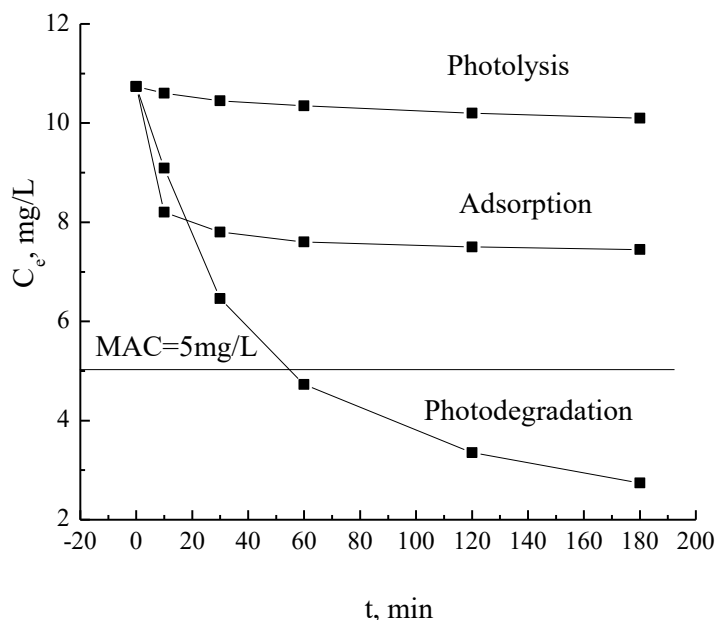


Fig. 5. Comparison of efficiencies of photolysis, adsorption and DTD-photodegradation by time dependences of residual phenol content ($C_{in} = 10.74$ mg/L; pH = 4.5; $T = 20^\circ\text{C}$, catalyst loading 2 g/L).

The results for photolytic phenol destruction were compared with those obtained for adsorption on DTD in dark and photocatalytic degradation in presence of photocatalyst DTD under UV irradiation, and a significant decrease in degradation degree was revealed for photocatalytic data under the same experimental conditions. These results clearly indicate that the phenol degradation observed in the presence of the catalyst is only due to the activity of the catalyst. At the initial phenol concentration of 10.74 mg/L, MAC would have been reached by photocatalytic degradation in 54 min, while during the same time only ~30% of the contaminant was removed by simple adsorption, not to mention that phenol is decomposed during photocatalysis, and upon adsorption, it simply passes into another phase without any change.

CONCLUSIONS

The photocatalytic activity of a hybrid catalyst based on diatomite and nanosized titanium dioxide grafted on its surface (DTD), was studied as an example of AOPs application to phenol photodegradation.

The high efficiency of the DTD photocatalyst was observed in the decomposition of phenol in aqueous solution under UV irradiation: the degree of removal of the pollutant reached 90% in 180 min of photocatalysis.

Adsorption in the dark and photolysis under the action of UV radiation without the presence of a catalyst led to a slight removal of phenol from the aqueous solution.

The photocatalytic removal of phenol was found to be strongly affected by the initial pollutant concentration, pH and catalyst loading. It was shown that photocatalysis with DTD under UV radiation made it possible to achieve the degree of purification of the resulting aqueous solution of phenol, corresponding to the MAC level for wastewater (5 mg/L) at an initial phenol concentration of 10 mg/L, catalyst dose of 2 g/L, and pH = 4.5 within 50 min of the process.

The kinetics of photodecomposition of phenol in the presence of DTD is well described by the Langmuir-Hinshelwood model.

Overall, the presented results indicate that the hybrid photocatalyst derived from diatomite and nanosized TiO₂ can be very effective in AOPs mediated purification of contaminated aqueous solutions from toxic organic pollutants such as phenol.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the institutional project No. 15.817.02.07.A.

References:

1. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, **44**(4), 2997 - 3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
2. Oppenländer, T. (2003). *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/9783527610884

3. Cuerda-Correa, E.M., Alexandre-Franco, M.F., & Fernández-González, C. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(102), 1 - 52. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
4. Machulek, A., Oliveira, S.C., Osugi, M.E., Ferreira, V.S., Quina, F.H., Dantas, R.F., Oliveira, S.L., Casagrande, G.A., Anaissi, F.J., Silva, V.O., Cavalcante, R.P., Gozzi, F., Ramos, D.D., da Rosa, A.P.P., Santos, A.P.F., de Castro, D.C., & Nogueira, J.A. (2013). *Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In: Organic pollutants - monitoring, risk and treatment.* Chapter 6, pp. 141 - 166. <http://dx.doi.org/10.5772/53188>
5. Fernandes, A., Makoš, P., Wang, Z., & Boczkaj, G. (2020). Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123488>
6. Gilmour, C.R. (2012). Water Treatment Using Advanced Oxidation Processes: Application Perspectives (Ph.D. dissertation). The University of Western Ontario. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 836. <http://ir.lib.uwo.ca/etd/836> (accessed 20.10.2020).
7. Stasinakis, A.S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, 10(3), 376 - 385. <https://doi.org/10.30955/gnj.000598>
8. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51 - 59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
9. Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582 - 598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
10. Herrmann, J.-M. (1999). Water treatment by heterogeneous photocatalysis. *Catalytic Science Series Environmental Catalysis*, 171 - 194. https://doi.org/10.1142/9781848160613_0009
11. Ahmed, S.N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 1 - 31. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
12. Zhao, J. (2012). Research on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of organic matter in drinking water and its influencing factors. *Procedia Environmental Sciences*, 12, 445 - 452. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.302>
13. Besov, A.S., Krivova, N.A., Vorontsov, A.V., Zaeva, O.B., Kozlov, D.V., Vorozhtsov, A.B., Parmon, V.N., Sakovich, G.V., Komarov, V.F., Smirniotis, P.G., & Eisenreich, N. (2010). Air detoxification with nanosize TiO₂ aerosol tested on mice. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 40 - 46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.042>
14. Bhadiyadra, J.G., & Vaghani, M.V. (2015). A review on applicability of photocatalyst titanium dioxide for treatment of greywater. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 5(3), 102 - 105.
15. Favier, L., Harja, M., Simion, A.I., Rusu, L., Pacala, M.L., & Bouzaza, A. (2016). Advanced oxidation process for the removal of chlorinated phenols in aqueous suspensions. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 17(3), 1132 - 1141.
16. Sanchez, M., Rivero, M.J., & Ortiz, I. (2010). Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions. *Desalination*, 262(1-3), 141 - 146. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.060>
17. Lazar, M.A., Varghese S., & Nair, S.S. (2012). Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates. *Catalysts*, 2, 572 - 601. <https://doi.org/10.3390/catal2040572>
18. Mondal, K., & Sharma, A. (2014). *Photocatalytic oxidation of pollutant dyes in wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials – A mini-review. In: Nanoscience & Technology for Mankind.* Chapter 5, pp. 36 - 72, The National Academy of Sciences India (NASI).

19. Chis, C., Evstratov, A., Malygin, A., Malkov, A., Gaudon, P., & Taulemeusse, J.-M. (2007). Amorphous composite photocatalysts: a new generation of active materials for environment application. *Carpth. J. of Earth and Environmental Sciences*, 2(2), 21 - 28.
20. Song, H., Jiang, H., Liu, X., & Meng, G. (2006). Nano TiO₂ deposited on crude mineral and the photoactivity to the degradation of chloroform. *American Journal of Environmental Science*, 2(2), 60 - 65. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2006.60.65>
21. De Witte, K., Meynen, V., Mertens, M., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Vansant, E.F., & Cool, P. (2008). Multi-step loading of titania on mesoporous silica: Influence of the morphology and the porosity on the catalytic degradation of aqueous pollutants and VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 125 - 132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.015>
22. Pucher, P., Benmami, M., Azouani, R., Krammer, G., Chhor, K., Bocquet, J.-F., & Kanaev, A.V. (2007). Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 332(2), 297 - 303. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.031>
23. Wang, B., Zhang, G., Sun, Z., & Zheng, S. (2014). Synthesis of natural porous minerals supported TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation. *Powder Technology*, 262, 1 - 8. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.050>
24. Kibanova, D., Sleiman, M., Cervini-Silva, J., & Destailats, H. (2012). Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO₂ composite. *J. Hazard. Mater.*, 211-212, 233 - 239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.008>
25. Sun, Z., Bai, C., Zheng, S., Yang, X., & Frost, R.L. (2013). A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts. *Appl. Catal.*, A, 458, 103 - 110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.035>
26. Yuan, P., Yang, D., Lin, Z., He, H., Wen, X., Wang, L., & Deng, F. (2006). Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(36-37), 3762 - 3771. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.035>
27. Wang, B., de Godoi, F.C., Sun, Z., Zeng, Q., Zheng, S., & Frost R.L. (2015). Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles *Journal of Colloid and Interface Science*, 438, 204 - 211. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.064>
28. Su, Y.Y., Yang, P.S., & Zhu, X.B. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic performance of nano-TiO₂/diatomite. *Advanced Materials Research*, 79-82, 357 - 360. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.357>
29. Jia, Y., Hana, W., Xiong, G., & Yang, W. (2008). Layer-by-layer assembly of TiO₂ colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323, 326 - 331. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.020>
30. Toster, J., Harnagea, C., Iyer, K.S., Rosei, F. & Raston, C.L. (2012). Controlling anatase coating of diatom frustules by varying the binding layer. *CrystEngComm*, 14(10), 3446 - 3450. <https://doi.org/10.1039/C2CE06648C>
31. Zhang, Y., Li, J., Niu, F., Sun, J., Dou, Y., Liu, Y., Su, Y., Zhou, B., Xu, Q., & Yang, Y. (2014). Comparison of a novel TiO₂/diatomite composite and pure TiO₂ for the purification of phosvitin phosphopeptides. *Journal of Chromatography B*, 960, 52 - 58. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.03.038>
32. Hsien, K.-J., Tsai, W.-T., & Su T.-Y. (2009). Preparation of diatomite-TiO₂ composite for photodegradation of bisphenol-A in water. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 51, 63 - 69. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1921-6>
33. Liu, Y., Zheng S., Du, G., Shu, F., & Chen J. (2009). Photocatalytic degradation property of nano TiO₂/diatomite for Rodamine B dye wastewater *International Journal of Modern Physics, B*, 23(6, 7), 1683 - 688. <https://doi.org/10.1142/S0217979209061469>

34. Xia, Y., Li, F., Jiang, Y., Xia, M., Xue, B., & Li, Y. (2014). Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂-diatomite. *Appl. Surf. Sci.*, 303, 290 - 296. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.169>
35. Gao, R., Sun, Q., Fang, Z., Li, G., Jia, M., & Hou, X. (2018). Preparation of nano-TiO₂/diatomite-based porous ceramics and their photocatalytic kinetics for formaldehyde degradation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25(1), 73 - 79. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1548-0>
36. Liu, X., He, Y., Yang, B., Yan, Q., & Yang, J. (2020). Highly efficient photo-degradation of gaseous organic pollutants catalyzed by diatomite-supported titanium dioxide. *Catalysts*, 10, 380; <https://doi.org/10.3390/catal10040380>
37. Ilia, I.K., Stamatakis, M.G., & Perraki, T.S. (2009). Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece. *Cent. Eur. J. Geosci.*, 1(4), 393 - 403. <https://doi.org/10.2478/v10085-009-0034-3>
38. Mohamedbaker, H., & Burkitbaev, M. (2009). Elaboration and characterization of natural diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan. *The Open Mineralogy Journal*, 3, 12 - 16. DOI: 10.2174/1874456700903010012
39. Korunic, Z. (1998). Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. *J. Stored Prod. Res.*, 34, 87 - 97. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(97\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(97)00039-8)
40. Bakr, H.E.G.M.M. (2010). Diatomite: its characterization, modifications and applications. *Asian J. Mater. Sci.*, 2(3), 121 - 136. DOI: 10.3923/ajmskr.2010.121.136
41. Goren, R., Baykara, T., & Marsoglu M. (2002). Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. *Br. Ceramic Trans.*, 101, 177 - 180. <https://doi.org/10.1179/096797802225003361>
42. Anku, W.W., Mamo, M.A., & Govender, P.P. (2017). *Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods*. In: *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. Chapter 7, pp. 419 - 443. DOI: 10.5772/66927
43. Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D., & Surampalli, R.Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochem.*, 41, 525 - 539. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.09.017>
44. European Union. The list of priority substances in the field of water policy and amending directive, Council directive 2455/2001/ECC. Official Journal of the European Communities L331, 20 November 2001, pp. 1 - 5. <http://www.fao.org/faolex/results/details/es/c/LEX-FAOC127344> (accessed 20.10.2020).
45. Environment Canada. The Second Priority Substances List (PSL2) of the Canadian Environmental Protection Act (CEPA). Gatineau, Canada: Environment Canada, 1995. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/substances-list/priority-list.html> (accessed 20.10.2020).
46. United States Environmental Protection Agency. EPA Priority-pollutant-list, 1977. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> (accessed 20.10.2020).
47. World Health Organization. Phenol: Environmental Health Criteria 161. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1994. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm> (accessed 20.10.2020).
48. Ghogomu, J.N., Noufame, D.T., & Tamungang E.B.N. (2014). Adsorption of phenol from aqueous solutions onto natural and thermally modified kaolinitic materials. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 8(5), 2325 - 2338. DOI: 10.4314/ijbcs.v8i5.35
49. Tzvetkova, P.G., Nickolov, R.N., Tzvetkova, C.T., Bozhkov, O.D., & Voykova, D.K. (2016). Diatomite/carbon adsorbent for phenol removal. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2), 202 - 209.
50. Asgari, G., Mohammadi, A.S., Ebrahimi, A., & Hosseinzadeh, E. (2013). Adsorption of phenol from aqueous solution by modified zeolite with FeCl₃. *Int. J. Env. Health Eng.*, 1(7), 1 - 6. DOI:10.4103/2277-9183.107915

51. Issabayeva, G., Hang, S.Y., Wong, M.C., & Aroua, M.K. (2017). A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(6), 855 - 873. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0007>
52. Musleh, S.M., Zaitoon, B.A., Yousef, R.I., & Ibrahim, K.M. (2014). Removal of phenols from aqueous solutions using bi modified Jordanian diatomaceous clay. *Asian Journal of Science and Technology*, 5(3), 214 - 220.
53. Reemtsma, T., & Jekel, M. (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Research*, 31, 1035 - 1046. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00382-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00382-X)
54. Villegas, L.G.C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K.E., & Biswas, N. (2016). A short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Curr. Pollution Rep.*, 2, 157 - 167. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
55. Veeresh, G.S., Kumar, P., & Mehrotra, I. (2005). Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review. *Water Res.*, 39, 154 - 170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.028>
56. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrigi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams. A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.*, 160, 265 - 288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>
57. Hobson, M.J., & Millis, N.F. (1990). Chemostat studies of a mixed culture growing on phenolics. *Res. J. Water Poll. Control Fed.*, 62, 684 - 691. <https://www.jstor.org/stable/25043899>
58. Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P.S., & Ledin, A. (2007). Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestup Ao, Denmark. *Desalination*, 215, 187 - 197. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.008>
59. Kulkarni, S.J., & Kaware, D.J.P. (2013). Review on research for removal of phenol from wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3, 1 - 4.
60. Bodzek, M., & Rajca, M. (2012). Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds. *Ecol. Chem. Eng. S.*, 19(4), 489 - 512. <https://doi.org/10.2478/v10216-011-0036-5>
61. Liu, X., Liu, Y., Lu, S., Guo, W. & Xi, B. (2018). Performance and mechanism into TiO₂/zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation. *Chem. Eng. J.*, 350, 131 - 147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.141>
62. Nguyen, A.T., Hsieh, C.-T., & Juang, R.-S. (2016). Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H₂O₂ and TiO₂ suspensions under UV irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 68 - 75. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.012>
63. Choquette-Labbé, M., Shewa, W.A., Lalman J.A., Lalman, J.A., & Shanmugam, S.R. (2014). Photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives using a nano-TiO₂ catalyst: integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology. *Water*, 6, 1785 - 1806. <https://doi.org/10.3390/w6061785>
64. Shawabkeh, R., Khashman, O., & Bisharat, G. (2010). Photocatalytic degradation of phenol using Fe-TiO₂ by different illumination sources. *International Journal of Chemistry*, 2(2), 10 - 18. DOI: 10.5539/ijc.v2n2p10
65. Datsko, T.Ya., & Zelentsov, V.I. (2019). Nanoscale-TiO₂/diatomite composite: synthesis, structure, and thermal stability. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 55(6), 655 - 666. <https://doi.org/10.3103/S1068375519060036>
66. Control methods. Chemical factors. Determination of chemical compounds in biological environments. Collection of guidelines. MUK 4.1.763 - 4.1.779-99. Ministry of Health of Russia. Moscow, 2000. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293743/4293743467.htm> (accessed 20.10.2020) (in Russ.).

67. Tao, Y., Cheng, Z., Ting, K., & Yin, X.J. (2013). Photocatalytic degradation of phenol using a nanocatalyst: the mechanism and kinetics. *Journal of Catalysts*, 2013, 1 - 6.
<https://doi.org/10.1155/2013/364275>
68. Wong, C.L., Tan, Y.N., & Mohamed, A.R. (2011). Photocatalytic degradation of phenol using immobilized TiO₂ nanotube photocatalysts. *Journal of Nanotechnology*, 12, 1 - 9.
<https://doi.org/10.1155/2011/904629>
69. Ishiki, R.R., Ishiki, H.M., & Takashima, K. (2005). Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O₂ interface. *Chemosphere*, 58(10), 1461 - 1469,
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.094>
70. Merabet, S., Bouzaza, A., & Wolbert, D. (2009). Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process - Influence of some operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1244 - 1249.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.047>
71. Sahoo, C., Gupta, A.K., & Pal, A. (2005). Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solution under uv irradiation using Ag⁺-doped TiO₂. *Desalination*, 181, 91 - 100.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.014>



Фото-Фентон деградация метилового оранжевого с использованием гетерогенных катализаторов на основе полифенилферросилоксана

*О. Д. Арефьева^{1,2}✉, М. А. Самусь¹, А. И. Писарцева¹, С. Г. Красицкая¹,
М. С. Васильева^{1,2}, Н. В. Маслова¹*

¹Дальневосточный федеральный университет, остров Русский, поселок Аякс, Россия,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток,
Россия

Поступила в редакцию: 30.11.2020 г., после доработки: 14.12.2020 г., принята в печать: 16.12.2020 г.

Аннотация – Исследование относится к актуальному направлению использования эффективных окислительных процессов для деградации органических загрязнителей сточных вод. Синтезированы образцы полифенилферросилоксана и композиты на основе биогенного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи, и полифенилферросилоксана с различным соотношением. Наличие функциональных групп на поверхности композитов исследовано методом ИК-спектроскопии. Исследована каталитическая активность полученных образцов в реакции деградации метилового оранжевого (рН = 6,8) в условиях УФ-облучения и в присутствии пероксида водорода. Показано, что композит с соотношением полиферрофенилсилоксана к диоксиду кремния, равном 1 : 1, отличается высокой каталитической активностью и стабильностью работы в реакции деградации метилового оранжевого в условиях эксперимента. Данный материал может быть использован как недорогой и экологичный Фентон-подобный катализатор для очистки сточных вод от стойких органических загрязнителей.

Ключевые слова: полифенилферросилоксан, аморфный диоксид кремния, рисовая шелуха, Фентон-подобные катализаторы.

Technologies for elimination of chemical hazards

Photo-Fenton degradation of methyl orange using heterogeneous catalysts based on polyphenylferrosiloxane

*Olga D. Arefieva^{1,2}✉, Maria A. Samus', Alexandra I. Pisartseva¹,
Svetlana G. Krasitskaya¹, Marina S. Vasylieva^{1,2} and Nina V. Maslova¹*

¹Far Eastern Federal University, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, Russia,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Abstract – The study is performed in line with a currently topical trend of using Advanced Oxidation Processes (AOPs) for degradation of organic pollutants in wastewater. Samples of polyphenylferrosiloxane and composites on the basis of biogenic silica obtained from rice husk, and polyphenylferrosiloxane with different component ratios have been synthesized. The presence of functional groups on the surface of composites is studied by IR spectroscopy. The catalytic activity of the obtained samples in the degradation reaction of methyl orange (pH = 6.8) under UV irradiation and in the presence of hydrogen peroxide has been studied. It is shown that the composite with the 1 : 1 ratio of polyphenylferrosiloxane to silicon dioxide is characterized by high catalytic activity and stable functioning in the degradation reaction of methyl orange under experimental conditions. The obtained material can be used as an inexpensive and eco-friendly Fenton-like catalyst for efficient removal of persistent organic pollutants from wastewater.

Keywords: polyphenylferrosiloxane, amorphous silica, rice husk, Fenton-like catalysts.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для очистки промышленных и бытовых сточных вод от органических поллютантов наиболее перспективными являются эффективные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), которые приводят к полной или частичной минерализации стойких органических соединений. Деструктивным действием по отношению к органическим соединениям обладают генерируемые в этих процессах высокоактивные радикальные частицы, в частности, гидроксильный радикал [1].

Среди известных AOPs наиболее изученным является гомогенный Фентон-процесс, который эффективно реализуется только в кислых средах (pH ~3) и при высокой концентрации ионов железа (50–80 мг/л) [2]. Такое низкое значение pH является одним из недостатков данного процесса. Кроме этого, после завершения процесса в сточной воде остается высокая концентрация катионов железа. Такие воды не могут быть сброшены в природные водоемы или городскую канализационную сеть. Для решения этой проблемы ведется разработка устойчивых гетерогенных Фентон-катализаторов, в которых ионы железа закреплены на поверхности различных носителей.

Одними из перспективных материалов, способных прочно удерживать ионы железа, являются полиметаллоорганосилоксаны (ПМОС), ценные свойства которых определяются наличием в составе силоксановой цепи атомов металла [3–9]. В работах [10, 11] предложены методы, которые позволяют синтезировать соединения с заданным соотношением кремния к металлу. Большое число работ посвящено исследованию практически важных свойств, например, таких, как устойчивость к термоокислительной деструкции ПМОС, полученных на основе трифункциональных соединений кремния, содержание металла в которых меняется в широких пределах. ПМОС также применяются в качестве модификаторов для повышения термостойкости полимерных композиций [12], устойчивости материалов к истиранию [13], морозостойкости/прочности бетонов и улучшения характеристик цементных композиций [14], а также в качестве компонентов антикоррозийных и

противобактериальных покрытий [15]. Если в структуре ПМОС будут содержаться ионы железа, то они могут быть использованы в качестве Фентон-подобных катализаторов. Однако в литературе отсутствуют исследования, посвященные применению ПМОС как Фентон-подобных катализаторов.

На сегодняшний день, в качестве Фентон-подобных катализаторов предлагается применять разнообразные композиционные материалы, в которых активный компонент иммобилизован на инертной матрице [16–20]. В этом случае не только отпадает проблема удаления растворенного железа в конце технологического цикла, но и значительно повышается удельная поверхность работающего катализатора, увеличивается срок его службы, а в ряде случаев происходит стабилизация активного компонента в определенной химической форме. Такие катализаторы получают нанесением катионов Fe(II) или Fe(III) на наносистемы оксида графена (GO) [16, 17], смолу на основе стирол-дивинилбензола [18], гранулированный активный уголь (GAC) [19], многослойные углеродные нанотрубки [20]. Синтезированные нанокомпозиты проявляют высокую эффективность в реакциях деградации различных органических загрязнителей – фенола, 2-нитрофенола, резорцина, *орто*-хлорфенола, 17 β -эстрадиола, реактива Оранжевый 29 [16–20].

В качестве носителя активных компонентов широко применяют аморфный диоксид кремния, который характеризуется высокой удельной поверхностью, химической стойкостью, высокой диспергирующей способностью по отношению к нанесенным каталитическим частицам и отсутствием токсичности. Источником кремнезема могут быть отходы производства риса – рисовая шелуха и солома. Например, в работах [21, 22] было показано, что Фентон-подобные катализаторы, полученные на основе кремнезема из рисовой шелухи, обладают хорошей каталитической активностью в реакции окисления фенольных водных растворов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в присутствии пероксида водорода.

В связи с этим мы предположили, что комбинирование полифенилферросилоксана ($\text{SiO}_2/\text{PFeFC}$) с инертной матрицей из биогенного кремнезема позволит нам получить эффективные и стабильные гетерогенные Фентон-подобные катализаторы. В этом случае загрузка каталитически активного материала – полимера может быть значительно снижена, что с экологической точки зрения более приемлемо.

Целью настоящей работы являлось исследование каталитической активности PFeFC и композитов $\text{SiO}_2/\text{PFeFC}$ в реакции деградации метилового оранжевого в нейтральных растворах с добавлением пероксида водорода в условиях УФ-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композитов на основе биогенного кремнезема и полифенилферросилоксана

В настоящей работе было получено пять образцов Фентон-подобных катализаторов, в том числе самого полимера в порошковой форме и композитов SiO₂/PFeФС с различным соотношением PFeФС : SiO₂ (таблица 1).

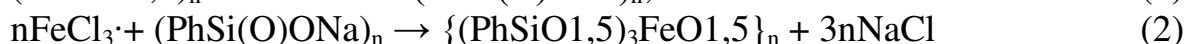
Таблица 1. Образцы Фентон-подобных SiO₂/PFeФС катализаторов

Table 1. Fenton-like samples of SiO₂/PFePhSi catalysts

Шифр образца	Соотношение PFeФС : SiO ₂	Схема получения SiO ₂
П	PFeФС*	-
1-Si	1 : 1	Схема 2
0,7-Si	0,7 : 1	Схема 3
0,5-Si	0,5 : 1	Схема 2
0,1-Si	0,1 : 1	Схема 2

* образец полимера

Полиферрофенилсилоксан (PFeФС) был получен согласно [23] в системе ДМСО-бензол, позволяющей получать полимеры с соотношением Si : М (М = металл), равным заданному, практически однородные по составу по следующей схеме:



Содержание кремния в полимере определяли гравиметрическим методом [24], углерод – методом мокрого сжигания по Терентьеву-Лускиной [25], железо – роданидным методом [26].

Образцы аморфного диоксида кремния получали из шелухи риса сорта «Долинный», созданной в ПримНИИСХ (Приморский край, п. Тимирязевский), по двум схемам [27]: окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты (схема 2); гидролизом сырья 1 М раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором соляной кислоты до pH 5–6 (схема 3).

Для получения композитов PFeФС растворяли в хлороформе. Концентрация PFeФС в растворе была рассчитана в соотношениях 1 : 1; 0,7 : 1; 0,5 : 1 и 0,1 : 1 полимера к диоксиду кремния. Диоксид кремния помещали в раствор полимера, перемешивали 48 ч, затем удаляли растворитель путем выпаривания. Полученные образцы сушили в вакуумном шкафу при t = 50°C до постоянной массы.

Инструментальные методы

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК спектры поглощения в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия). Рентгенофазовый анализ образцов проводили в Cu K α -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Изучение каталитической активности образцов SiO₂/ПFeФС

Для изучения каталитической активности образцов SiO₂/ПFeФС (таблица 1) использовали краситель метиловый оранжевый (МО). Деградацию проводили в УФ-области. Концентрация МО в растворе составляла 10 мг/л, пероксида водорода – 0,017 моль/л.

Фентон процесс в УФ-области проводили в кварцевой ячейке объемом 100 мл. Источником УФ-облучения была УФ-лампа 100P/F (максимум излучения с длиной волны 365 нм). В кварцевую ячейку помещали 50 мл раствора МО (pH 6,8), пероксид водорода и катализатор. Раствор облучали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровали.

Оптическую плотность раствора МО определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США) при длине волны 460 нм. Степень деградации (α , %) вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%,$$

где A_0 и A – оптическая плотность исходного раствора и после окислительной деструкции.

Концентрацию Fe³⁺ в растворе после деструкции МО определяли роданидным методом [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика Фентон-подобных SiO₂/ПFeФС катализаторов

По данным элементного анализа соотношение кремния к железу в ПFeФС соответствуют заданному – содержание Si составляет 18,3%; Fe – 15,6%; С – 44,2%. В ИК-спектре ПFeФС (рис. 1) присутствуют все полосы поглощения, которые характеризуют соединение как полиметаллофенилсилоксан. В области 1000–1100 см⁻¹ наблюдается суммарная полоса поглощения силоксановой связи. Также присутствует триплет при 3074 см⁻¹ и полоса поглощения при 1431 см⁻¹, характерные для колебания связи С-Н в фенильном радикале. Полоса поглощения при 496 см⁻¹ характеризует присутствие связи О-Fe. Максимум поглощения в области 3100–3600 см⁻¹ свидетельствуют о наличии остаточного количества гидроксильных групп.

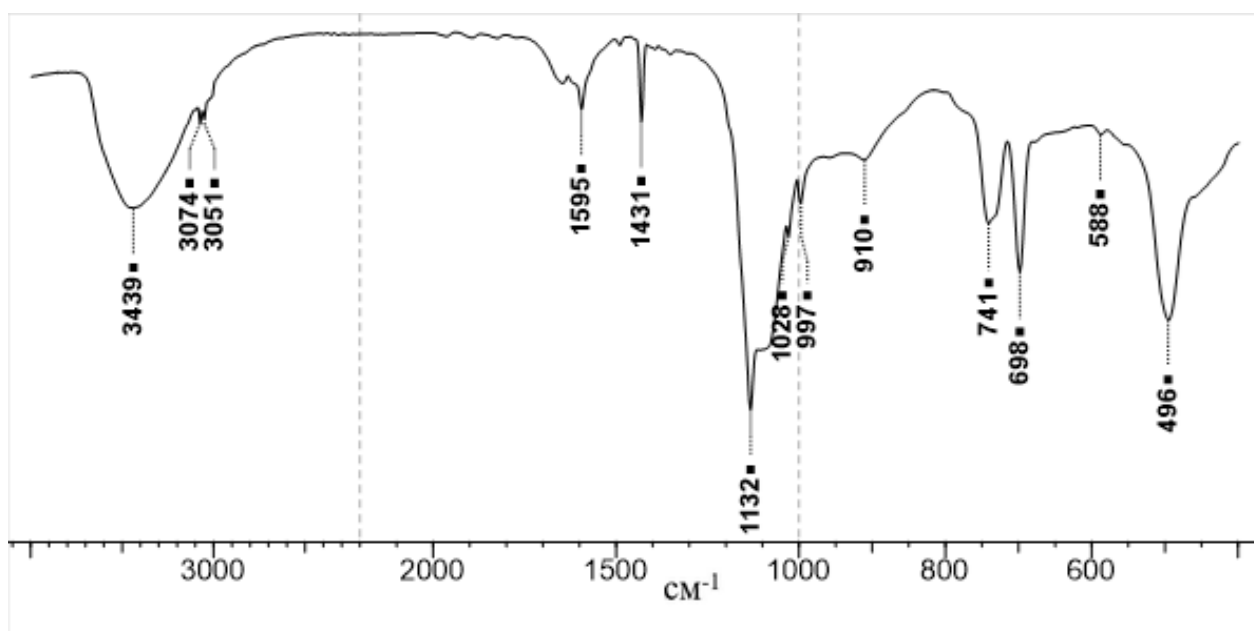


Рис. 1. ИК-спектр полиферрофенилсилоксана.

Fig. 1. FTIR spectrum of polyferrophenylosiloxane.

Полиферрофенилсилоксан находится в аморфном состоянии, так же, как и полифенилсилоксан. Как видно из рис. 2, на рентгенограмме полифенилсилоксана наблюдается два аморфных гало. Первое, более резкое и интенсивное, появляется при величинах $2\theta = 8,4^\circ$ ($d_1 = 11,62649$), второе гало, более слабое и широкое, – при $2\theta = 19,2^\circ$ ($d_2 = 4,64856$). Величина d_2 соответствует как внутрицепным, так и межцепным межатомным расстояниям. С введением в полимерную цепь атомов металла происходит уменьшение значения d_2 (рис. 2).

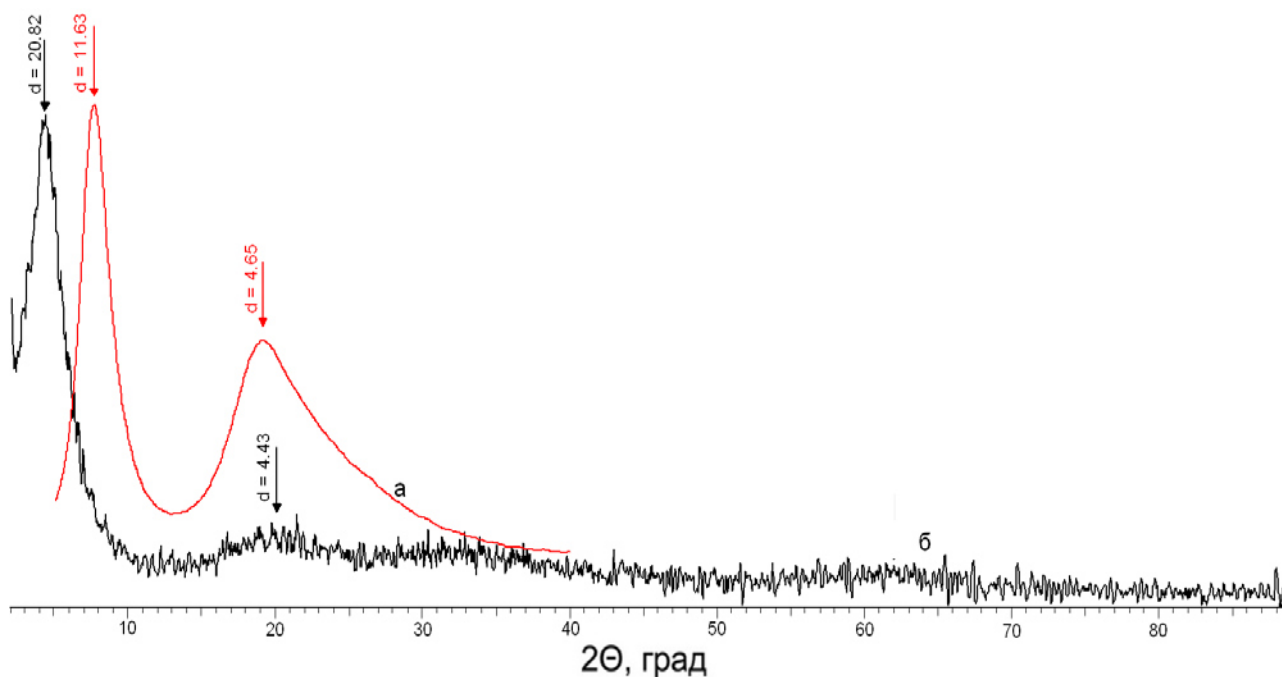


Рис. 2. Рентгенограммы полифенилсилоксана (а) и полиферрофенилсилоксана (б).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of polyphenylsiloxane (a) and polyferrophenylosiloxane (b).

Согласно результатам ИК-спектроскопии, строение образцов аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи, полученных по схемам 2 и 3, сходно между собой. В ИК-спектрах полосы поглощения отвечают деформационным ($469\text{--}471\text{ см}^{-1}$) и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям ($798\text{--}807\text{ см}^{-1}$ и $1096\text{--}1104\text{ см}^{-1}$) силоксановых связей Si-O-Si. Полосы поглощения в области $978\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям силанольных связей Si-OH, присутствуют в спектрах образцов, полученных по схеме 3. Полосы поглощения при $1617\text{--}1649\text{ см}^{-1}$ и при $3437\text{--}3491\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие групп OH. Согласно РФА анализу, образцы находятся в рентгеноаморфном состоянии [28].

На рисунках 3, 4 показаны ИК-спектры композитов SiO₂/PFeФС, которые характеризуются интенсивными полосами поглощения силоксановых связей в области ~ 1100 , 800 и 470 см^{-1} , отвечающие асимметричным валентным, симметричным валентным и деформационным колебаниям связей Si-O в кремнеземе. Полоса с максимумом $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям OH-групп. В спектре образца 1-Si (рис. 3а) присутствуют полосы, принадлежащие PFeФС – триплет при 3074 см^{-1} и полоса поглощения при 1431 см^{-1} . При уменьшении содержания PFeФС от 0,7 : 1 до 0,5 : 1 наблюдается незначительное уменьшение интенсивности этих полос (рис. 3 б, в), а при соотношении 0,1 : 1 – существенное снижение (рис. 4).

Следует отметить, что полоса поглощения связи O-Fe при 496 см^{-1} в спектрах композитов перекрывается полосой деформационных силоксановых связей диоксида кремния (470 см^{-1}) (рис. 3, 4).

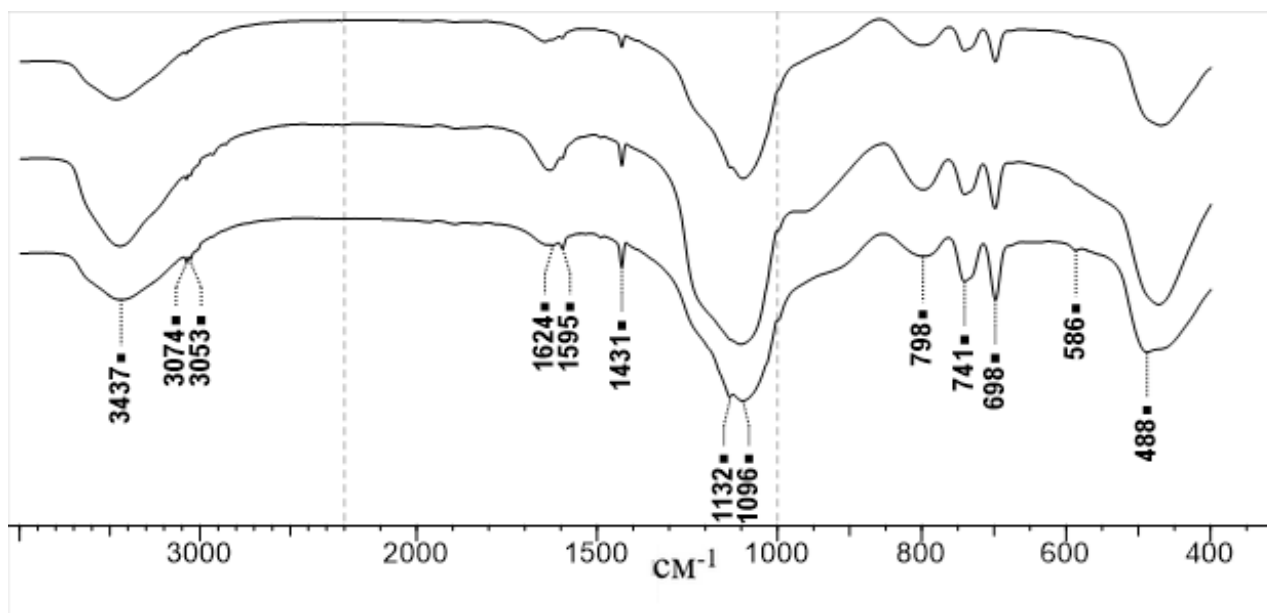


Рис. 3. ИК-спектры композитов с разным соотношением PFeФ : SiO₂: а – 1 : 1; б – 0,7 : 1; в – 0,5 : 1.

Fig. 3. FTIR spectra of composites with different PFePhSi : SiO₂ ratio: а – 1 : 1; б – 0,7 : 1; в – 0,5 : 1.

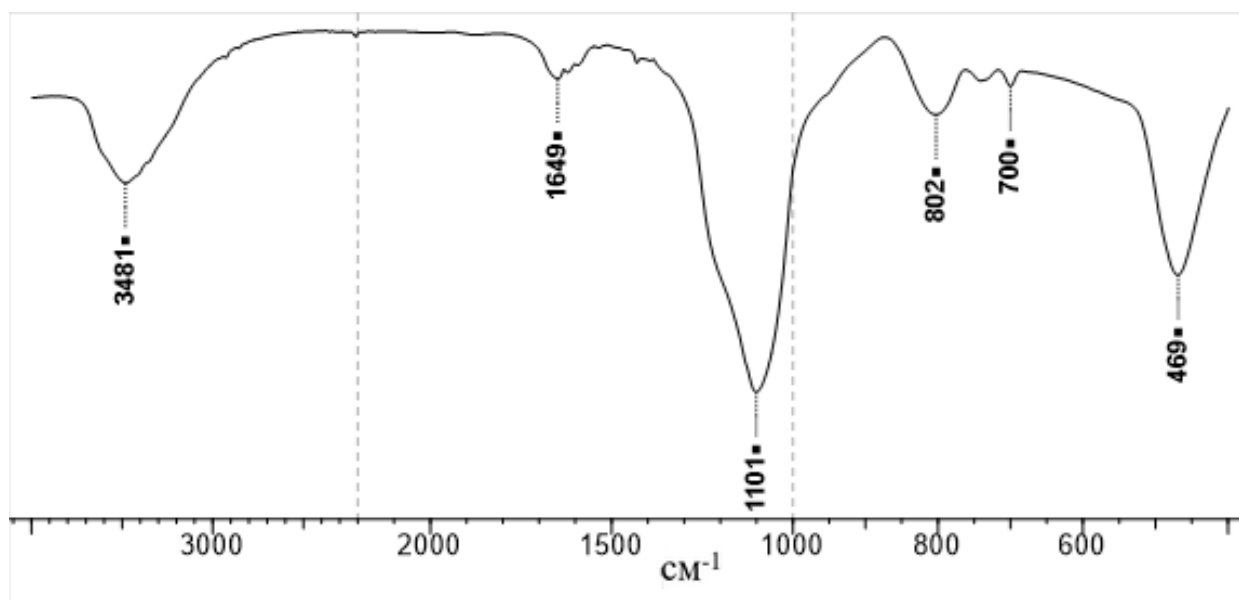
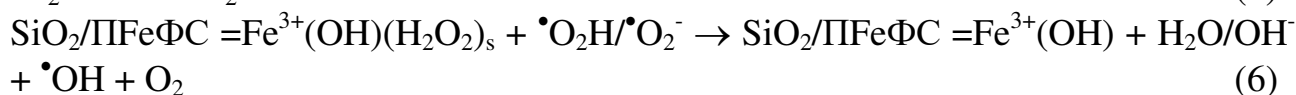
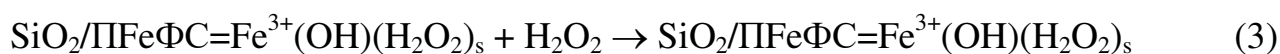


Рис. 4. ИК-спектр композита с соотношением ПFeФ : SiO₂, равным 0,1 : 1.

Fig. 4. FTIR spectrum of composite with PFePhSi : SiO₂ ratio equal to 0,1 : 1.

Деградация метилового оранжевого с применением Фентон-подобных SiO₂/ПFeФС катализаторов

Каталитическую активность образцов Фентон-подобных катализаторов оценивали в реакции деструкции МО в присутствии пероксида водорода в условиях облучения растворов УФ-светом. Исследования показали, что процесс разложения МО происходит только в присутствии железосодержащих образцов, пероксида водорода и УФ-облучения (рис. 5). Учитывая эти результаты, а также принимая во внимание результаты ИК-спектроскопии, согласно которым на поверхности образцов имеются связанные ионы Fe(III) и группы OH, можно предположить, что образование радикалов, ответственных за деградацию МО, протекает через образование гидропероксидных поверхностных комплексов SiO₂/ПFeФС=Fe³⁺(OH)(H₂O₂)_s в соответствии с механизмом [29]:



Из рисунка 5 видно, что степень деградации МО в присутствии как самого полимера ПFeФС (образец П), так и композита SiO₂/ПFeФС с соотношением ПFeФ : SiO₂ = 1 : 1 (образец 1-Si) достигает уровня более 90% после 3-х ч облучения УФ-светом. При этом в присутствии образца 1-Si процесс протекает более устойчиво, на что указывает небольшое стандартное отклонение. В то же время дальнейшее увеличение доли кремнезема в катализаторах (образцы 0,7-Si, 0,5-Si) приводит к снижению степени

разрушения красителя. Это может быть обусловлено более низким содержанием на поверхности данных образцов ионов Fe(III), необходимых для образования гидроксидных радикалов. Следует также отметить, что процесс деструкции МО с использованием образцов 0,7-Si, 0,5-Si, 0,1-Si протекает нестабильно.

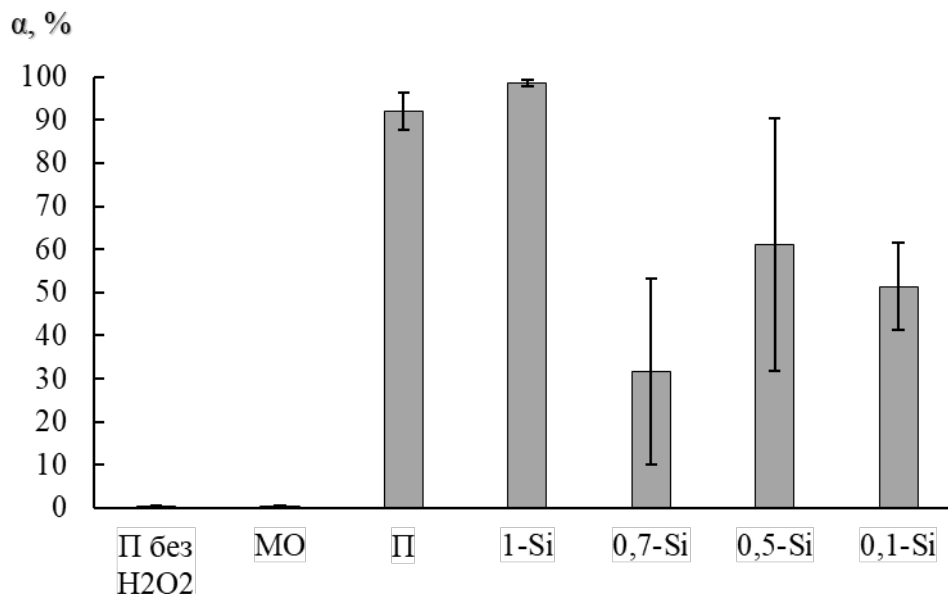


Рис. 5. Степень деградации метилового оранжевого в присутствии различных образцов.

Fig. 5. Degree of degradation of methyl orange in the presence of different samples.

Для оценки устойчивости сформированных катализаторов в условиях эксперимента была измерена остаточная концентрация ионов Fe(III) в растворе после процесса деградации красителя (таблица 2).

Таблица 2. Содержание ионов Fe(III) в растворе после деградации метилового оранжевого

Table 2. Content of Fe(III) ions in solution after degradation of methyl orange

Шифр образца	Содержание Fe(III), мг/л
П	2,96
1-Si	2,84
0,7-Si	3,21
0,5-Si	2,96
0,1-Si	2,98

Из таблицы 2 видно, что в ходе эксперимента катионы Fe(III) частично выщелачиваются в реакционный раствор, при этом их содержание не зависит от

состава Фентон-подобных катализаторов. В то же время установленное содержание железа в растворе значительно ниже известных в литературе. В частности, при использовании Fe-содержащих образцов с основой из аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи, полученных золь-гель техникой с применением неорганических солей железа, концентрация железа в растворе составила от 5,5 до 21,5 мг/л [22]. Таким образом, для окисления МО в нейтральной среде (рН 6,8) можно использовать как образец PFeFC, так и композит SiO₂/PFeFC с соотношением PFeF : SiO₂ = 1 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы PFeFC и композитов на основе биогенного диоксида кремния и PFeFC с различным соотношением PFeF : SiO₂. Методом ИК-спектроскопии установлено, что образцы композитов содержат функциональные группы, принадлежащие PFeFC. Показана возможность применения PFeFC и композитов SiO₂/PFeFC в качестве Фентон-подобных катализаторов для деструкции метилового оранжевого в нейтральной среде в УФ-области в присутствии пероксида водорода. Высокую каталитическую активность проявили PFeFC и композит с соотношением PFeF : SiO₂ = 1 : 1 (1-Si). В качестве Фентон-подобных гетерогенных катализаторов более предпочтительно использование композита 1-Si вследствие частичной замены более дорогостоящего и менее экологичного полимера на биогенный аморфный диоксид кремния, получаемый из отходов производства риса – рисовой шелухи.

Однако для долгосрочной оценки эффективности, стабильности и целесообразности применения различных образцов нужны дополнительные более длительные испытания, что является целью наших дальнейших исследований.

Список литературы:

1. Gültekin I., Ince N.H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020>
2. Vilve M., Hirvonen A., Sillanpää M. (2009). Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1468 - 1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.058>
3. Аликовский А.В., Красицкая С.Г., Мирочник А.Г., Хальченко И.Г., Баланов М.И. (2012). Синтез полиметаллофенилсилоксанов с прогнозируемым содержанием металла. *Журнал общей химии*, 82(1), 62 - 68.
4. Krasitskaya S.G., Alikovsky A.V. (2010). Synthesis of polyferrovynilsiloxanes with regulated metal content. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(2), 245 - 249. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020106>
5. Kulikova V.S., Levitsky M.M., Shestakov A.F., Shilov A.E. (1998). Oxidation of 1,4-dimethylcyclohexane by perchloric acid catalyzed by polyphenylferrosiloxane. *Russ. Chem. Bull.*, 47, 435 - 437. <https://doi.org/10.1007/BF02495648>
6. Жданов А.А., Левицкий М.М., Завин Б.Г., Егоров Б.М., Шилклопер О.Ю. (1988). Новый термостабилизатор - полиферрофенилсилоксан для защитных покрытий, используемых в высокотемпературных процессах пищевой индустрии. Тезисы докладов 7-го совещания

- «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений». Л.: Наука, Ленинградское отделение. С. 73.
7. Kolesnikov I.M., Panchenkov G.M., Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Belov N.N., Levitskii M.M. (1976). Catalytic activity of magnesium organosiloxanes. *Russ. Chem. Bull.*, 25, 460. <https://doi.org/10.1007/BF00922507>
 8. Пат. 4070343 США, 1978.
 9. Feher F.J., Blanski R.L. (1990). Polyhedral oligometallasilsesquioxanes as models for silica-supported catalysts: chromium attached to two vicinal siloxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 1614 - 1616. <https://doi.org/10.1039/C39900001614>
 10. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. (1975). *Свойства и области применения кремнийорганических продуктов*. М.: Химия.
 11. Пат. 810733 СССР, 1981.
 12. Красицкая С.Г. Аликовский А.В., Бессонова В.И. (1993). Термоокислительная деструкция полиметаллофенилсилоксанов. *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*, 36(9), 58 - 60.
 13. Шапкин Н.П., Леонтьев Л.Б., Алексеико Л.Н., Побожев К.В., Гардионов С.В. (2013). Синтез полимагнийфенилсилоксанов с различным соотношением магния к кремнию. *Бутлеровские сообщения*, 36(10), 48 - 51.
 14. Tokar E.A., Vavrenyk S.V., Krasitskaya S.G. (2017). Investigation of cement compositions modification with organosilicon compounds. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 262(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/262/1/012015>
 15. Кабанова А.В., Грибова В.В. (2016). Исследование возможности использования полиоловофенилсилоксана в полимерной композиции. Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». Сыктывкар. С. 35 - 38.
 16. Wang Y., Fang J., Crittenden J.C., Shen C. (2017). Novel RGO/ α -FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 329(5), 321 - 329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.041>
 17. Liu Y., Jin W., Zhao Y., Zhang G., Zhang W. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 642 - 652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
 18. Yaping Z., Jiangyong H., Hongbin C. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2-3), 94 - 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.001>
 19. Sheydaei M., Aber S., Khataee A. (2014). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.019>
 20. Liao Q., Sun J., Gao L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 95 - 100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.037>
 21. Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Zemnukhova L.A., Timochkina A.S. (2019). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of lignin of rice husk alkaline hydrolysates using Fe-impregnated silica catalysts. *Environmental Technology*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1697376>
 22. Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Kuryavy V.G., Ustinov A.Yu., Zemnukhova L.A., Gushchina D.D. (2020). Oxidative destruction of phenol on Fe/SiO₂ catalysts. *Water Science and technology*, 81(10), 2189 - 2201. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.277>
 23. Пат. 1060633 СССР, 2005.
 24. Крешков А.Г. (1962). *Руководство по анализу кремнийорганических соединений*. М.: Госхимиздат.

25. Терентьев А.П., Лускина Б.М. (1959). Элементарно-органический анализ методом «мокрого сжигания». *Журнал аналитической химии*, 14(1), 112 - 117.
26. ГОСТ 10555-75. Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения содержания примеси железа, 2006.
27. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринев Н.Н., Сокольническая Т.А., Боцул А.И. (2006). Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса. *Неорганические материалы*, 42(1), 27 - 32.
28. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. (2014). Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса. *Неорганические материалы*, 50(1), 82 - 89. <http://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>
29. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Zvereva A.A., Ustinov A.Yu., Arefieva O.D., Kuryavyi V.G., Zverev G.A. (2018). FeO_x/SiO₂/TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 38 - 45. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.007>

References:

1. Gültekin, I., & Ince, N.H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020>
2. Vilve, M., Hirvonen, A., & Sillanpää, M. (2009). Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1468 - 1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.058>
3. Alikovskii, A.V., Krasitskaya, S.G., Balanov, M.I., Mirochnik, A.G., & Khal'chenko, I.G. (2012). Synthesis of polymetallophenylsiloxanes with the predicted metal content. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(1), 59 - 65. <https://doi.org/10.1134/S1070363212010094>
4. Krasitskaya, S.G., & Alikovsky, A.V. (2010). Synthesis of polyferrovinylsiloxanes with regulated metal content. *Russian journal of General Chemistry*, 80(2), 245 - 249. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020106>
5. Kulikova, V.S., Levitsky, M.M., Shestakov, A.F., & Shilov, A.E. (1998). Oxidation of 1,4-dimethylcyclohexane by perchloric acid catalyzed by polyphenylferrosiloxane. *Russ. Chem. Bull.*, 47, 435 - 437. <https://doi.org/10.1007/BF02495648>
6. Zhdanov, A.A., Levitsky, M.M., Zavina, B.G., Egorov, B.M., & Shilkloper, O.Yu. (1988). A new thermal stabilizer - polyferrophenylsiloxanes for protective coatings used in high-temperature processes of the food industry. *Proceedings of 7th meeting "Chemistry and practical application of organosilicon compounds"*. L.: Nauka, Leningrad Branch. P. 73 (in Russ.).
7. Kolesnikov, I.M., Panchenkov, G.M., Andrianov, K.A., Zhdanov, A.A., Belov, N.N., & Levitskii, M.M. (1976). Catalytic activity of magnesium organosiloxanes. *Russ. Chem. Bull.*, 25, 460. <https://doi.org/10.1007/BF00922507>
8. Pat. 4070343, USA, 1978.
9. Feher, F.J., & Blanski, R.L. (1990). Polyhedral oligometallasilsesquioxanes as models for silica-supported catalysts: chromium attached to two vicinal siloxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 1614 - 1616. <https://doi.org/10.1039/c39900001614>
10. Sobolevskii, M.V., Azovskaya, O.A., & Popelova, G.S. (1975). *Properties and applications of organosilicon products*. M.: Khimiya (in Russ.)
11. Pat. 810733, USSR, 1981.
12. Krasitskaya, S.G., Alikovsky, A.V., & Bessonova, V.I. (1993). Thermal-oxidative destruction of polymethylphenylsiloxane. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 36(9), 58 - 60 (in Russ.).

13. Shapkin, N.P., Leontyev, L. B., Alekseiko, L.N., Pobozhev, K.V., & Gardionov, S.V. (2013). The synthesis of polymerdispersionen with different ratios of magnesium to silicon. *Butlerovskie soobshchenia = Butlerov Communications*, 36(10), 48 - 51 (in Russ.).
14. Tokar, E.A., Vavrenyk, S.V., & Krasitskaya, S.G. (2017). Investigation of Cement Compositions Modification with Organosilicon Compounds. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 262(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/262/1/012015>
15. Kabanova, A.V., & Gribova, V.V. (2016). Investigation of the possibility of using polyolovophenylsiloxane in a polymer composition. *Proceedings of 6th All-Russian "Youth Scientific Conference. Chemistry and Technology of New Substances and Materials"*. Syktyvkar. P. 35 - 38 (in Russ.).
16. Wang, Y., Fang, J., Crittenden, J.C., & Shen, C. (2017). Novel RGO/ α -FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 329(5), 321 - 329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.041>
17. Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G., & Zhang, W. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 642 - 652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
18. Yaping, Z., Jiangyong, H., & Hongbin, C. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2-3), 94 - 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.001>
19. Sheydaei, M., Aber, S., & Khataee, A. (2014). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.019>
20. Liao, Q., Sun, J., & Gao, L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 95 - 100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.037>
21. Arefieva, O.D., Vasilyeva, M.S., Zemnukhova, L.A., & Timochkina, A.S. (2019). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of lignin of rice husk alkaline hydrolysates using Fe-impregnated silica catalysts. *Environmental Technology*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1697376>
22. Arefieva, O.D., Vasilyeva, M.S., Kuryavy, V.G., Ustinov, A.Yu., Zemnukhova, L.A., & Gushchina, D.D. (2020). Oxidative destruction of phenol on Fe/SiO₂ catalysts. *Water Science and technology*, 81(10), 2189 - 2201. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.277>
23. Pat. 1060633, USSR, 2005.
24. Kreshkov, A.G. (1962). *Guidance for the analysis of organosilicon compounds*. M.: Goskhimizdat (in Russ.).
25. Terent'ev, A.P., & Luskina, B.M. (1959). Elementary organic analysis by the method of "wet combustion". *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 14(1), 112 - 117 (in Russ.).
26. GOST (State Standard) 10555-75. Reagents and highly pure substances. Colorimetric methods for determining the content of iron impurities, 2006 (in Russ.).
27. Zemnukhova, L.A., Egorov, A.G., Fedorishcheva, G.A., Sokol' nitskaya, T.A., Barinov, N.N., & Botsul, A.I. (2006). Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste. *Inorganic materials*, 42(1), 24 - 29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>
28. Zemnukhova, L.A., Panasenkov, A.E., Fedorishcheva, G.A., Maiorov, V.Y., Tsoi, E.A., Shapkin, N.P., & Artem'yanov, A.P. (2014). Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Inorganic Materials*, 50(1), 75 - 81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

29. Vasilyeva, M.S., Rudnev, V.S., Zvereva, A.A., Ustinov, A.Yu., Arefieva, O.D., Kuryavii, V.G., & Zverev, G.A. (2018). FeOx,SiO₂,TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 38 - 45.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.007>



Возможность применения иммобилизованных дрожжей для биосорбции тяжелых металлов из водных сред

А. Ю. Муравьева, А. А. Степачёва✉, В. П. Молчанов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия,
e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Поступила в редакцию: 16.10.2020 г., после доработки: 16.11.2020 г., принята в печать: 30.11.2020 г.

Аннотация – Рассмотрена возможность использования биосорбции микроорганизмами как один из вариантов решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых металлов, представляющих серьезную опасность, учитывая их высокую токсичность и способность накапливаться в живых организмах. Представлены результаты исследований по извлечению четырех типов ионов тяжелых металлов (Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III)) из водных растворов культурами дрожжей, иммобилизованных на диоксиде кремния и альгинатном геле. Показано, что *Saccharomyces cerevisiae*, иммобилизованные на диоксиде кремния адсорбционным методом в оптимальных условиях позволяют сорбировать до 75% ионов меди, 90% ионов кобальта и никеля и 60% ионов хрома, сохраняя эффективность своей работы как минимум в трех последовательных циклах. При этом применение сшивающего агента (глутарового альдегида) обеспечивало повышение эффективности биосорбции на 3–5%. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что иммобилизация микроорганизмов адсорбционным методом является перспективным методом для применения в биологической очистке воды от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, биосорбция, дрожжи, иммобилизация.

Technologies for elimination of chemical hazards

Feasibility of using immobilized yeast for biosorption of heavy metals from aqueous media

Anna Yu. Muravieva, Antonina A. Stepacheva✉, and Vladimir P. Molchanov

Tver State Technical University, Tver, Russia, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Received: October 16, 2020, Revised: November 16, 2020, Accepted: November 30, 2020

Abstract – The paper highlights a feasibility of using microorganisms-mediated biosorption as one of the options for solving the problem of wastewater treatment from heavy metals, which pose a serious hazard due to their high toxicity and ability for accumulation in living organisms. The

results of studies are presented dealing with the extraction of four types of heavy metal ions (Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III)) from aqueous solutions by yeast cultures immobilized on silicon dioxide and alginate gel. It has been shown that *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on silicon dioxide by the adsorption method can absorb up to 75% of copper(II) ions, 90% of cobalt(II) and nickel(II) ions, and 60% of chromium(III) ions under optimal conditions, while maintaining the proper efficiency in at least three successive cycles. At the same time, the use of a crosslinking agent (glutaric aldehyde) provides an increase in the efficiency of biosorption by 3–5%. Thus, the results obtained confirm that the immobilization of the microorganisms by the adsorption method is a promising approach which can be used in biological water purification from heavy metal ions.

Keywords: heavy metals, biosorption, yeast, immobilization.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами рассматривается в качестве одной из наиболее серьезных проблем, с которыми сталкивается человеческое общество во всем мире [1, 2]. Водные среды обитания, особенно пресноводные экосистемы, более подвержены загрязнению из-за использования воды в промышленных процессах, а также сброса сточных вод промышленных предприятий и коммунального хозяйства [3–5]. Попадая в водоем, тяжелые металлы способны накапливаться в донных отложениях, а при попадании в почву или грунтовые воды они могут включаться в пищевые цепи на любом уровне. Особенно важно, что многие тяжелые металлы отличаются высоким токсическим действием [6, 7].

Тяжелые металлы поступают в водную экосистему, как из природных, так и из антропогенных источников [8]. Важными природными источниками являются вулканическая активность, выветривание горных пород, эрозия почв и лесные пожары. К антропогенным источникам относятся: промышленные, бытовые и городские ливневые стоки и деятельность нефтяной, химической и других видов промышленности (Таблица 1).

При определенных условиях окружающей среды загрязняющие вещества могут накапливаться до токсичных концентраций и наносить экологический ущерб. Согласно ГОСТ 17.4.1.0283, As, Cd, Pb, Hg и Zn это пять элементов, относящихся к первому классу опасности. Содержащие эти элементы вещества обладают наибольшим потенциально опасным воздействием среди химических веществ, которые попадают в окружающую среду в повышенных концентрациях в результате деятельности человека, особенно учитывая их способность накапливаться и биологическую роль [9].

Установлено, что ионы металлов взаимодействуют с компонентами клеток живых организмов, такими как ДНК и ядерные белки, вызывая повреждение ДНК и конформационные изменения, которые могут привести к модуляции клеточного цикла, канцерогенезу или апоптозу [10, 13]. Несколько исследований показали, что мышьяк [14, 15], кадмий [16], хром [17], свинец [18, 19] и ртуть [20], являясь активными окислителями, приводят к увеличению концентрации активных форм кислорода в клетках и развитию окислительного стресса. В связи с высокой токсичностью указанных элементов задача их удаления из водных сред является одной из наиболее приоритетных.

Таблица 1. Потенциальные антропогенные источники загрязнения водных объектов тяжелыми металлами

Table 1. Potential anthropogenic sources of water bodies pollution with heavy metals

Металл	Источник
Fe	Лакокрасочная, металлургическая, топливная и текстильная промышленность
Mn, Zn	Производство стекла, пестицидов, электрохимическая, металлургическая, лакокрасочная, топливная и текстильная промышленность
Pb	Производство стекла, пестицидов, электрохимическая, лакокрасочная, топливная и текстильная промышленность
Cd	Производство стекла, пестицидов, электрохимическая, лакокрасочная, топливная и текстильная промышленность
Ni	Производство стекла, катализаторов, пестицидов, лакокрасочная, электрохимическая, топливная и текстильная промышленность
Cu	Производство стекла, катализаторов, пестицидов, лакокрасочная, электрохимическая, топливная и текстильная промышленность
Cr	Производство катализаторов, металлургическая, электрохимическая, лакокрасочная и текстильная промышленность

Биологическая очистка сточных вод, применяемая как обязательный этап на станциях очистки воды, основана на биологических процессах с участием микроорганизмов [21–23]. Для извлечения металлов из сточных вод наиболее часто используется их биосорбция различными микроорганизмами [24]. Бактерии, грибки, дрожжи и водоросли могут извлекать тяжелые металлы и радионуклиды из водных растворов в значительных количествах. Микроорганизмы обладают способностью к биосорбции клеточными стенками и аккумуляции металлов внутри клетки. После выдержки в очищаемом растворе, микроорганизмы извлекаются, а токсичные металлы подвергаются дезактивации [25]. Среди бактерий высокий биосорбционный потенциал показали *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Alcaligenes eutrophus*, *Staphylococcus saprophyticus* и др. [26–28]. Грибковая биомасса также проявляет эффективность в биосорбции благодаря высокому содержанию материала клеточной стенки, который имеет отличную способность связывать металлы. Биомасса *Aspergillus niger* [29], *Penicillium spinulosum* [30, 31], *Penicillium chrysogenum* [32], *Phanerochaete chrysosporium* [33] успешно применялись для сорбции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} .

Дрожжи являются микроорганизмами, которые относятся к одноклеточным грибам. При этом дрожжи являются дешевым и легкодоступным биоматериалом, который может применяться не только для пищевых, но и для экологических целей. Использование дрожжей в качестве биосорбентов было рассмотрено различными исследователями. Наибольшее число исследований посвящено использованию *Saccharomyces cerevisiae* для биосорбции таких металлов, как Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Th, Zn из водных растворов в широком диапазоне концентраций [34–37].

Солопов и соавторы сообщили о возможности биосорбции ионов меди, железа и никеля с использованием культуры *Saccharomyces cerevisiae*, модифицированной магнетитом. Полученная ими система обеспечивала 85–100% сорбции за 30 мин при начальных концентрациях металлов 200, 50 и 60 мг/л, соответственно [38].

Аронбаев изучал биосорбцию меди, кадмия и свинца с помощью *Saccharomyces cerevisiae* [39, 40] и клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, иммобилизованных на альгинатные гели [41]. Было показано, что максимальная сорбционная емкость нативных клеточных стенок дрожжей составляет: Cu – 25,60 мг/г; Cd – 34,48 мг/г; Pb – 125,0 мг/г. Эффективность сорбции для иммобилизованных клеточных стенок составила 100% при начальной концентрации ионов тяжелых металлов 20,0 г/л.

Патент RU2509734 описывает биосорбцию ионов цинка, никеля и меди культурой *Saccharomyces cerevisiae*. Эффективность очистки составила 98% для цинка и 75% для меди и никеля при начальной концентрации 20,0–100,0 мг/л [42].

Гаранин исследовал биосорбцию цинка, меди и никеля культурами пивоваренных дрожжей. Было найдено, что живые дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* способны снижать концентрацию тяжелых металлов в 75, 15 и 6 раз, соответственно [43].

Горбцом и др. был изучен процесс биосорбции ионов меди дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* с использованием стальных электродов в постоянном магнитном поле. Исследования показали увеличение эффективности биосорбции ионов меди с начальной концентрацией 50,0 мг/л до 99% при действии магнитного поля в присутствии электродов, тогда как чистые культуры дрожжей извлекали лишь 37% ионов металла [44]. Таким образом, анализ исследований в данной области показывает, что использование микроорганизмов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных промышленных вод имеет широкие перспективы.

В настоящее время применение иммобилизованных биологических объектов в промышленных или экологических целях является актуальной задачей и темой многих исследований. Нанесение и закрепление биологического материала позволяет использовать его свойства в течение нескольких циклов без существенной потери биологической активности. Выбор носителя для дрожжевых клеток обусловлен следующими критериями: развитая поверхность, механическая прочность, длительный период действия, нерастворимость в реакционной среде, высокая гидрофильность, химическая и биологическая устойчивость, возможность к регенерации и доступность. В качестве носителей для микроорганизмов используют пористые неорганические (уголь, керамика, стекло, силикаты), органические (целлюлоза, клетчатка) и гелеобразующие (желатин, альгинаты, пектин, хитозан) материалы [45].

Целью данного исследования явилось сравнение сорбционной способности пекарских (*Saccharomyces cerevisiae*) и пивоваренных

(*Saccharomyces carlsbergensis*) дрожжей, иммобилизованных на диоксиде кремния и в альгинатном геле, для извлечения ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление культуры дрожжевых клеток

В данной работе использовались культуры дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (500–50000 КОЕ, Supelco, США) и *Saccharomyces carlsbergensis* (500–50000 КОЕ, Supelco, США). Культуры дрожжей были приготовлены следующим образом. Навеска дрожжей с концентрацией 5,0 г/л помещалась в коническую колбу с питательным раствором, содержащим сахарозу (хч, Реахим, Россия) с концентрацией 10,0 г/л, сульфат аммония (хч, Реахим, Россия) с концентрацией 5,0 г/л. Колба помещалась в водяную баню и выдерживалась при температуре 30°C в течение 24 ч.

Иммобилизация дрожжевых клеток

В целях исследования возможности многократного применения дрожжей для сорбции ионов металлов была проведена иммобилизация *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis* на диоксиде кремния и в альгинатном геле.

Иммобилизация дрожжевых клеток на оксиде кремния

Иммобилизация культур дрожжей на оксиде кремния проводилась в двух вариантах: вариант 1 - адсорбционным методом; вариант 2 - с дополнительным ковалентным связыванием. В варианте 1 иммобилизация на немодифицированном носителе выполнялась с использованием легкокипящего органического растворителя – хлороформа (осч, Реахим, Россия). Для этого 5 г дрожжей, 5 г носителя – безводного диоксида кремния (осч, ЛенРеактив, Россия) – смешивали с 30 мл хлороформа. Суспензию выдерживали при температуре 20°C в течение 12 ч и затем растворитель выпаривали при нагревании до 40°C. Полученный образец сушили при температуре 50°C. В варианте 2 иммобилизация проводилась с предварительной модификацией оксида кремния глутаровым альдегидом (далее ГА) (99%, Sigma Aldrich, США) в фосфатном буферном растворе (рН = 7,0). Для иммобилизации 5 г оксида кремния смешивали в течение 1 ч с 5 г культуры дрожжей и 2%-ным раствором глутарового альдегида (30 мл) в фосфатном буфере. После отделения твердая фаза высушивалась при температуре 70°C до постоянной массы.

Иммобилизация дрожжевых клеток в альгинатном геле

Иммобилизация клеток дрожжей в альгинатном геле проводилась следующим образом: 5 г дрожжей суспендировались в 20 мл 5%-ного раствора альгината натрия (99%, Sigma Aldrich, США). Затем полученная суспензия распылялась на стекле совместно с 1%-ным раствором хлорида кальция (хч, Реахим, Россия).

Методика биосорбции металлов

Для исследования биосорбции использовались следующие растворы солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч, Реахим, Россия), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, Реахим, Россия), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, Реахим, Россия), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч, Реахим, Россия). В эксперименте по биосорбции 10 мл раствора соли с концентрацией ионов

металла 0,1 моль/л выдерживались при постоянном перемешивании со скоростью 100 об/мин при 30°C с 0,5 г образца иммобилизованных дрожжей в течение 60 мин. После биосорбции проба отфильтровывалась. Концентрация ионов металлов измерялась спектрофотометрически с использованием УФ-спектрофотометра ПЭ2800 (Экрос, Россия). Измерение проводилось при длинах волн 475, 590, 625 нм в зависимости от типа иона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние типа носителя на биосорбцию металлов

В целях определения влияния типа носителя на биосорбцию металлов были проведены исследования с образцами носителя без дрожжевых клеток. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

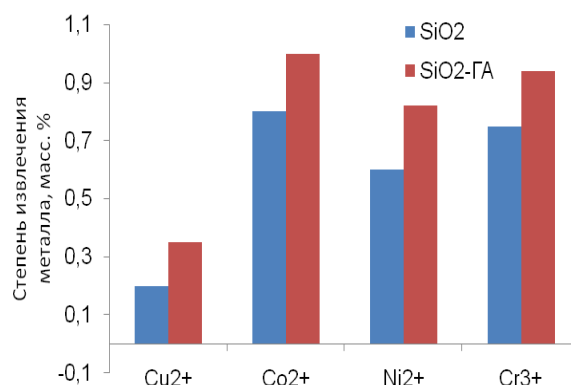


Рис. 1. Влияние типа носителя на сорбцию ионов металлов.

Fig. 1. Influence of support type on the metal ion sorption.

Из рисунка 1 видно, что диоксид кремния вносит определенный вклад в сорбцию металлов (до 1 масс. %). Сорбция металлов происходит за счет связывания гидратированных ионов с ОН-группами на поверхности диоксида кремния, согласно рисунку 2 [34]. При этом более высокой сорбционной емкостью обладает носитель, модифицированный ГА, за счет наличия центров дополнительного связывания ионов металлов (как показано на рис. 2б).

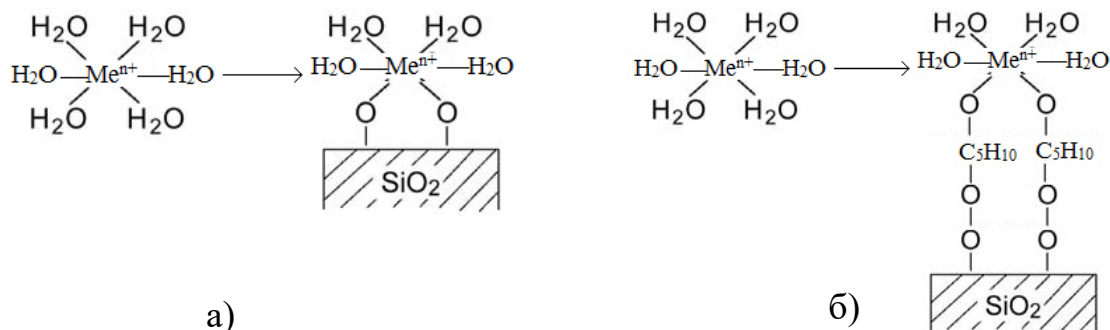


Рис. 2. Схема сорбции ионов металлов на поверхности (а) SiO₂; (б) SiO₂-ГА.

Fig. 2. Scheme of metal ion sorption on the surface of (a) SiO₂; (b) SiO₂-GA.

Биосорбция ионов металлов с использованием иммобилизованных дрожжей

Результаты определения возможности использования дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis*, иммобилизованных на диоксиде кремния, для биосорбции ионов металлов представлены на рисунке 3.

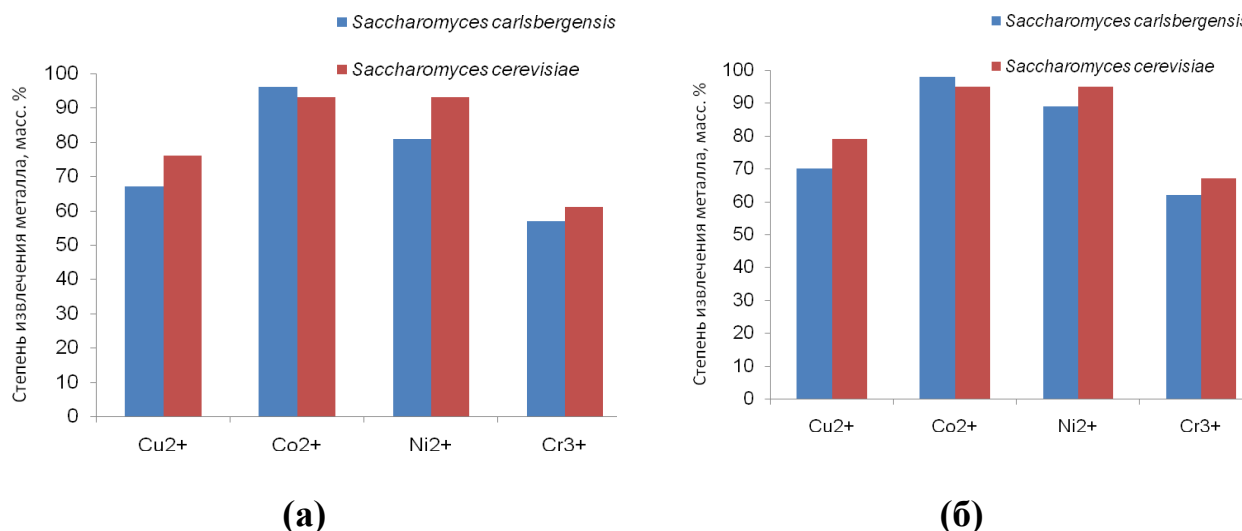


Рис. 3. Биосорбция ионов металлов с использованием культур дрожжей, иммобилизованных на (а) SiO₂; (б) SiO₂-ГА.

Fig. 3. Biosorption of metal ions using yeasts immobilized on (a) SiO₂; (b) SiO₂-GA.

Из рисунка 3 видно, что иммобилизованные *Saccharomyces cerevisiae* проявляют более высокую эффективность в биосорбции ионов металлов Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, по сравнению с иммобилизованной культурой *Saccharomyces carlsbergensis*. Сравнительный анализ результатов биосорбции ионов металлов с использованием культур дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis*, иммобилизованных на немодифицированном и модифицированном оксиде кремния, показал, что использование сшивающего агента при иммобилизации культур дрожжей позволяет повысить эффективность биосорбции на 3–5%. Подобный эффект, вероятно, связан с наличием на поверхности образца не только молекул биосорбентов, но и дополнительных центров сорбции металлов – гидратированных поверхностных групп оксида кремния и групп ГА. Однако эффективность использования микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности оксида кремния, адсорбционным методом также достаточно высокая – на 1–3% ниже по сравнению с образцами, полученными при ковалентной сшивке.

Исследования показали, что иммобилизация микроорганизмов, в частности дрожжей, в гелях приводит к увеличению активности клеток [41, 42, 46–49]. При этом не происходит нарушения их способности к размножению. Одним из основных преимуществ использования гелевых носителей является возможность их разрушения для контроля состояния и концентрации клеток дрожжей. Рисунок 4 показывает результаты биосорбции ионов металлов образцами дрожжей, иммобилизованных в альгинатном геле.

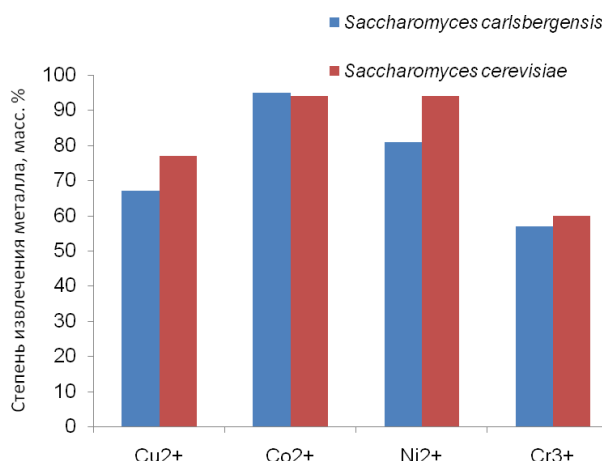


Рис. 4. Биосорбция ионов металлов с использованием дрожжей, иммобилизованных в альгинатном геле.

Fig. 4. Biosorption of metal ions using yeasts immobilized on alginate gel.

Как видно из представленных данных, эффективность биосорбции ионов металлов культурами дрожжей, иммобилизованных в альгинатном геле, сопоставима с эффективностью биосорбции для образцов, иммобилизованных на немодифицированном оксиде кремния. Однако было отмечено, что сам альгинатный гель практически не проявляет сорбционной активности. Таким образом, иммобилизация дрожжей в матрице альгинатного геля повышает активность микроорганизмов к биосорбции ионов металлов.

Сравнение стабильности биосорбции иммобилизованных дрожжей

Иммобилизация микроорганизмов проводится, как правило, с целью их повторного использования и более легкого отделения от реакционной среды. Для того чтобы изучить стабильность работы иммобилизованных микроорганизмов, была проведена серия опытов по извлечению ионов металлов из растворов при многократном использовании образцов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

При каждом цикле образцы иммобилизованных микроорганизмов обрабатывались 0,01 М раствором уксусной кислоты для удаления сорбированных ионов. Результаты многократной биосорбции представлены на рисунке 5.

Как видно из рисунка 5, уже при втором использовании интактной культуры дрожжей происходит падение эффективности биосорбции почти в 2 раза, что связано с: (1) потерями в массе культуры, и (2) снижением биосорбционной емкости клеток дрожжей. На 4–5 цикле интактная культура практически не проявляет биосорбционной эффективности.

Многократное использование дрожжей, иммобилизованных на модифицированном оксиде кремния, показало, что, начиная с третьего цикла, эффективность биосорбции снижается, в среднем, на 10% за каждый цикл. Это может быть связано с разрушением/вымыванием ГА с поверхности оксида кремния при обработке образца раствором уксусной кислоты, а, следовательно,

с дальнейшим вымыванием клеток *Saccharomyces cerevisiae*. Тот же эффект наблюдался при многократном использовании дрожжей, иммобилизованных в альгинатном геле. Нужно отметить, что при обработке данного образца раствором уксусной кислоты визуально наблюдалась деформация частиц альгинатного геля, что указывает на разрушение его структуры.

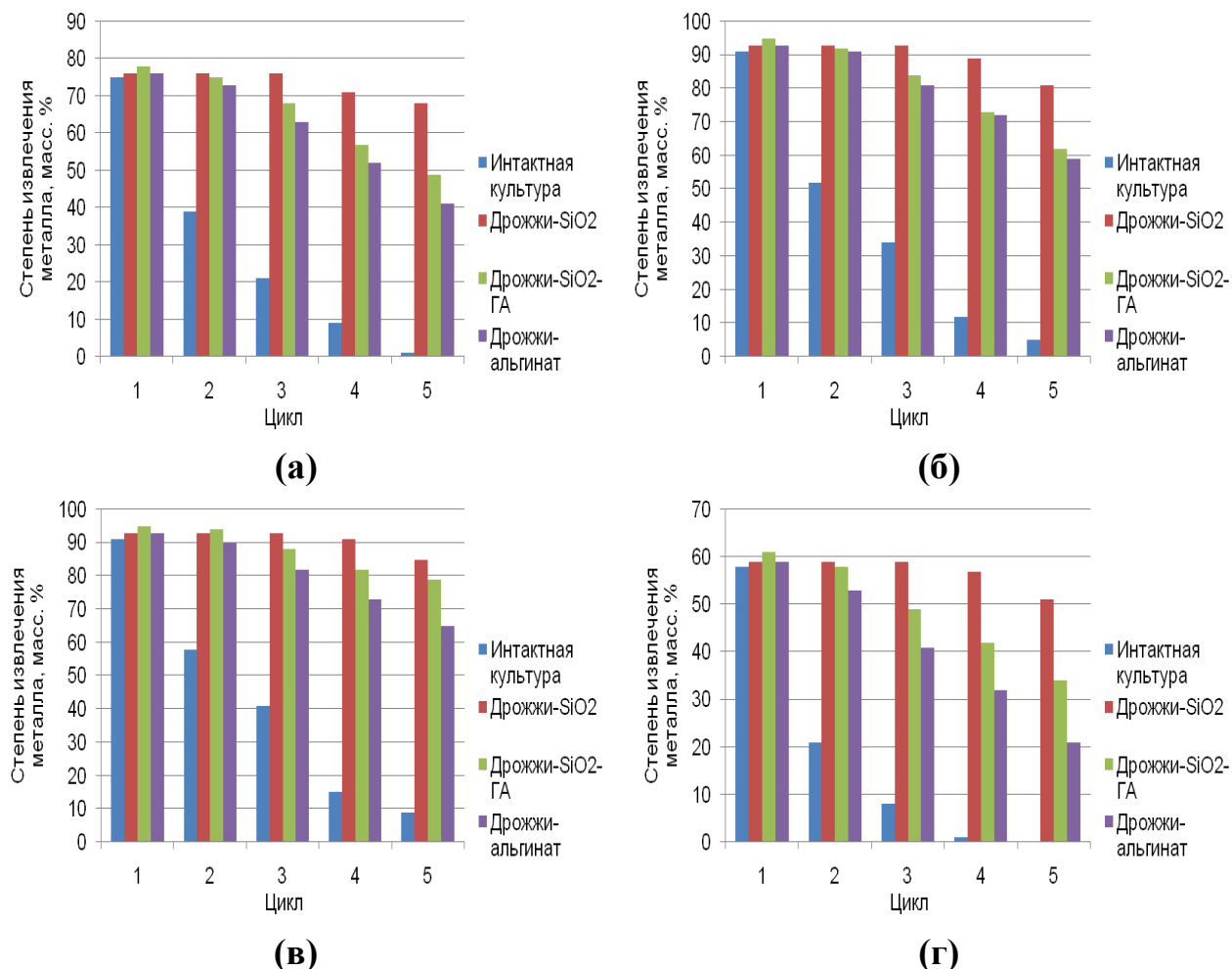


Рис. 5. Многократная биосорбция ионов (а) меди, (б) кобальта, (в) никеля, (г) хрома с использованием иммобилизованных образцов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Fig. 5. Multiple biosorption of (a) copper, (b) cobalt, (c) nickel, (d) chromium ions using immobilized *Saccharomyces cerevisiae*.

Образец дрожжей, иммобилизованных на немодифицированном оксиде кремния, показал стабильность своей работы минимум в трех повторных циклах, а последующее двукратное его применение снижало эффективность биосорбции не более, чем на 10%. По-видимому, в этом случае не происходит разрушения структуры носителя и вымывания дрожжей, т.е. можно заключить, что иммобилизация микроорганизмов адсорбционным методом является наиболее оптимальной в целях их применения для биологической очистки воды от ионов тяжелых металлов. Кроме того, примененный в данном исследовании носитель является достаточно дешевым и прочным материалом, что позволит снизить затраты на проведение биосорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность использования иммобилизованных культур дрожжей *Saccharomyces* в биосорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов. Применение *Saccharomyces cerevisiae*, иммобилизованных на диоксиде кремния, позволяет извлекать до 75% ионов меди, 90% ионов кобальта и никеля и 60% ионов хрома. Использование сшивающего агента – глутарового альдегида - при иммобилизации культур дрожжей на диоксиде кремния позволяет повысить эффективность биосорбции на 3–5%, однако эффективность использования микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности диоксида кремния, адсорбционным методом также достаточно высокая.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность биосорбции ионов металлов культурами дрожжей, иммобилизованных в альгинатном геле сопоставима с эффективностью биосорбции для образцов, иммобилизованных на немодифицированном диоксиде кремния. Таким образом, можно сделать вывод, что иммобилизация микроорганизмов адсорбционным методом является наиболее оптимальной в целях их применения для биологической очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-08-00460.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 18-08-00460).

Список литературы:

1. Leoni L., Sartori F. (1996). Heavy metals and arsenic in sediments from the continental shelf of the Northern Tyrrhenian. Eastern Ligurian Seas. *Marine environmental research*, 41(1), 73 - 98. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(94\)00153-7](https://doi.org/10.1016/0141-1136(94)00153-7)
2. Mendil D., Uluözlu Ö.D. (2007). Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. *Food Chemistry*, 101(2), 739 - 745. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.050>
3. Demirak A., Yilmaz F., Levent Tuna A., Ozdemir N. (2006). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*, 63(9), 1451 - 1458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.033>
4. Fernandes C., Fontainhas-Fernandes A., Peixoto F., Salgado M.A. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz – Paramos coastal lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66(3), 426 - 431. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.02.007>
5. Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
6. Loska K., Wiechuła D. (2004). Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(8), 723 - 733. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00187-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00187-5)

7. Sankhla M.S., Kumari M., Nandan M. Kumar R., Agrawal P. (2016). Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health - a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Science*, 5(10), 759 - 766. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3428216>
8. Biney C., Amuzu F., Calamari D., Kaba N., Mbome I. (1994). Review of heavy metals in the African aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 28(2), 134 - 159. <https://doi.org/10.1006/eesa.1994.1041>
9. Alloway B.J. (2004). *Heavy metals in soils*. Netherlands: Springer.
10. Tchounwou P.B., Centeno J.A., Patlolla A.K. (2013). Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(1-2), 47 - 55. <https://doi.org/10.1023/B:MCBI.0000007260.32981.b9>
11. Yedjou C.G. (2008). Oxidative stress in human leukemia cells (HL-60), human liver carcinoma cells (HepG2) and human Jerkat-T cells exposed to arsenic trioxide. *Metal Ions in Biology and Medicine*, 9, 298 - 303.
12. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. (1989). *Механизмы токсического действия неорганических соединений*. М.: Медицина.
13. Скугорева С.Г., Ашихмина Т.Я., Фокина А.И., Лялина Е.И. (2016). Химические основы токсического действия тяжелых металлов (обзор). *Теоретическая и прикладная экология*, 1, 4 - 13.
14. Tchounwou P.B., Ishaque A.B., Schneider J. (2012). Cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG₂) exposed to cadmium chloride. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 222(1-2), 21 - 28. <https://doi.org/10.1023/A:1017922114201>
15. Patlolla A., Barnes C., Yedjou C., Velma V. (2009). Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. *Environmental toxicology*, 24(1), 66 - 73. <https://doi.org/10.1002/tox.20395>
16. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Foxx D., Ishaque A., Shen E. (2001). Lead-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG₂). *Molecular and cellular biochemistry*, 255(1-2), 161 - 170. <https://doi.org/10.1023/A:1017922114201>
17. Sutton D.J. (2012). Mercury induces the externalization of phosphatidylserine in human proximal tubule (HK-2) cells. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 4(2), 138 - 144. <https://doi.org/10.3390/ijerph2007040008>
18. Hamer D.H. (1986). Metallothioneins. *Annual Review of Biochemistry*, 55, 913 - 951. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.55.070186.004405>
19. Norheim G. (1987). Levels and interactions of heavy metals in seabirds from Svalbard and the Antarctic. *Environmental Pollution*, 47, 83 - 94. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90039-X)
20. Davis J.M., Russel R. (1988). The influence of dissolved selenium compounds on the accumulation of inorganic and methylated mercury compounds from solution by the mussel *Mytilus edulis* and the plaice *Pleuronectes platessa*. *Science of the Total Environment*, 68, 197 - 205. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90372-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90372-5)
21. Coronelli T.V. (1996). Principles and methods for raising the efficiency of biological degradation of carbohydrates in the environment. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 32(6), 579 - 585.
22. Калюжный С.В. (2004). Высокоинтенсивные анаэробные биотехнологии очистки промышленных сточных вод. *Катализ в промышленности*, 6, 42 - 50.
23. Weijma J., Copini C.F.M., Buisman C.J.N., Schultz C.E. (2002). *Biological recovery of metals, sulfur and water in the mining and metallurgical industry*. In: *Water recycling and resource recovery in industry : analysis, technologies and implementation*. IWA: London.
24. Uslu G., Tanyol M. (2006). Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead and copper ions onto *Pseudomonas putida*. Effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 87 - 93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.029>

25. Gadd G.M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, 834 - 840.
26. He J., Chen J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67 - 78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>
27. Tunali A.A. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*, 115, 203 - 211. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.023>
28. Naz T., Khan M., Ahmed I., Rehman S., Rha E., Malook I., Jamil M. (2016). Biosorption of heavy metals by *Pseudomonas* species isolated from sugar industry. *Toxicology and Industrial Health*, 32, 1619 - 1627. <https://doi.org/10.1177/0748233715569900>
29. Dursun A.Y., Uslu G., Cuci Y., Aksu Z. (2003). Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*, 38, 1647 - 1651. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00075-4)
30. Cabuk A., Ilhan S., Filik C., Caliskan F. (2005). Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass. *Turkish Journal of Biology*, 29, 23 - 28.
31. Say R., Yimaz N., Denizli A. (2003). Removal of heavy metal ions using the fungus *Penicillium canescens*. *Adsorption Science Technology*, 21, 643 - 650.
32. Tan T.W., Hu B., Su H.J. (2004). Adsorption of Ni²⁺ on amine-modified mycelium of *Penicillium chrysogenum*. *Enzyme Microbiology and Technology*, 35, 508 - 513. <https://doi.org/10.1016/j.enzmtec.2004.08.035>
33. Day R., Denizli A., Arica M.Y. (2001). Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*, 76, 67 - 70. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00071-7)
34. Ozer A., Ozer D. (2003). Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 219 - 229. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00109-2)
35. Donmez G., Aksu Z. (1999). The effect of copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry*, 35, 135 - 142. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00044-8)
36. Volesky B., May H., Holan Z.R. (1993). Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioengineering*, 41, 826 - 829. <https://doi.org/10.1002/bit.260410809>
37. Padmavathy V., Vasudevan P., Dhingra S.C. (2003). Biosorption of nickel(II) ions on baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38, 1389 - 1395. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00168-1)
38. Солопов М.В., Легенький Ю.А., Беспалова С.В., Холявка М.Г. (2019). Биосорбция ионов тяжелых металлов дрожжевыми клетками, модифицированными наночастицами магнетита. *Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация*, 1, 96 - 102.
39. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Парпиев Н.А., Аронбаев Д.М. (2011). Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов клеточными оболочками пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Доклады академии наук Республики Узбекистан, 3, 58 - 60.
40. Насимов А.М., Аронбаев С.Д. (2011). Биосорбция ионов свинца, кадмия и меди осадочными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. *Экологические системы и приборы*, 2, 3-7.
41. Аронбаев С.Д. (2016). Изучение сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентом на основе клеточных стенок дрожжей, иммобилизованных в Са-альгинатный гель в статическом и динамическом режимах. *Universum: Химия и биология*, 6(24). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3255>
42. Пат. 2509734 РФ, 2014.
43. Гаранин Р.А. Дисс. ... канд. биол. наук. Москва, 2011.
44. Горобец С.В., Горобец О.Ю., Гойко И.Ю., Касаткина Т.П., Орлов Д. (2002). Ускорение биосорбции ионов меди из раствора в магнитном поле дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. М.: Высшая Школа.

45. Ермолаева Г.А. (2003). Получение пива с применением иммобилизованных дрожжей. *Пиво и напитки*, 4, 8 - 11.
46. Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В. (2012). Сорбция ионов марганца из водных растворов образцами диоксида кремния, полученными из рисовой шелухи. *Вестник ДВО РАН*, 5, 70 - 73.
47. Lu Y.M., Wilkins E. (1996). Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *J. Hazard. Mater.*, 49(2-3), 165 - 179. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(96\)01754-2](https://doi.org/10.1016/0304-3894(96)01754-2)
48. Карпенко Д.В. Разработка технологии получения биосорбентов на основе осадочных пивных дрожжей и их применения для производства пива, этилового спирта и других пищевых продуктов. Дисс. ... д-ра техн. наук. М., 2005.
49. Сагоян С.К. Дисс. ... канд. техн. наук. Ялта, 1998.

References:

1. Leoni, L., & Sartori, F. (1996). Heavy metals and arsenic in sediments from the continental shelf of the Northern Tyrrhenian. Eastern Ligurian Seas. *Marine environmental research*, 41(1), 73 - 98. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(94\)00153-7](https://doi.org/10.1016/0141-1136(94)00153-7)
2. Mendil, D., & Uluözlu, Ö.D. (2007). Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. *Food Chemistry*, 101(2), 739 - 745. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.050>
3. Demirak, A., Yilmaz, F., Levent Tuna, A., & Ozdemir, N. (2006). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*, 63(9), 1451 - 1458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.033>
4. Fernandes, C., Fontainhas-Fernandes, A., Peixoto, F., & Salgado, M.A. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz – Paramos coastal lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66(3), 426 - 431. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.02.007>
5. Vardhan, K.H., Kumar, P.S., & Panda, R.C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
6. Loska, K., & Wiechuła, D. (2004). Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(8), 723 - 733. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00187-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00187-5)
7. Sankhla, M.S., Kumari, M., Nandan, M. Kumar, R., & Agrawal, P. (2016). Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health - a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Science*, 5(10), 759 - 766. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3428216>
8. Biney, C., Amuzu, F., Calamari, D., Kaba, N., & Mbome, I. (1994). Review of heavy metals in the African aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 28(2), 134 - 159. <https://doi.org/10.1006/eesa.1994.1041>
9. Alloway, B.J. (2004). *Heavy metals in soils*. Netherlands: Springer.
10. Tchounwou, P.B., Centeno, J.A., & Patlolla, A.K. (2013). Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(1-2), 47 - 55. <https://doi.org/10.1023/B:MCBI.0000007260.32981.b9>
11. Yedjou, C.G. (2008). Oxidative stress in human leukemia cells (HL-60), human liver carcinoma cells (HepG2) and human Jerkat-T cells exposed to arsenic trioxide. *Metal Ions in Biology and Medicine*, 9, 298 - 303.
12. Yershov, Yu.A., & Pletneva, T.V. (1989). *Mechanisms of toxic action of inorganic compounds*. М.: Medicine (in Russ.).
13. Skugoreva, S.G., Ashikhmina, T.Ya., Fokina, A.I., & Lyalina, E.I. (2016). Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review). *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya = Theoretical and Applied Ecology*, 1, 4-13 (in Russ.).

14. Tchounwou, P.B., Ishaque, A.B., & Schneider, J. (2012). Cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG₂) exposed to cadmium chloride. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 222(1-2), 21 - 28.
<https://doi.org/10.1023/A:1017922114201>
15. Patlolla, A., Barnes, C., Yedjou, C., & Velma, V. (2009). Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. *Environmental toxicology*, 24(1), 66 - 73. <https://doi.org/10.1002/tox.20395>
16. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Foxx, D., Ishaque, A., & Shen, E. (2001). Lead-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human live carcinoma cells (HepG₂). *Molecular and cellular biochemistry*, 255(1-2), 161 - 170.
<https://doi.org/10.1023/A:1017922114201>
17. Sutton, D.J. (2012). Mercury induces the externalization of phosphatidylserine in human proximal tubule (HK-2) cells. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 4(2), 138 - 144. <https://doi.org/10.3390/ijerph2007040008>
18. Hamer, D.H. (1986). Metallothioneins. *Annual Review of Biochemistry*, 55, 913 - 951.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bi.55.070186.004405>
19. Norheim, G. (1987). Levels and interactions of heavy metals in seabirds from Svalbard and the Antarctic. *Environmental Pollution*, 47, 83 - 94. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90039-X)
20. Davis, J.M., & Russel, R. (1988). The influence of dissolved selenium compounds on the accumulation of inorganic and methylated mercury compounds from solution by the mussel *Mytilus edulis* and the plaice *Pleuronectes platessa*. *Science of the Total Environment*, 68, 197 - 205. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90372-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90372-5)
21. Coronelli, T.V. (1996). Principles and methods for raising the efficiency of biological degradation of carbohydrates in the environment. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 32(6), 579 - 585.
22. Kalyuzhnyi, C.V. (2004). High-intensity anaerobic biotechnologies for industrial wastewater treatment. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*, 6, 42-50 (in Russ).
23. Weijma, J., Copini, C.F.M., Buisman, C.J.N., & Schultz, C.E. (2002). *Biological recovery of metals, sulfur and water in the mining and metallurgical industry. In: Water recycling and resource recovery in industry : analysis, technologies and implementation*. IWA: London.
24. Uslu, G., & Tanyol, M. (2006). Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead and copper ions onto *Pseudomonas putida*. Effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 87 - 93.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.029>
25. Gadd, G.M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, 834 - 840.
26. He, J., & Chen, J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67 - 78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>
27. Tunali, A.A. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*, 115, 203 - 211.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.023>
28. Naz, T., Khan, M., Ahmed, I., Rehman, S., Rha, E., Malook, I., & Jamil, M. (2016). Biosorption of heavy metals by *Pseudomonas* species isolated from sugar industry. *Toxicology and Industrial Health*, 32, 1619 - 1627. <https://doi.org/10.1177/0748233715569900>
29. Dursun, A.Y., Uslu, G., Cuci, Y., & Aksu, Z. (2003). Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*, 38, 1647 - 1651.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00075-4)
30. Cabuk, A., Ilhan, S., Filik, C., & Caliskan, F. (2005). Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass. *Turkish Journal of Biology*, 29, 23 - 28.
31. Say, R., Yimaz, N., & Denizli, A. (2003). Removal of heavy metal ions using the fungus *Penicillium canescens*. *Adsorption Science Technology*, 21, 643 - 650.

32. Tan, T.W., Hu, B., & Su, H.J. (2004). Adsorption of Ni²⁺ on amine-modified mycelium of *Penicillium chrysogenum*. *Enzyme Microbiology and Technology*, 35, 508 - 513. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.08.035>
33. Day, R., Denizli, A., & Arica, M.Y. (2001). Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*, 76, 67 - 70. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00071-7)
34. Ozer, A., & Ozer, D. (2003). Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 219 - 229. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00109-2)
35. Donmez, G., & Aksu, Z. (1999). The effect of copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry*, 35, 135 - 142. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00044-8)
36. Volesky, B., May, H., & Holan, Z.R. (1993). Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioengineering*, 41, 826 - 829. <https://doi.org/10.1002/bit.260410809>
37. Padmavathy, V., Vasudevan, P., & Dhingra, S.C. (2003). Biosorption of nickel(II) ions on baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38, 1389 - 1395. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00168-1)
38. Solopov, M.V., Legenky, Yu.A., Bepalova, S.V., & Kholyavka, M.G. (2019). Biosorption of heavy metal ions by yeast cells modified with magnetite nanoparticles. *Vestnik Voronezhskogo Gos. Universiteta = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry, biology, pharmacy*, 1, 96 - 102 (in Russ.).
39. Aronbaev, S.D., Nasimov, A.M., Parpiev, N.A., & Aronbaev, D.M. (2011). Biosorption concentration of heavy metals by cell membranes of brewer's yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Doklady Akademii Nauk Resp. Uzbekistan = Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan*, 3, 58 - 60 (in Russ.).
40. Nasimov, A.M., & Aronbaev, S.D. (2011). Biosorption of lead, cadmium and copper ions by sedimentary *Saccharomyces cerevisiae* yeasts. *Ekologicheskiye systemy i pribory = Ecological systems and devices*, 2, 3 - 7 (in Russ.).
41. Aronbaev, S.D. (2016). Study of heavy-metal ions sorption of by biosorbent based on yeast cell walls immobilized in a CA-alginate gel in static and dynamic modes. *Universum: Chemistry and biology*, 6(24). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3255>
42. Pat. 2509734, Russian Federation, 2014.
43. Garanin, R.A. (2011). *Biosorption method of heavy metals from industrial waste water using brewed yeast Saccharomyces cerevisiae* (Ph.D. dissertation). Moscow: Institute for Biomedical Problems (in Russ.).
44. Gorobets, S.V., Gorobets, O.Yu., Goiko, I.Yu., Kasatkina, T.P., & Orlov, D. (2002). *Acceleration of biosorption of copper ions from solution in magnetic field by yeast Saccharomyces cerevisiae*. M.: Vysshaya shkola (in Russ.).
45. Ermolaeva, G.A. (2003). Preparation of beer using immobilized yeast. *Pivo i napitki = Beer and Beverages*, 4, 8 - 11 (in Russ.).
46. Nikolenko, Yu.M., Holomeidik, A.N., Zemnukhova, L.A., Ustinov, A.Yu., & Polyakova, N.V. (2012). Sorption of manganese ions with silica samples prepared from rice hull from aqueous solutions. *Vestnik Dalnevostochnogo Otdeleniya Rossiiskoi Akademii Nauk = Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, 5, 70 - 73 (in Russ.).
47. Lu, Y.M., & Wilkins, E. (1996). Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *J. Hazard. Mater.*, 49(2-3), 165 - 179. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(96\)01754-2](https://doi.org/10.1016/0304-3894(96)01754-2)
48. Karpenko, D.V. (2005). *Development of technology for producing biosorbents based on sedimentary brewer's yeast and their application for production of beer, ethyl alcohol and other food products* (Doctoral dissertation). M.: Moscow State University of Food Production (in Russ.).

49. Sagoyan, S.K. (1998). *Biochemical features of using immobilized yeast in production of sparkling wines by bottle method* (Ph.D. dissertation). Yalta: Ukrainian Academy of Agrarian Sciences (in Russ.).



Технология ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723.212:628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18010

Исследование механизмов адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) бентонитом, модифицированным углеродными нанотрубками**О. В. Атаманова[✉], Е. И. Тихомирова, А. С. Глубокая, А. А. Подоксенев**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия, e-mail: O_V_Atamanova@mail.ru

Поступила в редакцию: 26.09.2020 г., после доработки: 05.12.2020 г., принята в печать: 16.12.2020 г.

Аннотация – Приведены результаты исследований механизмов адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками (УНТ), при высокотемпературной (550°C) термической обработке. Исследования проведены на трех фракциях модифицированного бентонита Саригюхского месторождения (Республика Армения): мелкая (0,001–0,099 мм), средняя (0,10–0,99 мм) и крупная (1,0–3,5 мм). Экспериментально получены основные адсорбционные характеристики бентонита, модифицированного УНТ, при высокотемпературной термической обработке для каждой из трех фракций по отношению к ионам Fe(II) и Cu(II) в статических условиях. Наилучшие адсорбционные характеристики показала средняя фракция модифицированного бентонита, которые составили для ионов железа (ионов меди): статическая обменная емкость 0,502 (0,36) мг-экв/г, коэффициент межфазного распределения 0,14 (0,13) мг/дм³, степень извлечения 90,1 (87,0)%. Построены изотермы адсорбции, и проведен анализ механизма адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) бентонитом, модифицированным УНТ, в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера. Установлено, что процесс адсорбции ионов Fe(II) на указанном сорбенте наиболее точно описывается в рамках изотермы Ленгмюра, что свидетельствует о преимущественном образовании мономолекулярных слоев адсорбата на поверхности сорбционного материала. Процесс адсорбции ионов Cu(II) на бентоните, модифицированном УНТ, наиболее точно описывается в рамках изотермы Фрейндлиха, что свидетельствует о преимущественном формировании смешанных слоев «адсорбент-адсорбат».

Ключевые слова: адсорбция, модифицированный бентонит, углеродные нанотрубки, ионы железа(II) и меди(II), изотермы адсорбции.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.723.212:628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18010

Study of mechanisms of Fe(II) and Cu(II) ions adsorption on bentonite modified with carbon nanotubes**Olga V. Atamanova¹[✉], Elena I. Tikhomirova¹, Alexandra S. Glubokaya¹, and Artem A. Podoksenov¹**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia,
e-mail: O.V.Atamanova@mail.ru

Received: September 26, 2020, Revised: December 5, 2020, Accepted: December 16, 2020

Abstract – The results of study of mechanisms of adsorption of $Fe(II)$ and $Cu(II)$ ions on bentonite modified with carbon nanotubes (CNTs) under high-temperature ($550^{\circ}C$) heat treatment are presented. The study is carried out using three fractions of modified bentonite of the Sarigyukh deposit (Republic of Armenia): small (0.001–0.099 mm), medium (0.10–0.99 mm), and coarse (1.0–3.5 mm) fractions. The main adsorption characteristics of bentonite modified with CNTs have been experimentally obtained during high-temperature heat treatment for each of the three fractions with respect to $Fe(II)$ and $Cu(II)$ ions under static conditions. The best adsorption characteristics are achieved with the medium fraction of the modified bentonite, which are amounted to the following values for the iron (copper) ions, respectively: static exchange capacity 0.502 (0.36) mg-eq/g, interfacial distribution coefficient 0.14 (0.13) mg/dm³, and recovery degree 90.1 (87.0)%. Adsorption isotherms have been plotted, and the mechanism of adsorption of $Fe(II)$ and $Cu(II)$ ions by CNT-modified bentonite has been analyzed in the framework of the Langmuir, Freundlich, and Brunauer-Emmett-Teller models. The process of $Fe(II)$ ions adsorption on this sorbent is found to be most accurately described in terms of the Langmuir isotherm, which indicates the predominant formation of monomolecular adsorbate layers on the surface of the sorption material. The adsorption of $Cu(II)$ ions on bentonite modified with CNTs is most closely described in terms of the Freundlich isotherm, which indicates the predominant formation of mixed adsorbent-adsorbate layers.

Keywords: adsorption, modified bentonite, carbon nanotubes, iron(II) and copper(II) ions, adsorption isotherms.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема химической безопасности водных сред в настоящее время является одной из самых актуальных в области промышленной экологии. Подавляющее большинство природных водоемов испытывают значительную антропогенную нагрузку со стороны промышленных предприятий, жилых массивов, энергетических и рекреационных комплексов, которые не только потребляют водные ресурсы, но и сбрасывают в природные водоемы сточные воды, далеко не всегда очищенные до требуемых нормативов.

Мониторинг природных водоемов Саратовской области [1], реализованный в 2014–2019 гг., показал, что в большинстве водных объектов в контрольных створах, размещенных за пунктами сброса сточных вод предприятий и жилых массивов, имеются превышения ПДК_{р.х.} органических соединений – производных бензола и некоторых тяжелых металлов. Наиболее часто встречаются превышения в воде ионов железа(II) и меди(II). Установлено, что ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} в значительных количествах присутствуют в сточных водах многих производств (машиностроительной, химической, лакокрасочной, легкой, фармацевтической и других отраслей промышленности), откуда и поступают вместе с недостаточно очищенными стоками в природные водоемы. В этой связи следует обратить особое внимание на необходимость повышения качества очистки сточных вод предприятий перечисленных видов производств.

Современные очистные сооружения, обеспечивающие очистку производственных и хозяйственно-бытовых стоков, включают целый комплекс систем и оборудования для обеспечения механической, физико-химической и биологической очистки сточных вод. Однако реализовать полноценный комплекс очистки сточных вод может далеко не каждое производственное предприятие ввиду значительных финансовых затрат на материалы и оборудование. Поэтому при выборе схемы очистных сооружений в каждом конкретном случае необходимо обосновывать не только состав узлов сооружений, но и применять наиболее эффективные конструкции.

Остановившись более подробно на физико-химических методах очистки сточных вод, следует отметить, что в последнее время особую популярность завоевали адсорбционные методы очистки воды [2, 3]. В качестве сорбционных материалов в настоящее время используют как природные, так и синтетические материалы [4]. Особой популярностью среди существующих адсорбентов пользуются бентониты, которые являются дешевыми и доступными материалами [5]. Для повышения адсорбционной способности бентонитов их подвергают разным способам модификации (обжиг, химическая модификация и др.). Известны способы модифицирования природного бентонита углеродными нанотрубками с последующей термообработкой [6, 7]. Опыт показал [8], что одной из наиболее продуктивных модификаций природного бентонита углеродными нанотрубками с последующим обжигом является модификация, выполненная при температуре 550°C.

Данное исследование проведено для обоснования целесообразности использования сорбционных материалов на основе бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, для очистки водных сред от ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . Целью исследования было определение характеристик эффективности адсорбции указанных ионов в статических условиях и изучение механизма их адсорбции на модифицированном бентоните.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись модельные водные растворы соединений $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, содержащие ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} в концентрациях 10–800 мг/дм³. Для приготовления растворов применялись медь сернокислая(II), 5-водная, ХЧ и железо сернокисл. (II), 7-водное, ХЧ (ОАО «Буйский химический завод», Россия). Также объектом исследования являлся сорбционный материал, представляющий собой бентонит Саригюхского месторождения (Республика Армения), модифицированный углеродными нанотрубками при высокотемпературной (550°C) термической обработке. Состав исходного Саригюхского бентонита представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав Саригюхского бентонита

Table 1. Chemical composition of Sarigyukhsky bentonite

Химическое соединение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Доля, %	65,86	9,98	7,57	0,43	0,46	0,91	0,49	0,04	2,32	1,75

Сорбционный материал состоял из бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) при соотношении бентонит : УНТ = 100 : 0,02 (УНТ составляет 0,02% по отношению к бентониту по массе), при этом исходный бентонит просушивали в СВЧ-поле мощностью 600 Вт в течение 5–7 мин, что приводило к снижению влажности до 5% и измельчению субстрата до размера частиц не крупнее 5 мкм, далее гранулы из бентонита формовали путем вихревой окатки (до требуемого размера фракции гранул) в емкости гранулятора-смесителя типа ОВП при постепенном добавлении смачивателя 10–20 мл/мин, после чего гранулы бентонита проходили термическую обработку в течение 2 ч при температуре 550°C в инертной бескислородной среде [9]. Смачиватель для приготовления бентонитовых гранул имел состав – вода : УНТ = 100 : 0,04 (УНТ составляет 0,04% от объема воды), который готовился в ультразвуковой ванне при интенсивности ультразвукового излучения 2,5 Вт/см² при постепенном добавлении в дистиллированную воду УНТ.

К исследованиям были приняты три фракции гранул модифицированного бентонита. Размер гранул бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, составлял: мелкая фракция – 0,001–0,099 мм; средняя фракция – 0,10–0,99 мм; крупная фракция – 1,0–3,5 мм.

В качестве основного метода исследования был использован метод фотометрии, реализованный при помощи спектрофотометра ПЭ-6100УФ (изготовитель Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, Китай), с последующей статистической обработкой результатов.

Содержание железа в пробах определяли согласно ПНД Ф 14.1:2.50-96 [9] и ГОСТ 4011-72 [11]. Метод основан на реакции ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряли при длине волны 430 нм.

Содержание ионов меди в пробах определяли согласно ПНД Ф 14.1:2:4.48-96 [12]. При этом основной стандартный раствор приготавливали путем растворения 24,20 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, взвешенного с погрешностью 0,02 г, в 1000 см³ дистиллированной воды.

Статистическая обработка результатов экспериментов выполнена с помощью пакета программ Statistica for Windows 6.0 по известным методикам с учетом критериев Стьюдента и Фишера.

Лабораторно-аналитические исследования проводились на базе Научно-образовательного центра «Промышленная экология» кафедры экологии СГТУ имени Гагарина Ю.А., а также в аккредитованной испытательной лаборатории «ЭкоОС» СГТУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка параметров эффективности адсорбции проводилась путем установления равновесных концентраций C_p ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . В каждом

эксперименте равновесная концентрация определялась по установившимся значениям концентрации исследуемых веществ во времени.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{(C_{0i} - C_{pi}) \cdot V}{m}, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где C_{0i} – исходная концентрация ионов металла в растворе, C_{pi} – равновесная концентрация ионов металла в растворе (мг/дм³); V – объем раствора (дм³); m – масса навески бентонита (г).

По результатам лабораторного эксперимента адсорбции изучаемых металлов на модифицированном бентоните были построены изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} от их равновесной концентрации C_p в растворе.

Полученные экспериментальные значения C_p – равновесной концентрации ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} в растворе при разных равновесных концентрациях раствора представлены на рисунках 1 и 2.

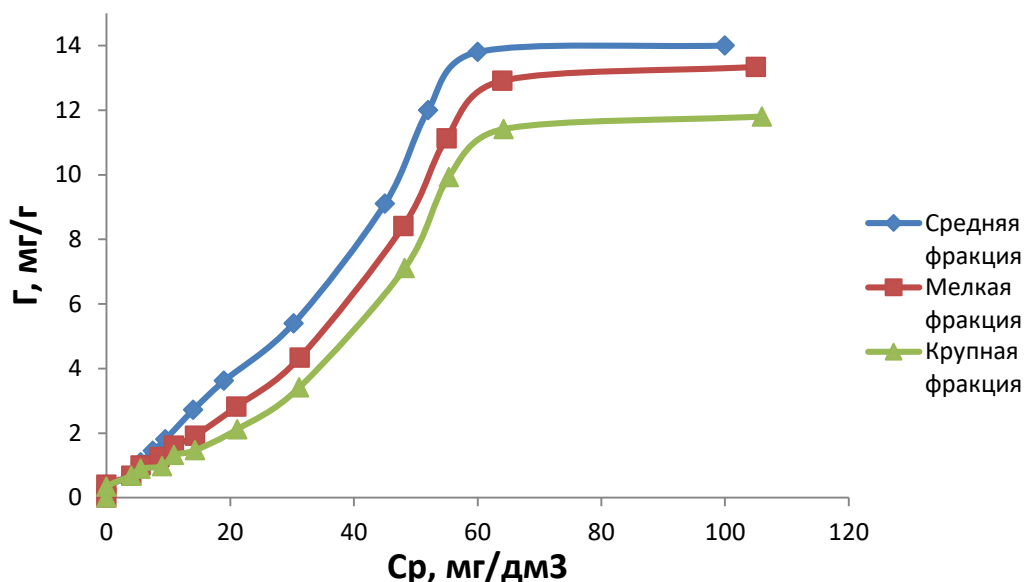


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} в зависимости от их равновесных концентраций C_p на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях.

Fig. 1. Adsorption isotherms for Fe^{2+} ions depending on equilibrium concentrations C_p on bentonite modified with carbon nanotubes under static conditions.

Статическая обменная емкость COE (мг-экв/г) в соответствии с уравнением (1) равна $\text{COE} = \Gamma_{\infty}$. Здесь Γ_{∞} является предельным значением величины адсорбции и выражается в мг-экв/г [13, 14]. COE (мг-экв/г) рассчитывали по формуле (2):

$$\text{COE} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов исследуемых металлов в водном растворе, C_p – равновесная концентрация ионов металлов в растворе (мг-экв/л), соответствующая содержанию ионов исследуемых металлов в водном растворе

по завершении процесса адсорбции; V – объем раствора (л), m – масса навески сорбционного материала (г).

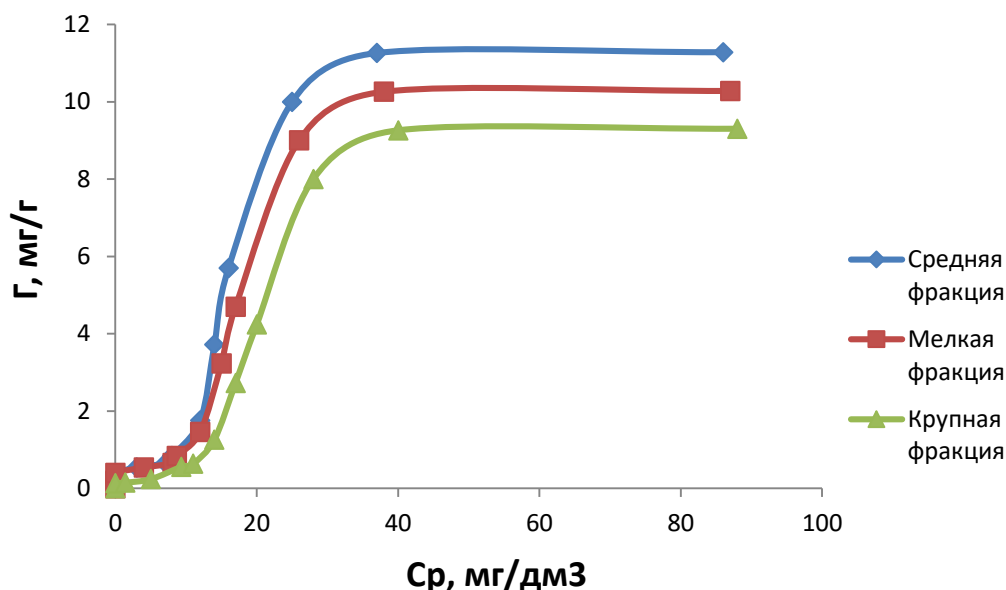


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} в зависимости от равновесных концентраций C_p на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях.

Fig. 2. Adsorption isotherms for Cu^{2+} ions depending on equilibrium concentrations C_p on bentonite modified with carbon nanotubes under static conditions.

Для определения коэффициента межфазного распределения K_d (мг/дм³) ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} между фазой сорбционного материала и водной фазой использовалась формула:

$$K_d = \frac{COE}{C_p}. \quad (3)$$

Степень адсорбционного извлечения S (%) ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на изучаемом сорбционном материале определялась по формуле:

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Значения COE , K_d и S для адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на исследуемом сорбционном материале приведены в таблице 2.

Анализ механизмов адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на изучаемых сорбционных материалах проводили в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера, что позволило сделать вывод о виде механизма адсорбции применительно к рассматриваемой системе. Изучение механизмов адсорбции проводилось на бентоните, модифицированном УНТ, средней фракции гранул, который на предыдущем этапе исследования показал наилучший результат.

Таблица 2. Характеристики эффективности адсорбции Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками

Table 2. Characteristics of adsorption efficiency of Fe^{2+} and Cu^{2+} on bentonite modified with carbon nanotubes

Адсорбированный ион	Фракция сорбционного материала	COE , мг-экв/г	K_d , $\text{дм}^3/\text{г}$	S , %
Fe^{2+}	мелкая	$0,496 \pm 0,016$	$0,1320 \pm 0,0041$	$86,9 \pm 4,3$
	средняя	$0,502 \pm 0,012$	$0,1400 \pm 0,0130$	$90,1 \pm 4,5$
	крупная	$0,495 \pm 0,007$	$0,1307 \pm 0,0230$	$86,7 \pm 4,2$
Cu^{2+}	мелкая	$0,354 \pm 0,011$	$0,1290 \pm 0,0190$	$86,6 \pm 5,3$
	средняя	$0,360 \pm 0,021$	$0,1311 \pm 0,0020$	$87,0 \pm 5,1$
	крупная	$0,353 \pm 0,046$	$0,1270 \pm 0,0140$	$86,4 \pm 7,2$

В основе построения изотермы Ленгмюра лежат следующие допущения:

а) во всех активных центрах однородной поверхности адсорбента имеет место равная энергия и энтальпия сорбции;

б) адсорбированные молекулы, образующие мономолекулярный слой, не взаимодействуют между собой.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра записывается в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C_p}{1 + K_L C_p}, \quad (5)$$

где K_L – константа равновесия адсорбции Ленгмюра ($\text{дм}^3/\text{мг}$); C_p – равновесная концентрация катионов загрязняющих веществ в растворе ($\text{мг}/\text{дм}^3$).

Таким образом, величина сорбционной емкости Γ_{∞} может быть выражена:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}, \quad (6)$$

Константа равновесия адсорбции Ленгмюра K_L определяется по зависимости [15, 16]:

$$K_L = \frac{b}{k}, \quad (7)$$

Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме приведены на рисунках 3 и 4.

В соответствии с моделью адсорбции Фрейндлиха изотерму адсорбции можно представить в следующем виде:

$$\lg \Gamma = \frac{1}{n} C_p + \lg K_F. \quad (8)$$

Составляющие уравнения (8) определяем по зависимостям:

$$n = \frac{1}{k}, \quad (9)$$

$$K_F = 10^b, \quad (10)$$

где k – угловой коэффициент линейного уравнения; b – ордината линейного уравнения (8), когда $C_p = 0$.

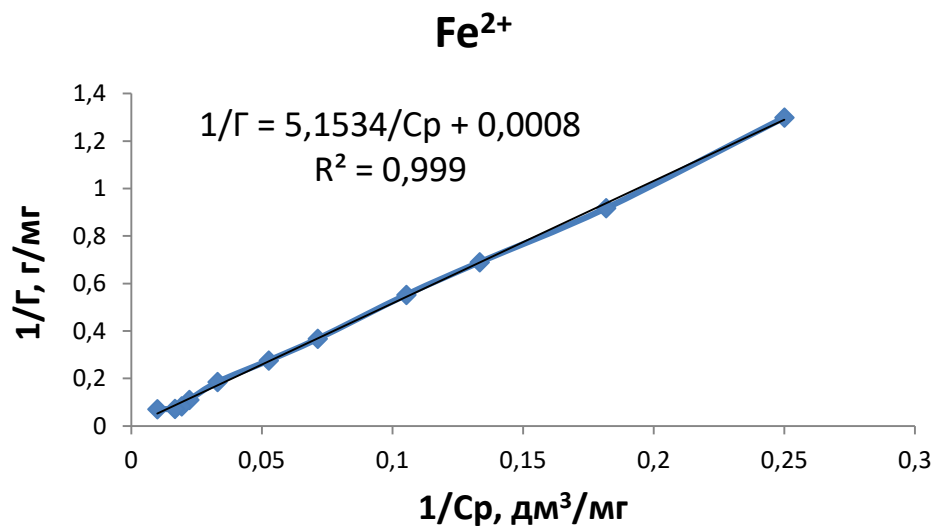


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов Fe^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме.

Fig. 3. Adsorption isotherm for Fe^{2+} ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Langmuir.

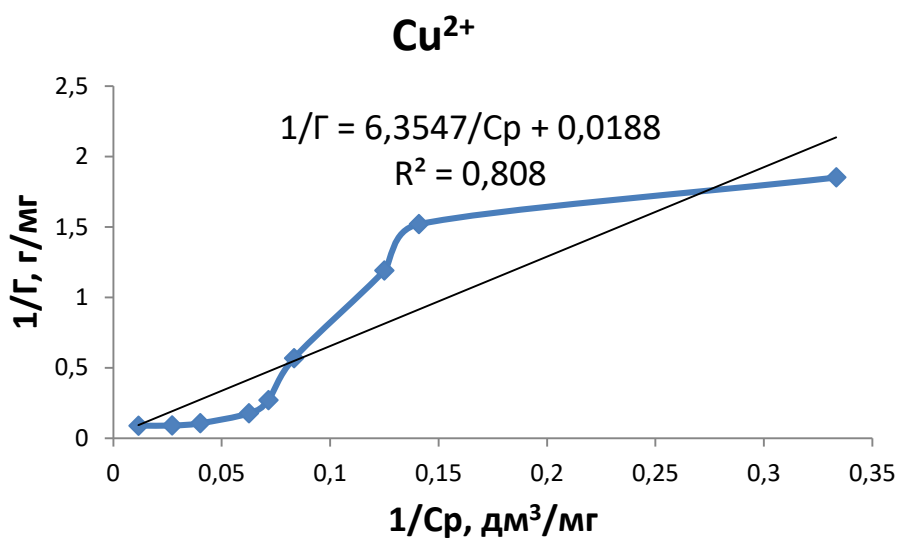


Рис. 4. Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме.

Fig. 4. Adsorption isotherm for Cu^{2+} ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Langmuir.

Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме представлены на рис. 5 и 6.

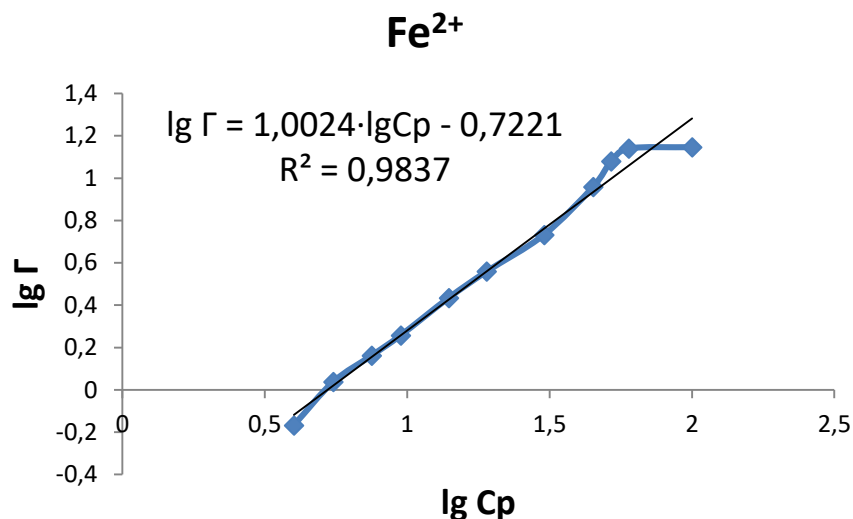


Рис. 5. Изотерма адсорбции ионов Fe²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме.

Fig. 5. Adsorption isotherm for Fe²⁺ ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Freundlich.

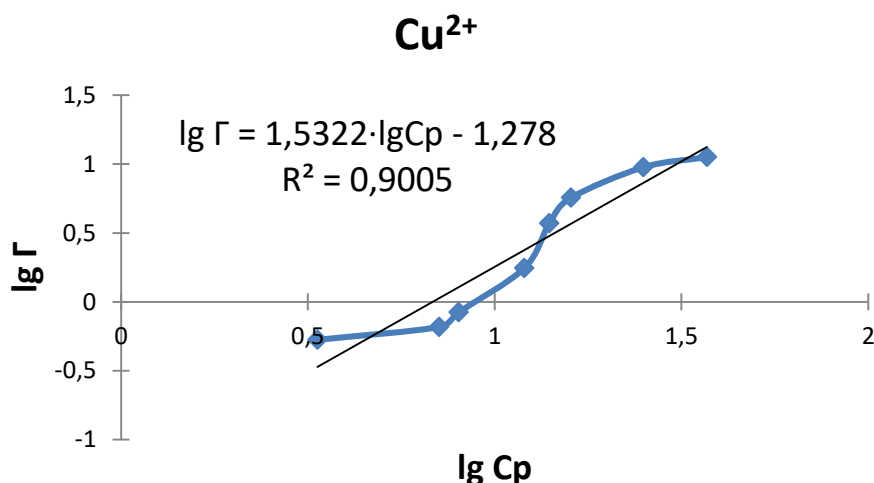


Рис. 6. Изотерма адсорбции ионов Cu²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме.

Fig. 6. Adsorption isotherm for Cu²⁺ ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Freundlich.

Построение изотерм адсорбции ионов Fe²⁺ и Cu²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, линеаризованных в соответствии с моделью Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) показало неприемлемость использования данной модели ($R^2 = 0,12$). Аналогичная картина наблюдалась при изучении механизмов адсорбции ароматических соединений и фенолов [17–19].

Расчетные данные по моделям адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха отражены в таблице 3.

Таблица 3. Данные по адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+}
Table 3. Characteristics of the adsorption of Fe^{2+} and Cu^{2+} ions

Изотермы Ленгмюра				
Адсорбированный ион	уравнение	K_L , dm^3/mg	Γ_{∞} , mg/g	R^2
Fe^{2+}	$1/\Gamma = 5,1534/C_p + 0,0008$	0,0002	1250,00	0,9990
Cu^{2+}	$1/\Gamma = 6,3547/C_p + 0,0188$	0,0030	53,1915	0,8080
Изотермы Фрейндлиха				
Адсорбированный ион	уравнение	K_F , $(mg/g) \cdot (dm^3/mg)^{1/n}$	n	R^2
Fe^{2+}	$\lg \Gamma = 1,0024 \cdot \lg C_p - 0,7221$	0,1896	0,9976	0,9837
Cu^{2+}	$\lg \Gamma = 1,5322 \cdot \lg C_p - 1,2780$	0,0527	0,6527	0,9005

Анализ полученных изотерм адсорбции ионов Fe^{2+} на изучаемом сорбционном материале показал некоторое преимущество варианта описания процесса адсорбции в рамках изотермы Ленгмюра. Анализ изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, показал явное преимущество варианта описания процесса адсорбции в рамках изотермы Фрейндлиха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные параметры эффективности взаимодействия катионов Fe^{2+} и Cu^{2+} с бентонитом, модифицированным УНТ, в статических условиях (статическая обменная емкость, коэффициент межфазного разделения и степень извлечения ионов) показали, что статическая обменная емкость этой модификации бентонита по отношению к ионам Fe^{2+} и Cu^{2+} снижается в ряду: $Fe^{2+} > Cu^{2+}$. Это, по-видимому, объясняется уменьшением стерических и энергетических факторов активности адсорбционных центров бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, по отношению к ионам Fe^{2+} и Cu^{2+} в данном ряду. Кроме того, установлено, что наилучшими характеристиками эффективности адсорбции обладает средняя фракция модифицированного бентонита (размеры частиц 0,10–0,99 мм) по сравнению с мелкой и крупной фракциями.

Анализ изотерм адсорбции ионов Fe^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях показал, что процесс адсорбции ионов Fe^{2+} наиболее точно описывается в рамках изотермы Ленгмюра, что, вероятно, свидетельствует о преимущественном образовании мономолекулярных слоев адсорбата на поверхности сорбционного материала в процессе адсорбции, при этом энергия адсорбции равномерно распределяется по поверхности контакта «адсорбент-адсорбат».

Анализ изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях показал, что процесс адсорбции ионов Cu^{2+}

наиболее точно описывается в рамках изотермы Фрейндлиха. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае преимущественно формируются смешанные слои «адсорбент-адсорбат».

Список литературы:

1. Истрашкина М.В., Атаманова О.В. (2019). *Результаты мониторинга открытых водоемов Саратовской области. В кн. Экологические проблемы промышленных городов. Сб. науч. трудов по материалам 9-й Международной научно-практической конференции. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., с. 138 - 141.*
2. Pandey S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241(9), 1091 - 1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
3. Prabhu P.P., Prabhu B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. *MATEC Web Conf.*, 144, 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
4. Bourg I.C., Bourg A.C.M., Sposito G. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1-4), 293 - 302. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00128-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00128-6)
5. Pandey S., Ramontja J. (2016). Recent modifications of bentonite clay for adsorption applications. *Focus on Medical Sciences Journal*, 2(4), 1 - 10. DOI: [10.21859/focsci-020455](https://doi.org/10.21859/focsci-020455)
6. Mohammed I.M., Baytak S. (2016). Synthesis of bentonite-carbon nanotube nanocomposite and its adsorption of rhodamine dye from water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41, 4775 - 4785. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2190-7>
7. Kurnosov D., Burakov A., Burakova I. (2019). Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materials today: Proceedings*, 11(1), 398 - 403. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>
8. Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Касымбеков Ж.К., Подоксенов А.А. (2020). Повышение сорбционной способности модифицированного бентонита при очистке сточных вод путем его активации. *Вода и экология: проблемы и решения*, 1(81), 3 - 12. DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12)
9. Заявка на патент № 2020129510 РФ от 07.09.2020 (Кошелев А.В., Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Скиданов Е.В., Подоксенов А.А.).
10. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.
11. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
12. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом.
13. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. (2012). Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксиалюминия-фтор. *Электронная обработка материалов*, 48(6), 65 - 73.
14. Kosarev A.V., Stoudentsov V.N., Budyak D.K. (2014). Adsorption efficiency for adsorption of a series of oligomer resins on reinforcing yarns. *Fibre Chemistry*, 45(6), 372 - 375. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9544-2>
15. Simon J.M., Inzoli I., Bedeaux D., Kjelstrup S. (2007). Numerical evidence for a thermal driving force during adsorption of butane in silicalite. *Molecular Simulation*, 33(9-10), 839 - 841. <https://doi.org/10.1080/08927020701370620>
16. Hameed B.H., Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>

17. Gogate P.R. (2008). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 1 - 15. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.04.007>
18. Nasyrov I.A., Mavrin G.V., Fazullin D.D., Shaikhiev I.G. (2019). Investigation of the influence of ultrasonic treatment on the sorption properties of the pyrolysis product of wood waste. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347, 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012080>
19. Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В., Подоксеннов А.А. (2020). Изучение механизма адсорбции *n*-динитробензола модифицированными бентонитами при водоочистке в статических условиях. *Вода и экология: проблемы и решения*, 2(82), 3 - 11. DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11)

References:

1. Istrashkina, M.V., & Atamanova, O.V. (2019). *Results of monitoring of open water bodies of the Saratov region. In: Environmental problems of industrial cities. Proceedings of 9th International Scientific and Practical Conference. Saratov: Yuri Gagarin STU of Saratov*, pp. 138 - 141 (in Russ.).
2. Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241(9), 1091 - 1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
3. Prabhu, P.P., & Prabhu, B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. *MATEC Web Conf.*, 144, 02021. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201814402021>
4. Bourg, I.C., Bourg, A.C.M., & Sposito, G. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1-4), 293 - 302. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00128-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00128-6)
5. Pandey, S., & Ramontja, J. (2016). Recent modifications of bentonite clay for adsorption applications. *Focus on Medical Sciences Journal*, 2(4), 1 - 10. DOI: [10.21859/focsci-020455](https://doi.org/10.21859/focsci-020455)
6. Mohammed, I.M., & Baytak, S. (2016). Synthesis of bentonite-carbon nanotube nanocomposite and its adsorption of rhodamine dye from water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41, 4775 - 4785. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2190-7>
7. Kurnosov, D., Burakov, A., & Burakova, I. (2019). Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materials today: Proceedings*, 11(1), 398 - 403. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>
8. Atamanova, O.V., Tikhomirova, E.I., Kasymbekov, Zh.K., & Podoksenov, A.A. (2020). Improving the sorption ability of modified bentonite during wastewater treatment by means of its activation. *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 1(81), 3 - 12 (in Russ.). DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12)
9. Patent Application № 2020129510, Russian Federation, 07.09.2020 (A.V. Koshelev, O.V. Atamanova, E.I. Tikhomirova, E.V. Skidanov, A.A. Podoksenov).
10. PNDF (Federal environmental regulation) 14.1: 2.50-96. Method for measuring mass concentration of total iron in natural and waste waters by photometric method with sulfosalicylic acid (in Russ.).
11. GOST (State Standard) 4011-72. Drinking water. Methods for measuring mass concentration of total iron (in Russ.).
12. PNDF (Federal environmental regulation) 14.1: 2: 4.48-96. Method for measuring mass concentration of copper ions in drinking, surface and waste waters by photometric method (in Russ.).
13. Zelentsov, V.I., & Datsko, T.Ya. (2012). Application of adsorption models to describe equilibrium in the aluminum oxyhydroxide-fluorine system. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Materials Processing*, 48 (6), 65 - 73 (in Russ.).

14. Kosarev, A.V., Stoudentsov, V.N., & Budyak, D.K. (2014). Adsorption efficiency for adsorption of a series of oligomer resins on reinforcing yarns. *Fibre Chemistry*, 45(6), 372 - 375. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9544-2>
15. Simon, J.M., Inzoli, I., Bedeaux, D., & Kjellstrup, S. (2007). Numerical evidence for a thermal driving force during adsorption of butane in silicalite. *Molecular Simulation*, 33(9-10), 839 - 841. <https://doi.org/10.1080/08927020701370620>
16. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
17. Gogate, P.R. (2008). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 1 - 15. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.04.007>
18. Nasyrov, I.A., Mavrin, G.V., Fazullin, D.D., & Shaikhiev, I.G. (2019). Investigation of the influence of ultrasonic treatment on the sorption properties of the pyrolysis product of wood waste. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347, 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012080>
19. Atamanova, O.V., Tikhomirova, E.I., Istrashkina, M.V., & Podoksenov, A.A. (2020). Study of mechanism of *p*-dinitrobenzene adsorption by modified bentonites when water purification in static conditions. *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2(82), 3 - 11 (in Russ). DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11)



Оценка применения состава А-2у в качестве котельного топлива

К. М. Колмаков✉, Г. В. Козлов, А. Ю. Муйземнек

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия,
e-mail: voennii@list.ru

Поступила в редакцию: 01.10.2020 г., после доработки: 21.12.2020 г., принята в печать: 23.12.2020 г.

Аннотация – Одна из важных проблем обеспечения химической безопасности связана с необходимостью ликвидации или утилизации больших количеств вторичных взрывчатых веществ (ВВ), образующихся при расснаряжении различных типов боеприпасов. Существующая практика утилизации взрывчатого снаряжения боеприпасов, основанная на их открытом сжигании, не предусматривает полезного использования ВВ и характеризуется высокой взрывоопасностью и негативным влиянием на окружающую среду. В статье проведена оценка альтернативного сжиганию способа – использование в качестве твердого котельного топлива взрывчатых веществ, получаемых при утилизации боеприпасов. Проведено моделирование процесса сжигания исходного и модифицированного состава А-2у в стандартных тепловых котлоагрегатах. Показана возможность безопасного и эффективного применения утилизируемых взрывчатых веществ в качестве твердых котельных топлив непосредственно на территории арсеналов боеприпасов.

Ключевые слова: состав А-2у, твердые котельные топлива, моделирование процесса сжигания, утилизируемые взрывчатые вещества.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Assessment of using A-2u explosive composition as a boiler fuel

Konstantin M. Kolmakov✉, Gennadiy V. Kozlov, and Alexander Yu. Muizemnek

Penza State University, Penza, Russia, e-mail: voennii@list.ru

Received: October 1, 2020, Revised: December 21, 2020, Accepted: December 23, 2020

Abstract – One of the urgent problems of ensuring chemical safety is associated with the necessity of elimination or disposal of large quantities of secondary explosives generated during the demilitarization of various types of ammunition. The existing practice of disposing explosives derived from ammunition is usually based on their open burning, which does not provide for further useful use of explosives and is characterized by high explosiveness and negative impact on the environment. The article is focused on evaluation of an alternative method to combustion – the potential use of explosives obtained during the ammunition disposal, as a solid boiler fuel. The modeling of the combustion process of the original and modified A-2u secondary explosive

composition in standard thermal boilers has been carried out. The possibility of safe and effective use of the utilized explosives as solid boiler fuels directly on the territory of ammunition arsenals is shown.

Keywords: A-2u composition, solid boiler fuels, combustion process modeling, utilized explosives.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость ликвидации или утилизации больших количеств вторичных взрывчатых веществ (ВВ), образующихся при расснаряжении различных типов боеприпасов (БП), обуславливает поиск и разработку способов решения этой проблемы. До сих пор на полигонах часто применяется практика утилизации взрывчатого снаряжения боеприпасов, основанная на их открытом сжигании. Однако такой способ не предусматривает полезного использования ВВ и характеризуется высокой взрывоопасностью и негативным влиянием на окружающую среду.

Существует несколько способов извлечения разрывных зарядов из корпусов боеприпасов, реализованных в промышленном масштабе, в том числе с получением вторичных ВВ, которые используются в качестве промышленных взрывчатых составов в чистом виде или при минимальной их модификации.

Наиболее известными из них являются гидроструйный [1–3] и гидрокавитационный способы [4–9]. Способы можно применять для расснаряжения утилизируемых БП с разрывными зарядами из состава А-IX-2 (механическая смесь флегматизированного гексогена и алюминиевой пудры), что позволяет извлекать из БП неплавкие ВВ. Данные способы доведены до промышленного применения и реализованы, в том числе, в виде мобильных комплексов.

Однако можно отметить ограничения в применении указанных способов, связанные с большим расходом воды (десятки литров в минуту) и сложности с очисткой отработанной воды. Но самая сложная проблема заключается в том, что получаемые с помощью гидродинамических технологий расснаряжения ВВ обладают низкой стабильностью, малым сроком хранения и повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Так, взрывчатый состав А-2у, извлекаемый из БП с разрывными зарядами А-IX-2, имеет допустимый срок хранения не более 5 сут, что ограничивает его применение [10–12]. По истечении указанного срока состав А-2у, в соответствии с требованиями разработчика способа утилизации, должен быть уничтожен.

Разработан ряд рецептов промышленных ВВ, содержащих в своем составе вторичный гексоген, например, Эмульсен-ГА (ТУ 07511819-149-2003) и Арсенит-Г (ТУ 7276-010-56466532-2002). Однако их использование не разрешено Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) в связи с неудовлетворением требований по чувствительности к механическим воздействиям.

В ряде работ представлены результаты исследований по модификации состава А-2у, и улучшении его эксплуатационных свойств. Показано, что стабилизация, флегматизация и грануляция исходного состава повышает его

безопасность и увеличивает срок хранения до 1 года [13, 14].

Тем не менее, применение модифицированного состава А-2у сдерживается рядом перечисленных факторов, и ввиду этого скапливается большое количество невооруженного ВВ с ограниченным сроком хранения.

Важно еще раз подчеркнуть, что применяемое до сих пор уничтожение извлеченного А-2у методом сжигания на открытых площадках при атмосферном давлении считается экологически вредным. Так, в работе [15] отмечалось, что при открытом сжигании или инсинерации происходит загрязнение окружающей среды несгоревшими взрывчатыми примесями, которые попадают в воздух, воду и почву.

Исследования показали высокое токсическое действие гексогена на животных [16], а также на человека. У части рабочих, занятых сушкой и просеиванием гексогена, были зафиксированы отравления, расстройства вегетативной нервной системы, расстройства сна [16].

Второй компонент состава А-2у – алюминий также может оказывать вредное воздействие. Хотя в действующих нормативных документах [17] указан класс опасности алюминия, а также его оксида – 3, токсическое действие может быть вызвано воздействием алюминиевой пыли или аэрозоля. Такое воздействие в результате вдыхания содержащих алюминий пыли или дыма может привести к поражению легких. При попадании частиц алюминия в глаза происходят очаговые отравления, изменяется капсула хрусталика и пигментация роговицы, возникает помутнение стекловидного тела. Возможно раздражение слизистых оболочек глаз, носа, рта, поражение кожи; может возникнуть фиброз легких («алюминоз»). ПДК для алюминия, сплавов алюминия (в пересчете на А1) составляет 2 мг/м³. Класс опасности аэрозоля алюминия – 2 [18, 19]. То же касается и токсичности алюминия и его оксида, особенно в виде аэрозоля для атмосферного воздуха населенных мест – ПДК по аэрозолю оксида алюминия (среднесуточная) составляет 0,03 мг/м³, и класс опасности 2. Сообщалось, что алюминий и его соединения обладают мутагенным действием и негативным влиянием на репродуктивную функцию [20].

Каким бы малым ни казался выброс частичек гексогена и алюминия при процессах сжигания, они останутся в окружающей среде на десятилетия. Именно поэтому вокруг площадок для сжигания создается отравленная зона. Она очень хорошо выражена в радиусе до 1,5 км, а при многолетней работе эта зона может охватывать до 30 км. В ближней зоне выпадают крупные аэрозольные частицы, а мелкие могут распространяться на десятки километров [21].

В данной статье предлагается альтернативное сжиганию решение проблемы утилизации состава А-2. Таким способом может стать применение извлеченных ВВ в качестве топлива в штатных котельных агрегатах непосредственно в местах хранения и утилизации боеприпасов. Это также позволит исключить транспортировку опасных продуктов, загрязнение окружающей территории и возможность нелегального распространения ВВ.

Рассмотрена возможность полной или частичной замены твердых

котельных топлив на модифицированное алюминийсодержащее ВВ, извлеченное из корпуса боеприпасов методом вымывания на основе научного подхода с учетом характеристик котельных агрегатов.

Таким образом, целью данной работы является оценка возможности использования взрывчатых веществ, получаемых при утилизации состава А-2у, в качестве твердого котельного топлива.

1. ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННОГО А-2У

При расчетах характеристик горения утилизируемых ВВ состав описывался условными формулами в виде $C_aH_bO_cN_dMe_f$ на 1 кг смеси [22–24].

Пересчет коэффициентов ведется по формуле (1):

$$a_{i1} = \sum_{i=1}^n a_{iM} \cdot \alpha_i \cdot \frac{1000}{M_i}, \quad (1)$$

где a_{i1} – коэффициент элемента в условной формуле для 1 кг смеси, a_{iM} – коэффициент элемента в молекулярной формуле вещества (компонента смеси), M_i – молекулярная масса компонента [г/моль], α_i – массовая доля компонента в смеси.

Условные формулы для компонентов и составов (1 кг), а также необходимый для их полного окисления объем воздуха представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условные формулы ВВ и их компонентов (на 1 кг)

Table 1. Conditional molecular formulas of explosives and its components (per 1 kg)

Вещество	Условная формула 1 кг вещества	Стехиометрический объем воздуха, м ³
Алюминий	Al ₃₇	5,925
Вода	H _{111,11} O _{55,56}	–
Гексоген	C _{13,51} H _{27,03} O _{27,03} N _{27,03}	0,722
Церезин	C _{71,21} H _{145,51}	11,503
Na-КМЦ	C _{30,89} H _{46,33} O _{30,89} Na _{3,86}	2,993
А-IX-2	C _{13,12} H _{26,36} O _{20,54} N _{20,54} Al _{7,41}	1,68
А-2у (А-IX-2 75% + Н ₂ О 25%)	C _{9,84} H _{47,578} O _{29,3} N _{15,41} Al _{5,56}	1,26
Модифицированный А-2у (суспензия)	C _{10,17} H _{47,51} O _{29,31} N _{15,18} Al _{5,46} Na _{0,058}	1,28
Модифицированный А-2у (гранулы)	C _{12,82} H ₃₁ O _{22,5} N _{19,1} Al _{6,89} Na _{0,08}	1,63

При оценке характеристик горения модифицированного ВВ приняты следующие допущения:

- горение происходит при избытке воздуха;
- в результате горения образуются продукты полного окисления, азот выделяется в молекулярном виде (N₂) (таблица 2);
- все тепло, которое выделяется при горении ВВ, расходуется на разогрев продуктов горения, расчетная температура горения будет максимальной.

Таблица 2. Состав продуктов горения состава А-2у при полном окислении**Table 2.** Composition of A-2u combustion products under complete oxidation

Продукт горения	CO ₂	H ₂ O	N ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
Количество, моль/кг	12,82	15,5	9,55	3,445	0,04

Поскольку собственного кислорода в составе ВВ недостаточно для полного окисления, догорание продуктов разложения будет проходить за счет кислорода воздуха. Необходимое количество кислорода определяется по формуле (2):

$$n_{O_2} = a + \frac{1}{4}b + \frac{3}{4}e + \frac{1}{4}h - \frac{1}{2}c, \quad (2)$$

где а, b, е, h, с – содержание грамм/атомов соответственно углерода, водорода, алюминия, натрия и кислорода в составе ВВ.

При нормальных условиях необходимое количество кислорода составит $n(O_2) = 14,51$ моля или 325 литров (н.у.) или, соответственно, 1,6 м³ воздуха.

Теплота горения энергетического материала (ЭМ) Q_r определится по разности между теплотой, которая выделится при горении Q_{icg} , и теплотой, необходимой на испарение воды $\sum Q_{исп}^{H_2O}$ и разогрев азота воздуха Q_{N_2} (3):

$$Q_r = \sum Q_{icg} - Q_{исп}^{H_2O} - Q_{N_2} \quad (3)$$

Поскольку горение топлива в котельных системах происходит при постоянном давлении, то для расчета температуры горения ВВ использованы изобарные теплоты образования продуктов горения и изобарные теплоемкости [19, 22–24], представленные в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические характеристики продуктов горения**Table 3.** Thermodynamic characteristics of combustion products

Вещество	CO _{2г}	H ₂ O _г	O ₂	N ₂	Al ₂ O _{3г}	Na ₂ O _г
Q° _{обр} , кДж/моль	393	286	0	0	1644	416
C _p , Дж/моль·°К	56	48	30	30	83	73
Q° _{исп} , кДж/моль		41				

Температура горения ВВ – T_г определяется как отношение теплоты сгорания к теплоемкости системы (4):

$$T_r = \frac{Q_r}{\sum C_{pi} \cdot n_i}, \quad (4)$$

где n_i – число молей соответствующего продукта горения.

Значение температуры горения ВВ, определенные по зависимости (4), представлены в таблице 4.

Объем газообразных продуктов горения (включая испаренную воду и азот из воздуха) определяется по формуле (5):

$$V_0 = \sum n_i \cdot 22,4 \quad (5)$$

где n_i – число молей газообразных продуктов, л/кг.

Объем газообразных продуктов горения рассчитанных по зависимости (5) составит 2190 л/кг. Часть продуктов горения (V_{пр}) образуется при протекании внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций за счет

кислорода, содержащегося в ВВ (таблица 4). Но ввиду отрицательного кислородного баланса ВВ для получения продуктов полного окисления требуется дополнительный объем воздуха.

Значения параметров сгорания компонентов и гексогена с учетом его состава представлены в таблице 4 [25, 26].

Таблица 4. Характеристики горения состава А-2у и его компонентов
Table 4. Combustion characteristics of A-2u composition and its components

Вещество	$Q_{\text{сг}}$, кДж/кг	$T_{\text{г}}$, °К	$V_{\text{пг}}$ за счет кислорода ВВ, м ³
Гексоген	9478		0,908
Алюминий	31037		–
Na-КМЦ	17500		–
А-IX-2	15137	3796	0,51
А-2у (А-IX-2 75% + H ₂ O 25%)	11352	3014	0,93
Модифицированный А-2у (суспензия)	11747	3179	0,91
Модифицированный А-2у (гранулы)	13582	3919	0,56

В таблице 5 представлены значения удельной теплоты сгорания некоторых котельных топлив, применяемых в котельных агрегатах для производства тепла и парогенерации [27–30].

Таблица 5. Теплота сгорания котельных топлив
Table 5. Heat of combustion of boiler fuels

Топливо	Теплота сгорания, МДж/кг
Уголь – антрацит	32 – 34
Уголь – полуантрацит	26 – 32
Уголь каменный	15 – 27
Уголь бурый	13 – 16
Торф	12
Древесина	10 – 19
Природный газ	35 – 43
Мазут	40

Анализ рассмотренных данных показывает, что по теплотворной способности модифицированные А-2у соответствует низкокалорийным топливам – торфу, бурому углю и древесине. Следовательно, по теплотворной способности отсутствуют ограничения на применение А-2у в качестве котельных топлив.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО А-2У ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Механизм горения конденсированных ВВ изложен в трудах Андреева К.К., Беляева А.Ф., Зельдовича Я.Б. [22–25] и в более поздних и обобщенных работах [26]. Исходные физические предпосылки и основные закономерности, установленные в теории теплового распространения пламени для газовых

смесей, являются общими для процессов горения вообще и преобладающими при рассмотрении процессов горения конденсированных ВВ.

При установившемся стационарном режиме горения массовая скорость горения равняется массовой скорости испарения конденсированной фазы. В работах Зельдовича показано, что теория горения газовых смесей с некоторыми дополнениями может быть распространена и на случай горения конденсированных ВВ. При переходе от описания горения газовой смеси к горению паров ВВ нужно учесть потери энергии, затрачиваемые на испарение конденсированной фазы. Согласно Зельдовичу, для расчета массовой скорости распространения горения в парах ВВ применима зависимость (6):

$$\rho u = \sqrt{\frac{2\lambda_r}{Q_r} \left(\frac{RT_r^2}{E} \right)^{n+1} (T_r - T_0)^{-n} (n+1)! W(T_r)}, \quad (6)$$

где λ_r – коэффициент теплопроводности пара при температуре горения, T_r – температура горения, T_0 – начальная температура, $W(T_r)$ – скорость реакции при температуре T_r , E – энергия активации, Q_r – теплота реакции за вычетом теплоты испарения, n – порядок реакции.

В случае мономолекулярной реакции уравнение (6) можно представить в виде (7):

$$\rho u = \frac{RT_r^2}{E} \sqrt{\frac{2\lambda_r \rho Z e^{-\frac{E}{RT_r}}}{Q_r (T_r - T_0)}}, \quad (7)$$

где ρ – плотность пара при температуре T_r .

Из уравнения (7) следует, что зависимость скорости горения от давления имеет в данном случае такой же вид, как и для газовых смесей (8):

$$u = B p^{\frac{n}{2}} \quad (8)$$

Результаты экспериментальных исследований показывают, что горение бризантных ВВ в большинстве случаев сопровождается реакциями в конденсированной фазе, при которых выделяется значительная доля теплоты реакции. Кроме того, как сам ход реакции, так и конечные продукты в условиях горения меняются в зависимости от давления. При атмосферном давлении разложение ВВ не является достаточно полным и практически весь внутримолекулярный азот соединения выделяется в виде NO, в то время как при давлениях порядка нескольких десятков атмосфер, окислы азота не наблюдаются.

Для тугоплавких и труднолетучих ВВ предложена модель горения в конденсированной фазе (к-фазе) [25, 26]. Когда ВВ обладает высокой реакционной и теплотворной способностью в к-фазе, возникает довольно узкая зона тепловыделения, которая формируется рядом с поверхностью газификации. Тепловыделения в этой зоне достаточно для поддержания самораспространяющейся тепловой волны, которая будет распространяться со скоростью не меньшей, чем от тепловыделения в газовой фазе. А малое тепловыделение (Q^*) химических реакций в к-фазе, окажется достаточными для нагрева слоя ВВ до температуры кипения $T_{кип}$. Зависимость температуры

кипения от давления описывается законом Клапейрона-Клаузиуса, что применимо при давлении не выше 10 МПа.

Для органических ВВ температура плавления определяется по линейной аппроксимации уравнения Клапейрона-Клаузиуса (9):

$$T_{пл} = T_{пл}^0 + \check{T}_p p, \quad (9)$$

где $T_{пл}^0$ – температура плавления при $p = 10^5$ Па, $\check{T}_p$ – коэффициент, равный (200... 300) К/ГПа.

В современной литературе не представлена необходимая для инженерных расчетов информация о кинетических параметрах уравнений и составе продуктов горения в зонах химических реакции. Необходимо учитывать, что состав продуктов в зонах реакции не является равновесным. Предполагается, что скорость горения ВВ определяется тепловыделением при температуре T_r в пределах: $T_{кип} \leq T_r \leq T_{гм}$. Поэтому уравнение зависимости скорости горения ВВ от давления и температуры обычно записывают в форме (10):

$$u_B = B_0 p^v \exp(\beta_T T_\phi) \quad (10)$$

где B_0 , v и β_T – константы, не зависящие от температуры и давления.

Для случая газовой модели горения (Зельдовичу Я.Б.) (11):

$$v = n/2, \quad \beta_T = E_p/2RT_{гм}^2; \quad (11)$$

где $n = 0, 1, 2$ – порядок реакции.

При горении в к-фазе (12):

$$v = E_p/2q_{исп}, \quad \beta_T = (T_{кип} - T_r - q_{пл}/C_k)^{-1}, \quad (12)$$

где $q_{исп}$ и $q_{пл}$ – удельная теплота испарения и плавления ВВ, соответственно; C_k – теплоемкость ВВ в к-фазе.

Как правило, зависимость скорости горения от давления определяют экспериментально при температуре ВВ (T_r), равной $T_0^{st} = 298$ К (стандартное значение). Тогда зависимость (12) принимает вид (13):

$$u_B = B p^v \exp[\beta_T (T_r - T_0^{st})], \quad (13)$$

где $B = B_0 \exp(\beta_T T_0^{st})$ – эмпирическая константа.

Линейная аппроксимация константы B для гексогена приведены в таблице 6 [23].

Таблица 6. Константы горения и температуропроводность гексогена

Table 6. Combustion constants and thermal diffusivity of RDX

ВВ	B , м/с/ГПа	$T_{гм}$, К	$\chi_k 10^{-7}$, м ² /с
Гексоген	1,44	3325	1,11

В таблице 6 приведены значения максимальной температуры горения $T_{гм}$ при $p \sim 10^5$ Па для случая, когда все тепло реакционной зоны поступает только в непрореагировавшее ВВ (адиабатическое горение). При горении в стандартных условиях величина β_T имеет порядок 10^{-3} . Следует иметь в виду,

что теория, в рамках которой выведена формула (13), разрабатывалась применительно к задачам традиционной ракетной и артиллерийской техники, когда горение происходит при высоких давлениях. Если давление горения составляет десятки доли ГПа, считается что теплопроводность газа не зависит от давления.

Теплофизические характеристики ВВ и расчетные значения постоянных в уравнении (13) представлены в таблице 7 [26].

Величина β_T для к-фазы в зависимости (13) является функцией от температуры ВВ или температуры теплоносителя (T_T). Поэтому в таблице 7 значение β_T представлено для стандартной температуры $T_T = T_0^{st} = 298^\circ\text{K}$. Значения ν для газовой фазы рассчитывалось из предположения одномолекулярности реакции горения.

Таблица 7. Теплофизические характеристики гексогена $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$

Table 7. Thermophysical characteristics of RDX $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$

М, г/моль	С _к , кДж/моль·гр	Е _р , кДж/моль	q _{пл} , кДж/моль	q _{жп} , кДж/моль	Т _{пл} , °K	Т _{жп} , °K	Т _{гм} , °K	Т _{кр} , °K	В, м/с/ГПа	Г-фаза		К-фаза	
										ν	β_T	ν	β_T
222	280	197,3	93,21	108,68	476	613	3325	490	1,44	0,5	0,0011	1,1	0,0041

Из данных таблицы 7 следует, что температура кипения ВВ ($T_{жп}$) выше критической температуры ($T_{кр}$) теплового взрыва. Следовательно, при температуре 1100–1400 К, характерной для слоевого сжигания твердого топлива в топках котлоагрегатов [22–25], горение ВВ будет проходить в газовой фазе и при попадании в зону горения модифицированный ВВ обязательно воспламенится и сгорит. Время сгорания будет зависеть от температуры и давления в топке, а также от размеров гранул.

Результаты расчета скорости горения модифицированного ВВ $u_B = f(p, T)$ представлены на рисунке 1. В зависимости от условий его скорость горения может составлять от 2 см/с при $T = 600^\circ\text{K}$ и давлении $p = 10^5$ Па до 17 см/с при $T = 1500^\circ\text{K}$ и $P = 10^6$ Па. Время сгорания гранул модифицированного ВВ диаметром 6 мм при атмосферном давлении и температуре 1000°C , характерных для котельных агрегатов слоевого сжигания топлива, составит порядка 0,1 с.

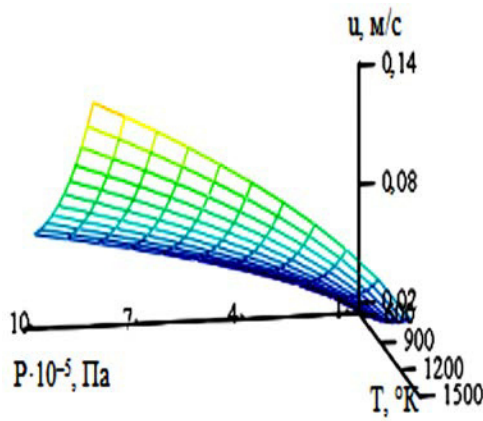


Рис. 1. Зависимость скорости горения гексогена от температуры и давления.

Fig. 1. Dependence of RDX combustion rate on temperature and pressure.

Проведенные расчеты позволили определить скорость горения модифицированного А-2у в условиях работы топок котлоагрегатов и время сгорания гранул этого состава. Это позволит определить возможные объемы сжигания А-2у в энергоустановках.

3. ОБОСНОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ МАССОВОГО РАСХОДА А-2У ПРИ СЖИГАНИИ В ТОПКЕ КОТЕЛЬНОГО АГРЕГАТА

Котельные агрегаты характеризуются разнообразием конструкций топочных устройств (топок) [27–31], которые предназначены для сжигания топлива с целью выделения заключенного в нем тепла. Конструкции топок разнообразны, и каждая из них соответствует определенному виду топлива и способу сжигания. В современных котельных установках обычно используются 3 типовых способа сжигания твердого топлива: слоевой, факельный и вихревой.

Места дислокации объектов хранения БП, где предполагается проведение мероприятий по их утилизации, характеризуются малой численностью населения и, как следствие, применением котельных малой и средней мощности с паропроизводительностью 2,5–25 т/ч. Эти агрегаты применяют для производства насыщенного или перегретого пара, который обеспечивает производственные потребности, работу системы обогрева помещений и горячее водоснабжение. В тепловых агрегатах такой мощности, традиционно применяются топки слоевого сжигания твердого кускового топлива.

Таким образом, условия безопасного применения А-2у совместно со штатным котельным топливом целесообразно установить применительно к топкам слоевого сжигания. Характеристики твердотопливных паровых котлов малой и средней мощности с топками слоевого сжигания паропроизводительностью 2,5–25 т/ч представлены в таблице 8 [27–31].

Топка котельного агрегата представляет собой проточную систему, в которую непрерывно подаются топливо и окислитель, а из нее отводятся продукты горения. Твердое топливо в топку подается механическими забрасывателями на подвижную колосниковую решетку, под которую дутьевым вентилятором нагнетается воздух. Продукты горения из топочного пространства устраняются вентилятором дымоудаления. Применение дутьевого вентилятора и вентилятора дымоудаления в сочетании с контрольно-измерительными приборами и автоматикой обеспечивает автоматизацию подачи топлива и воздуха в топку, а также поддержание заданного разрежения в топочном пространстве, которое должно составлять 15–30 Па [29–32]. Для поддержания разрежения в топочном пространстве производительность вентилятора дымоудаления обеспечивается на 10% больше полного объема топочных газов с учетом их температуры.

Сжигание А-2у не должно приводить к повышению давления в топочном пространстве, а производительность вентилятора дымоудаления должна с запасом превышать объем продуктов совместного сжигания А-2у и штатного топлива.

Оценка термодинамических параметров горения в топке котла

проведена на основе моделирования процесса совместного сжигания штатного топлива и модифицированного состава А-2у при различных значениях величины массового расхода с использованием многоцелевой программной системы конечно-элементного анализа ANSYS [33] применительно к котлу КЕ-2,5-14С.

Таблица 8. Характеристики твердотопливных паровых котлов

Table 8. Characteristics of solid fuel steam boilers

Характеристика	Тип котла				
	КЕ-2,5-14С	КЕ-4-14С	КЕ-6,5-14С	КЕ-10-14С	КЕ-25-14С
Паропроизводительность, т/ч	2,5	4,0	6,5	10	25
Расход топлива m_T , кг/ч	292	468	760	1140	2922
Мощность, обеспечиваемая при сгорании топлива, P_H , МВт/ч	1,82	2,91	4,37	7,27	18,2
Топочное устройство	ПТЛ-РПК 2-1,8/1,525	ТЛЗМ 1,87/2,4	ТЛЗМ 1,87/3,0	ТЛЗМ 1,87/3,0	ТЧЗМ 2,7/5,6
Габариты топки, мм					
Длина	3085	3600	4550	4550	7190
Ширина	2060	2300	2300	2300	3320
Высота	2600	3175	3175	3175	3175
Размер колосниковой решетки, мм					
Длина	1860	1870	1870	1870	2700
Ширина	1925	2400	3000	3000	5600
Активная площадь зеркала горения, m^2	2,7	3,3	4,4	4,4	13,5
Объем топочной камеры, m^3	10,0	9,6	14,4	17,6	39,7
Максимальный объем топлива в топке, m^3	-	1,15	1,54	1,54	-
Питатель топлива	ПТЛ-400	ПТЛ-400	ПТЛ-400	ПТЛ-400	ПТЛ-600
Вентилятор воздуха	ВДН-8/1500	ВДН-9/1000	ВДН-9/1000	ВДН-10/1000	ВДН-12,5/1000
Производительность вентилятора, $m^3/ч$	10460	9930	9930	13620	26600
Вентилятор дымоудаления	ДН-9/1500	ДН-9/1500	ДН-9/1500	ДН-10/1500	ДН-17/1000
Производительность вентилятора, $m^3/ч$	14900	14900	14900	20450	74290
Полное давление, Па	2220	2220	2220	2680	3240
Диапазон изменения нагрузки, %	25–100				
Коэффициент избытка воздуха	Не более 1,3-1,5				
Основной вид топлива	Каменный и бурый угли				
Влажность топлива, %	до 40				
Зольность топлива, %	до 35				
Содержание мелочи (0–6 мм), %	до 60				
Максимальный размер куска, мм	40				

На рисунке 2 показана двумерная модель котла КЕ-2,5-14С. Она содержит 35535 элементов и 69896 узлов.

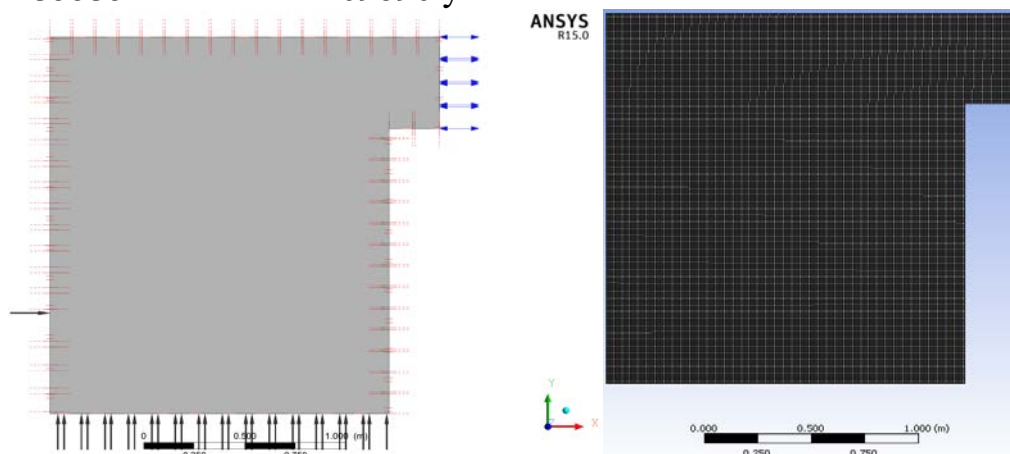


Рис. 2. Двумерная модель топки котла КЕ-2,5-14С.

Fig. 2. Two-dimensional model of the boiler furnace KE-2,5-14S.

Снизу через слой горящего угля в топку с постоянной скоростью подаются продукты горения с температурой 1400°C. Скорость потока продуктов горения определяется их объемом при стехиометрическом соотношении и коэффициентом избытка воздуха, значение которого принято равным 1,1, а также площадью зеркала горения топки. Теплоты сгорания и объем воздуха, необходимый для окисления 1 кг топлива представлены соответственно в таблицах 5 и 9.

Таблица 9. Объем воздуха для окисления 1 кг топлива

Table 9. Air volume for oxidation of 1 kg of fuel

Уголь	Условная формула 1 кг вещества	Стехиометрический объем воздуха, м ³	Объем воздуха при избытке	
			1,1	1,3
Бурый уголь, влажность 20%	$C_{40}H_{54,22}O_{27,11}N_{2,29}$	4,5	4,9	5,9
Бурый уголь, влажность 30%	$C_{35}H_{61,33}O_{30,67}N_2$	3,9	4,3	5,1
Каменный уголь, влажность 12%	$C_{61,6}H_{57,33}O_{11,62}N_{1,26}$	7,9	8,7	10,3
Каменный уголь, влажность 16%	$C_{58,8}H_{59,84}O_{13,61}N_{1,2}$	7,5	8,3	9,8

Сбоку через штатные питатели топлива перпендикулярно стенке котла подается струя продуктов горения с соответствующей температурой (таблица 4) и постоянной величиной расхода. Скорость этого потока определяется объемом продуктов горения при заданном массовом расходе и площадью окон питательного устройства.

На выходе из топки задается температура газов 900°C, соответствующая нижнему пределу оптимальных значений [27, 31], и разрежение в продуктах горения 20 Па. Продукты горения угля и А-2у представляют собой идеальный газ. Процессы теплообмена в топке не учитываются.

Исходные данные для моделирования представлены в таблице 10. Верхний предел диапазона изменения величины массового расхода А-2у при совместном сжигании с углем принят на основе данных, представленных в таблице 12 из условия обеспечения 75% номинальной мощности котла КЕ-25-14С за счет сжигания А-2у.

В процессе моделирования рассчитаны распределения давления, температуры и скорости продуктов горения в топке, а также значения минимального и максимального давления в топке котла. На первом этапе моделирования рассчитывались параметры горения при сжигании бурого и каменного углей на полной нагрузке котла. Результаты оценки максимального давления в топке при полной штатной нагрузке котла каменным углем приняты за стандартные (вариант 1). Результаты расчетов представлены в таблице 11.

На рисунке 3 представлены результаты оценки распределения давления в топке для совместного сжигания бурого угля и ВВ в виде гранул при различных значениях массового расхода ВВ при нагрузке котла по углю 25%. Распределения температуры и скорости продуктов горения в топке показаны соответственно на рисунках 4 и 5.

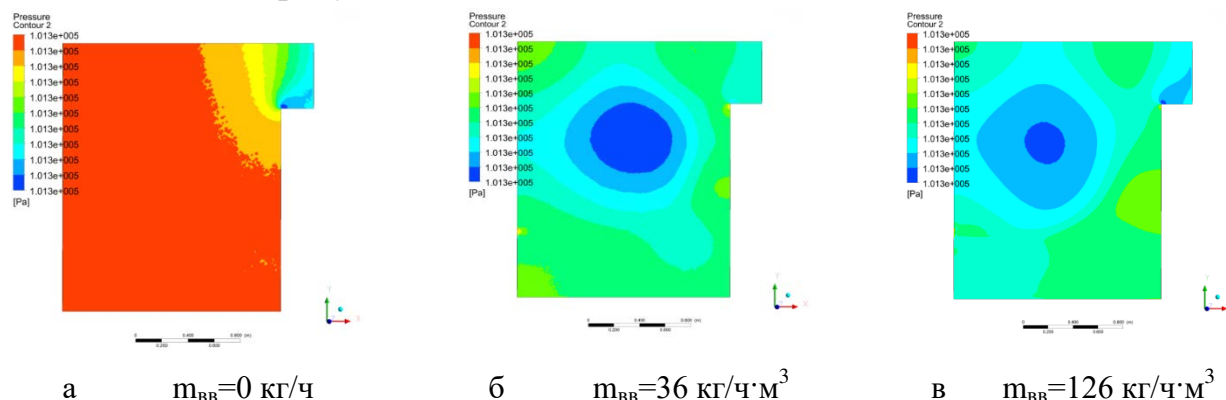


Рис. 3. Распределение давления в топке котла КЕ-2,5-14С: а – 100% нагрузка котла каменным углем котла; б, в – 25% нагрузка котла бурым углем и гранулированным А-2у.

Fig. 3. Distribution of pressure in the furnace of KE-2.5-14S boiler: а – 100% load with boiler coal; б, с – 25% load with brown coal and granulated А-2у.

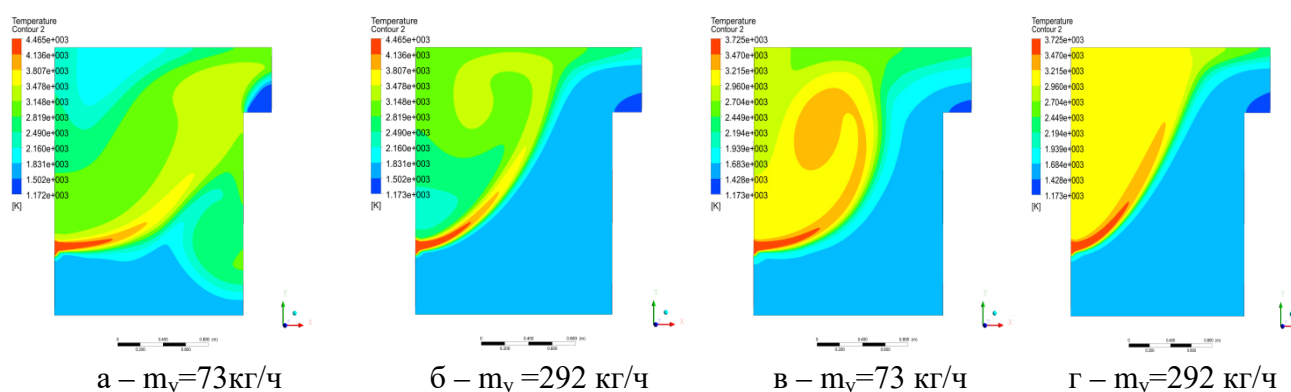


Рис. 4. Распределение температуры продуктов горения в топке котла КЕ-2,5-14С при сжигании каменного угля с минимальной и максимальной нагрузкой (m_y) по углю совместно с А-2у при массовом расходе $m_{BB}=360$ кг/ч; а, б – гранулированный А-2у; в, г – суспензия А-2у.

Fig. 4. Temperature distribution of combustion products in the furnace of KE-2.5-14C boiler with burning coal with coal minimum and maximum load (m_y) together with А-2у at mass flow rate $m = 360$ kg/h; а, б – granulated А-2у; с, д – suspension of А-2у.

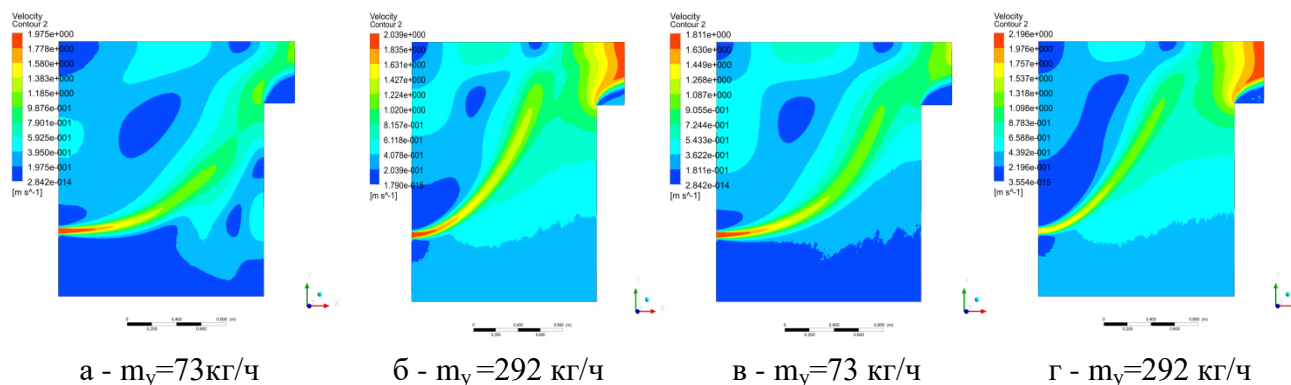


Рис. 5. Распределение скорости продуктов горения в топке котла КЕ-2,5-14С при сжигании каменного угля с минимальной и максимальной нагрузкой (m_y) по углю совместно с А-2у при величине массового расхода $m_{ВВ} = 360$ кг/ч; а, б – гранулированный А-2у; в, г – суспензия А-2у.

Fig. 5. Distribution of rate of combustion products in the furnace of KE-2.5-14C boiler with burning coal with coal minimum and maximum load (m_y) together with A-2u at mass flow rate $m = 360$ kg/h; а, b – granulated A-2u; c, d – suspension of A-2u.

Таблица 10 Исходные данные для моделирования
Table 10. Input data for modeling

Параметр	Вариант									
	1	2	3	5	5	6	7	8	9	10
Нагрузка котла по углю, %	100	25	25	25	25	25	25	25	100	25
Вид угля	Кам	Бур	Бур	Бур	Бур	Бур	Бур	Кам	Кам	Кам
Расход угля, кг/ч	292	73	73	73	73	73	73	73	292	73
Агрегатное состояние ВВ	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв
Расход ВВ на котел, кг/ч	0	36	90	180	360	260	3600	360	360	360
Расход ВВ на 1 м ³ топки, кг/чм ³	0	3,6	9,0	18,0	36,0	126,0	360,0	36,0	36,0	36,0
Объем продуктов горения ВВ, м ³ /ч	0	22	54	108	216	756	2160	216	216	324
Скорость потока продуктов горения ВВ, м/с	0	0,46	0,93	1,85	6,47	18,48	18,48	1,85	1,85	1,69
Требуемая производительность вентилятора воздуха, м ³ /ч	3428	402	402	402	402	402	402	699	3428	699
Скорость потока воздуха, м/с	0,35	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,35	0,07	0,07
Запас производительности вентилятора воздуха, %	67	96	96	96	96	96	96	93	67	93
Производительность вентилятора дымоудаления, м ³ /ч	4246	489	560	679	917	2105	5194	1244	4246	2048
Запас производительности вентилятора дымоудаления, %	72	97	96	95	94	86	65	92	72	86

Таблица 11. Результаты расчетов**Table 11.** Calculation results

Параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нагрузка котла по углю, %	100	25	25	25	25	25	25	25	100	25
Вид угля	Кам.	Бур.	Бур.	Бур.	Бур.	Бур.	Бур.	Кам.	Кам.	Кам.
Расход угля, кг/ч	292	73	73	73	73	73	73	73	292	73
Агрегатное состояние ВВ	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв	Тв
Расход ВВ на котел, кг/ч	0	36	90	180	360	260	3600	360	360	360
Расход ВВ на 1 м ³ топки, кг/чм ³	0	3,6	9,0	18,0	36,0	126,0	360,0	36,0	36,0	36,0
Мощность, обеспечиваемая при сгорании угля P_y , МВт/ч	2,03	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,51	2,03	0,51
Мощность, обеспечиваемая при сгорании ВВ $P_{ВВ}$, МВт/ч	0	0,14	0,34	0,68	1,36	4,76	13,61	1,36	1,36	1,18
Суммарная мощность: $P = P_y + P_{ВВ}$, МВт/ч	2,03	0,44	0,64	0,98	1,66	5,07	13,91	1,87	3,39	1,69
Отношение $P_{ВВ}/P$	0	0,32	0,53	0,69	0,82	0,94	0,98	0,73	0,40	0,70
Отношение $P_{ВВ}/P_H$	0	0,08	0,19	0,37	0,75	2,62	7,48	0,75	0,75	0,65
Максимальное давление в топке котла P_{max} , Па	101307	101307	101305	101305	101305	101313	101370	10130	101308	101305
$\Delta P = P_{max(вар)} - P_{max(Ст)}$, Па	0	0	-2	-2	-2	-2	6	3	-1	1

Таблица 12. Расход А-2у для обеспечения 75% мощности котла**Table 12.** Consumption A-2u to provide 75% of boiler power

Характеристика	Котел				
	KE-2,5-14C	KE-4-14C	KE-6,5-14C	KE-10-14C	KE-25-14C
Производительность пара, т/ч	2,5	4	6,5	10	25
Объем топки, м ³	10	10	14	18	40
Расход топлива m_t , кг/ч	292	468	760	1140	2922
Мощность, обеспечиваемая при сгорании угля, МВт/ч	1,82	2,91	4,37	7,27	18,2
Требуемый расход А-2у для обеспечения 75% мощности котла, кг/ч	360	580	870	1140	3600
Требуемый расход А-2у для обеспечения 75% мощности котла на 1 м ³ топки, кг/чм ³	36	60	60	65	90

Из полученных результатов следует, что сжигание модифицированного А-2у в виде гранул или в виде суспензии совместно с бурым или каменным углем с величиной расхода, обеспечивающей 75% номинальной мощности котла КЕ-2,5-14С, не приводит к изменению максимального давления в топке по сравнению с режимом сжигания угля при полной нагрузке котла. При этом обеспечивается достаточный запас производительности вентиляторов воздуха и дымоудаления.

Сжигание модифицированного А-2у совместно с бурым углем в котле КЕ-2,5-14С с величиной расхода 126 кг/ч на 1 м³ топки, которая превышает величину расхода котла КЕ-25-14С на полной нагрузке, обеспечит повышение давления в топке лишь на 6 Па (вариант 7 таблицы 11). Такое значение величины расхода, во-первых, не имеет практического применения в силу ограничения по тепловой мощности котла, а, во-вторых, такое изменение давления вполне может быть компенсировано вентилятором дымоудаления. Кроме, того система дымоудаления твердотопливных котлов рассчитана на высокую зольность низкокалорийных топлив (бурого угля или торфа). Поэтому повышенная зольность, образующаяся при сжигании А-2у, укладывается в допустимые нормативы и отводится штатной системой дымоудаления.

Таким образом, обоснована возможность безопасного совместного сжигания модифицированного А-2у в виде гранул или в виде суспензии с бурым или каменным углем в котлах серии КЕ паропроизводительностью от 2,5 до 25 т/ч с максимальной величиной равномерного расхода А-2у соответственно от 36 до 90 кг/ч на 1 м³ топки. Для окончательного заключения о применимости состава А-2у в качестве компонентов котельного топлива в местах хранения и утилизации БП в штатных котельных агрегатах необходимо провести дополнительные исследования по оценке эрозионного воздействия оксида алюминия с учетом проблемы накапливания и хранения золошлаковых остатков (ЗШО).

Сжигание получаемого А-2у в качестве котельного топлива в котлоагрегатах при температурах 1000–1400°С обеспечит полное сгорание компонентов и исключит рассеивания их на окружающей территории. Это позволит сократить токсичную нагрузку и повысит уровень химической безопасности среды. При сжигании в котельных алюминийсодержащего состава А-2у получаемого при утилизации 1 т БП возможно получение тепловой энергии в количестве 2 10³ Гкал.

ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка энергетических характеристик модифицированного алюминийсодержащего состава А-2у в виде гранул и суспензии. Теплота сгорания А-2у в виде гранул и суспензии составляет, соответственно, 13,6 и 11,8 МДж/кг; температура горения 3919 и 3179°К; объем газообразных продуктов сгорания за счет кислорода, содержащегося в составе 0,56 и 0,91 м³, а общий объем газообразных продуктов сгорания – 2,19 м³/кг. Это обуславливает возможность использования разработанного модифицированного А-2у в качестве котельного топлива.

2. Проведена оценка зависимости скорости горения гексогена от давления и температуры. При температуре 1000°K и давлении 10^5 Па, характерных для топок слоевого сжигания топлива, скорость горения модифицированного А-2у составляет 2–3 см/с.
3. Проведено моделирование процесса сжигания модифицированного А-2у в виде гранул и водной суспензии совместно с твердым топливом в топке котельного агрегата КЕ-2,5-14С с применением программы конечно-элементного анализа ANSYS. Установлена возможность сжигания модифицированного А-2у в виде гранул или в виде суспензии совместно с бурым или каменным углем в котлах серии КЕ паропроизводительностью от 2,5 до 25 т/ч с максимальной величиной равномерного расхода, соответственно, от 36 до 90 кг/ч на 1 м³ топки без изменения максимального давления в топке по сравнению с режимом сжигания угля при полной нагрузке котла. Окончательный вывод о возможности применения состава А-2у в качестве компонентов котельного топлива в штатных котельных агрегатах непосредственно на территории арсеналов БП потребует оценки эрозионного воздействия оксида алюминия и решения проблемы накопления и хранения ЗШО.

Список литературы:

1. Мацевич Б.В., Глинский В.П., Свиридов Е.М. (2007). Расснаряжение артиллерийских снарядов среднего калибра гидродинамическим методом и получение состава Г-2У. Материалы международной конференции «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов», 19-21 сентября, Красноармейск. Красноармейск: КНИИМ, С. 60 - 64.
2. Горбачев А.В., Гордюхин А.А., Мелешко В.Ю. (2011). Состояние и перспективы расснаряжения боеприпасов методом струйной кавитации. Тезисы докладов VIII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов», 19-20 октября 2011, г. Красноармейск. Красноармейск: КНИИМ, С. 10 - 15.
3. Сладков В.Ю., Дудина Ю.В. (2011). Перспективные методы расснаряжения и утилизации боеприпасов. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, 2, 302 - 307.
4. Патент 2195630 РФ, 2002.
5. Conn A.F., Giracey M.T. (1988). Using water jet to wash out explosive and propellants. *Proceedings of 9th International Symposium of Jet Cutting Technology*, Sendai, Japan, pp. 307 - 340.
6. Пат. 4391339 США, 1983.
7. Conn A.F., Johnson V.E., Landenmuth W.I., Frederick G.S. (1984). Some industrial applications of Cavijet® cavitation fluid jets. *Proceedings of 7th International Symposium on Jet Cutting Technology*. Ottawa, Canada, June 26-28.
8. *Demilitarization/disposal of conventional munitions manual, TM-9-1300-277* (1982). US Army. Part 6.
9. Fossey R.D., Summers D.A. (1996). The Second decade of water jet demilitarization. New concerns, new solutions. *Proceedings of 13th International Conference on Jetting Technology*, Sardinia, Italy. University of Missouri-Rolla, USA: BHR Group Conference Series Publication.
10. Садовский А.И., Катькин Ю.Ф., Сидоров М.И. (2000). *Итоги предварительных (заводских) испытаний комплекса ГKM4 по утилизации артиллерийских снарядов методом гидрокавитационного вымывания разрывного заряда из гексогеносодержащих*

взрывчатых составов. Сборник докладов Российской НТК «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов». Красноармейск: КНИИМ, С. 56 - 61.

11. ТУ 075 118 19-108-97. Взрывчатый состав А-2у (влажный А-IX-2).
12. Колмаков К.М., Романовский А.Л., Козлов Г.В. (2014). Повышение производительности гидрокавитационного метода расщепления боеприпасов. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, 5, 201 - 211.
13. Kolmakov K.M., Rozen A.E., Roshchin A.V., Panin E.O., Podval'nyi A.M. (2017). A kinetic model of the reaction of dispersed aluminum with water under exposure to hydrocavitation and stabilization of the final product. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(4), 684 - 690. <https://doi.org/10.1134/S1990793117040170>
14. Пат. 2528726 РФ, 2014.
15. Горбачев В.А., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я., Закариев Г.З. (2016). Сжигание взрывчатых веществ, полученных при вымывании из снарядов, в кипящем слое. *Сборник докладов X юбилейной Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов. безопасность, ресурсосбережение, экология»*. М.: РАРАН, С 132 - 139.
16. *Вредные вещества в промышленности*. Справочник для химиков, инженеров и врачей (1976). 7-е изд., Т. 2. Л.: Химия.
17. ГОСТ 12.3.043-90. Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные нанесения оптических покрытий на детали. Общие требования безопасности.
18. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
19. Злобинский Б.М., Иоффе В.Г., Злобинский В.Б. (1972). *Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов*. М.: Металлургия.
20. Шугалей И.В., Гарабаджиу А.В., Илюшин М.А., Сударинов А.М. (2012). Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы. *Экологическая химия*, 21(3), 172 - 186.
21. Мацевич Б.В., Глинский В.П., Яжук А.П. (1995). *Зарубежный опыт. Методы, организация, экономика производств утилизации обычных боеприпасов в США, ФРГ, Англии. Сборник докладов I Российской НТК «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов»*. Красноармейск: МЦНИИТИКПК, С. 294 - 300.
22. Андреев К.К., Беляев А.Ф. (1960). *Теория взрывчатых веществ*. М.: Оборонгиз.
23. Андреев К.К. (1966). *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. М.: Наука.
24. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. (1955). *Теория детонации*. М.: Техничко-теоретическая литература.
25. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. (1980). *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука.
26. Орленко Л.П. (ред.) (2002). *Физика взрыва*. В 2 т., 3-е изд., перераб. Т. 1. М.: Физматлит.
27. Кочева М.А., Болдин С.В. (2005). *Теплогенерирующие установки*. Учебное пособие. Н. Новгород: Нижегород. гос. архит.-строит. ун-т.
28. *Справочник по котельным установкам малой производительности* (1989). Под ред К.Ф. Роддатиса. М.: Энергоатомиздат.
29. Фокин В.М. (2006). *Теплогенерирующие установки систем теплоснабжения*. М.: Машиностроение.
30. Твердотопливные паровые котлы КЕ 2,5/4,0/6,5/10/25. Технические характеристики и комплектация котлов КЕ. https://biyskiykotelnyuzavod.ru/catalog/kotel_ke/ (дата обращения 30.09.2020).
31. Котлы паровые серии КЕ. Чертежи котлов КЕ (компоновка, сборочные чертежи). <https://dkwr.ru/kotlyke.html> (дата обращения 30.09.2020).
32. Колмаков К.М., Козлов Г.В., Чеканский В.М. (2010). Исследование и разработка технологических методов безопасной утилизации вторичных взрывчатых веществ и смесового твердого ракетного топлива, используемых в качестве основных

энергетических компонентов для обогащения котельных топлив на базе твердых бытовых отходов. Отчет о НИР шифр «Мегаполис». М.: ЗАО «Ареал-98».

33. Чигирев А.В. (2004). *ANSYS для инженеров*. М.: Машиностроение».

References:

1. Matseevich, B.V., Glinskiy, V.P., & Sviridov, E.M. (2007). Depletion of medium-caliber artillery shells by hydrodynamic method and obtaining the G-2U composition. *Proceedings of International Conference "Integrated disposal of conventional types of ammunition"*, September 19-21, Krasnoarmeysk. Krasnoarmeysk: KNIIM, pp. 60 - 64 (in Russ.).
2. Gorbachev, A.V., Gordyukhin, A.A., & Meleshko, V.Yu. (2011). State and prospects of ammunition demilitarization by jet cavitation method. *Proceedings of VIIIth International Scientific and Technical Conference "Actual problems of disposal of missiles and ammunition"*, October 19-20, 2011, Krasnoarmeysk. Krasnoarmeysk: KNIIM, pp. 10 - 15 (in Russ.).
3. Sladkov, V.Yu., & Dudina, Yu.V. (2011). Advanced methods of ammunition demilitarization and disposal. *Izvestiya Tulskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhn. nauki = Bulletin of Tula State University. Technical science*, 2, 302 - 307 (in Russ.).
4. Pat. 2195630, Russian Federation, 2002.
5. Conn, A.F., & Giracey, M.T. (1988). Using water jet to wash out explosive and propellants. *Proceedings of 9th International Symposium of Jet Cutting Technology*, Sendai, Japan, pp. 307 - 340.
6. Pat. 4391339, USA, 1983.
7. Conn, A.F., Johnson, V.E., Landenmuth, W.I., & Frederick, G.S. (1984). Some industrial applications of Cavijet® cavitation fluid jets. *Proceedings of 7th International Symposium on Jet Cutting Technology*. Ottawa, Canada, June 26-28.
8. *Demilitarization/disposal of conventional munitions manual, TM-9-1300-277* (1982). US Army. Part 6.
9. Fossey, R.D., & Summers, D.A. (1996). The Second decade of water jet demilitarization. New concerns, new solutions. *Proceedings of 13th International Conference on Jetting Technology*, Sardinia, Italy. University of Missouri-Rolla, USA: BHR Group Conference Series Publication.
10. Sadovskiy, A.I., Kat'kin, Yu.F., & Sidorov, M.I. (2000). *Results of preliminary (factory) tests of GKM4 complex for disposal of artillery shells by method of hydrocavitation washing out of bursting charge from hexogen-containing explosive compositions*. In: *Collection of reports of Russian Scientific and Technical Conference "Complex utilization of conventional types of ammunition"*. Krasnoarmeysk: KNIIM, pp. 56 - 61 (in Russ.).
11. Technical Specifications TU 075 118 19-108-97. Explosive composition A-2u (wet A-IX-2) (in Russ.).
12. Kolmakov, K.M., Romanovskiy, A.L., & Kozlov, G.V. (2014). Improving the performance of hydrocavitation ammunition demilitarization. *Izvestiya Tulskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhn. nauki = Bulletin of Tula State University. Technical science*, 5, 201 - 211 (in Russ.).
13. Kolmakov, K.M., Rozen, A.E., Roshchin, A.V., Panin, E.O., & Podval'nyi, A.M. (2017). A kinetic model of the reaction of dispersed aluminum with water under exposure to hydrocavitation and stabilization of the final product. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(4), 684 - 690. <https://doi.org/10.1134/S1990793117040170>
14. Pat. 2528726, Russian Federation, 2014.
15. Gorbachev, V.A., Meleshko, V.Yu., Pavlovets, G.Ya., & Zakariyev, G.Z. (2016). *Combustion of explosives obtained by washing out of shells in fluidized bed*. In: *Collection of reports of Xth jubilee International scientific-practical conference "Actual problems of disposal of missiles and ammunition. Safety, resource conservation, ecology"*. М.: RARAN, pp. 132 - 139 (in Russ.).
16. *Hazardous substances in industry. Handbook for Chemists, Engineers, and Physicians* (1976).

7th Ed., V. 2. L.: Khimiya (in Russ.).

17. GOST (State Standard) ГОСТ 12.3.043-90. Occupational safety standards system. Manufacturing processes for applying optical coatings to parts. General safety requirements (in Russ.).
18. GOST (State Standard) 12.1.005-88. Occupational safety standards system. General sanitary and hygienic requirements for the air in the working area (in Russ.).
19. Zlobinskiy, B.M. & Ioffe, V.B. (1972). *Flammability and toxicity of metals and alloys*. M.: Metallurgiya (in Russ.).
20. Shugalei, I.V., Garabadzhiu, A.V., Ilyushin, M.A., & Sudarikov, A.M. (2012). Some aspects of influence of aluminum and its compounds on living organisms. *Ekologicheskaya khimiya = Environmental Chemistry*, 21(3), 172 - 186 (in Russ.).
21. Matseevich, B.V., Glinskiy, V.P., & Yazhuk, A.P. (1995). *Foreign practices. Methods, organization, economics of conventional ammunition utilization industries in the USA, Germany, England*. In: *Collection 1 of reports of the Russian Scientific and Technical Conference "Integrated disposal of conventional types of ammunition"*. Krasnoarmeysk: MTsNIINTIKKPK, pp. 294 - 300 (in Russ.).
22. Andreev, K.K., & Belyaev, A.F. (1960). *Theory of explosives*. M.: Oborongiz (in Russ.).
23. Andreev, K.K. (1966). *Thermal decomposition and combustion of explosives*. M.: Nauka (in Russ.).
24. Zeldovich, Ya.B., & Kompaneets, A.S. (1955). *Detonation theory*. M.: Tekhniko-teoreticheskaya literatura (in Russ.).
25. Zeldovich, B.Ya., Barenblat, G.I., Librovich, V.B., & Makhviladze, G.M. (1980). *Mathematical theory of combustion and explosion*. M.: Nauka (in Russ.).
26. Orlenko, L.P. (Editor) (2002). *Explosion physics*. In 2 volumes, 3rd edition, V. 1. M.: Fizmatlit (in Russ.).
27. Kocheva, M.A., & Boldin, S.S. (2005). *Heat generating installations*. Tutorial. N. Novgorod: Nizhny Novgorod. Gos. arkhitekt. stroit. univ. (in Russ.).
28. *Handbook of small-capacity boiler plants* (1989). Edited by K.F. Roddatis. M.: Energoatomizdat (in Russ.).
29. Fokin, V.M. (2006). *Heat generating installations of heat supply systems*. M.: Mashinostroenie (in Russ.).
30. Solid fuel steam boilers KE 2,5/4,0/6,5/10/25. Technical characteristics and complete set of KE boilers. https://biyskiykotelnuyuzavod.ru/catalog/kotel_ke/ (accessed 30.09.2020).
31. Steam boilers of the KE series. Drawings of KE boilers (layout, assembly drawings). <https://dkwr.ru/kotlyke.html> (accessed 30.09.2020).
32. Kolmakov, K.M., Kozlov, G.V., & Chekanskiy, V.M. (2010). Research and development of technological methods for safe disposal of secondary explosives and mixed solid rocket fuel used as main energy components for enrichment of boiler fuels based on solid domestic waste. Research Report, Megapolis. M.: ZAO Areal-98 (in Russ.).
33. Chigirev, A.V. (2004). *ANSYS for engineers*. M.: Mashinostroenie (in Russ.).



Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18012

Removal of methylene blue and nickel(II) ions in simulated and real wastewater using activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds***My Uyen Dao*^{1,2,3}, *Alexander S. Sirotkin*¹, *Hong Hanh Cong*⁴, *Van Thuan Le*^{2,3}✉, and *Hien Y Hoang*✉**¹Department of Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia²Center for Advanced Chemistry, Institute of Research & Development, Duy Tan University, Danang, Vietnam, levanthuan3@duytan.edu.vn³Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Danang, Vietnam⁴Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam⁵Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment, Ho Chi Minh city, Vietnam, e-mail: hhy@hcmunre.edu.vn

Received: October 8, 2020, Revised: December 6, 2020, Accepted: December 10, 2020

Abstract – The paper presents results of studying removal of typical industrial pollutants – methylene blue (MB) dye and Ni(II) ions from simulated contaminated aqueous solutions and real waste water samples using activated carbon beads (ACBs) obtained from natural seeds of *Litsea glutinosa* and modified by chemical activation with NaHCO₃. The adsorption performance of as-synthesized adsorbent toward methylene blue and Ni(II) ions in simulated solutions in different conditions was evaluated to find out the optimum adsorption conditions. The obtained results established that the MB adsorption reached the highest efficiency at the temperature of 35°C, contact time of 10 h, the adsorbent dosage of 6 g/L, and pH = 7; while the Ni(II) ions removal was optimized at the adsorbent dosage of 8 g/L, pH = 5, the temperature of 35°C, and contact time of 10 h. Furthermore, ACBs were also applied for treating real textile and plating wastewater samples with a removal efficiency of more than 80%. The results of the study revealed that ACBs could be used as a promising adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from industrial wastewater.

Keywords: adsorption, activated carbon beads, methylene blue, Ni(II) ions, *Litsea glutinosa*.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18012

Удаление метиленового синего и ионов никеля(II) из модельных растворов и реальных сточных вод с помощью гранул активированного угля, полученных из семян *Litsea glutinosa****М. У. Дао*^{1,2,3}, *А. С. Сироткин*¹, *Х. Х. Конг*⁴, *В. Т. Ле*^{2,3}✉, *Х. И. Хоанг*⁵✉**

¹Кафедра промышленной биотехнологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

²Центр современной химии, Научно-исследовательский институт, Дуй Тан Университет, г. Дананг, Вьетнам, levanthuan3@duytan.edu.vn

³Факультет естественных наук, Дуй Тан Университет, г. Дананг, Вьетнам

⁴Институт науки о материалах, Вьетнамская академия наук и технологий, г. Ханой, Вьетнам

⁵Хошимин университет природных ресурсов и окружающей среды, г. Хошимин, Вьетнам, e-mail: hhy@hcmunre.edu.vn

Поступила в редакцию: 08.10.2020 г., после доработки: 06.12.2020 г., принята в печать: 10.12.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты применения сорбента в виде гранулированного активированного угля, полученного из природных семян *Litsea glutinosa* путем химической активации с помощью NaHCO_3 , для очистки модельных и реальных растворов сточных вод от двух типов промышленных загрязнителей – красителя метиленового синего (МС) и ионов никеля(II). Для определения оптимальных условий адсорбции оценены адсорбционные характеристики адсорбента в исходном состоянии по отношению к МС и ионам Ni(II) в модельных водных растворах при различных условиях. Полученные результаты показали, что адсорбция МС достигает максимальной эффективности при температуре 35°C при времени контакта 10 ч, дозировке адсорбента 6 г/л и pH = 7; в то время как удаление ионов Ni(II) было оптимальным при дозировке адсорбента 8 г/л, pH = 5, температуре 35°C и времени контакта 10 ч. Кроме того, сорбент был также применен для очистки реальных образцов сточных вод, получаемых в производстве текстильных материалов и гальванических покрытий, с достижением эффективности удаления более 80%. Результаты исследования показывают, что данный сорбционный материал может быть использован в качестве перспективного адсорбента для удаления красителей и ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

Ключевые слова: адсорбция, активированные углеродные гранулы, метиленовый синий, ионы Ni(II), *Litsea glutinosa*.

INTRODUCTION

Water pollution has increasingly become a serious problem in recent years [1]. The presence of various organic dyes and heavy metal ions in effluents discharged from plating, textile, galvanic, and battery industries can have a significant detrimental impact on the environment [2]. These pollutants are not only highly toxic but also non-biodegradable substances that accumulate in the human body and can cause many serious diseases such as dermatitis, headache, nausea, anemia, diarrhea, damage of lungs, and kidney, dysfunction of cardiovascular, and central nervous systems, etc. [3]. Consequently, wastewater contaminated with dyes and heavy metal ions must be treated before its release into the environment. Among wastewater treatment approaches, adsorption is the most commonly used technology for removing both dyes and heavy metals ions, due to its high efficiency, easiness of operation, low cost, and availability of various raw resources of natural origin [4, 5]. In general, there are many known adsorbing materials, such as silica gel, alumina, activated carbon, zeolites, etc. [6–10].

Activated carbon (AC) is characterized by large specific surface area, well-developed porosity, a possibility of modification with various surface functional groups, accordingly, it has been widely used to treat wastewater [11]. Nowadays, the

ACs obtained from biomass, lignocellulosic precursors are continuously being developed to become alternative material for the expensive commercial AC. Although AC in powder form has been shown its effectiveness in wastewater treatment, it is difficult to separate and recycle powdered AC after adsorption, which results in adsorbent loss and secondary pollution. Meanwhile, use of activated carbon beads (ACBs) with useful properties, such as easiness of separation from aqueous solution, high mechanical strength, and excellent durability, makes it possible to overcome the shortcomings of the known AC powder.

Litsea glutinosa (LG) is an evergreen plant from the laurel family found in southern China, the Indian subcontinent, Australia, and Southeast Asian countries [12]. The parts of the tree such as trunks, roots, and leaves are typically used for producing paper pulp, rope manufacture, and traditional medicine. Moreover, LG seeds are inedible and have been utilized to make candles and soaps [13]. According to our previous studies [14, 15], LG seeds, which contained 17.4% cellulose, 27.6% lignin, and 25.5% hemicellulose, could be used as precursors for preparing ACBs to remove dyes.

In the present study, the LG seeds were used to prepare AC in bead form via carbonization. Batch experiments were performed to evaluate the effects of such parameters as dosage, contact time, solution pH, ionic strength, and temperature, on the efficiency of adsorption of methylene blue (MB) and nickel(II) ions onto ACBs. Optimum experimental conditions for adsorption were evaluated with a view to apply the adsorbent for industrial wastewater treatment.

EXPERIMENTAL

Synthesis of ACBs

The ACBs synthesis was performed in several steps. Firstly, LG seeds (5–8 mm in diameter) were collected as a raw material in the forests of Central Vietnam. Next, the collected seeds were washed from dust and dirt, and dried at 50°C for 3 days. Then, the seeds were impregnated with 5% NaHCO₃ solution at 50°C for 24 h, followed by carbonization in a furnace at 450°C for 1 h. Finally, the obtained ACBs were sequentially washed with 1% HCl and distilled water up to neutral pH value.

The point of zero charge (pH_{zpc}) of ACBs was determined by the salt addition method [16]. In this method, 0.02 g of ACBs were added to 10 mL of 0.01 M solution of NaCl with its initial pH adjusted to 2–9 by pouring 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl. After 48 h, the value of final pH was measured carefully and the point from plot of ΔpH (the difference between the final pH and the initial pH) against initial pH values was taken to be pH_{zpc}.

Batch adsorption modeling

The uptake efficiency of MB and Ni(II) ions from aqueous solution by ACBs was determined using a batch technique. The model MB and Ni(II) solutions were prepared by dissolving calculated amounts of pure C₁₆H₁₈ClN₃S (CAS number 122965-43-9, 98.5%, Sigma Aldrich, USA) and NiSO₄·7H₂O (98%, Sigma Aldrich, USA) in distilled water. The freshly synthesized adsorbent was added into 50-mL Erlenmeyer flask with 25 mL of adsorbate solution of pre-defined initial

concentrations. The mixture was shaken with a shaking speed of 100 rpm for 10 h. Thereby, the residual concentration of MB was directly measured by UV-Vis spectrophotometry (Cary 60, Agilent Technologies, USA) at a maximum absorption wavelength of 665 nm; while the Ni(II) ion concentration was determined by measuring its content in a solution pre-concentrated with dimethylglyoxime at a wavelength of 470 nm. The removal efficiency percentage of MB and Ni(II) adsorbed on ACBs was calculated by following equation:

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

where C_0 and C_e (mg/L) are initial and equilibrium concentrations of adsorbate solution, respectively.

Application: To evaluate the application ability of the prepared adsorbent in practice, ABCs were tested for their adsorption activity in real industrial wastewater containing MB and Ni(II) ions. The adsorption experiments were carried out under the optimized conditions. The wastewater samples were taken from local textile and plating factor in Hoa Khanh Industry Zone (Danang city, Vietnam).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of contact time

Preliminary experiments were performed in order to investigate the effect of contact time on the removal performance of MB and Ni(II) onto ACBs, and obtained results are illustrated in Fig. 1.

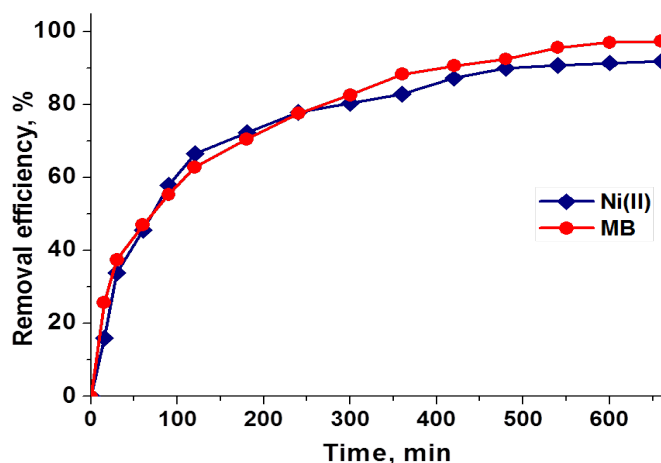


Fig. 1. Effect of contact time on adsorption of MB and Ni(II) ions by ACBs. Experimental conditions: $C_0 = 20$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ h, $\text{pH} = 6$ for MB, $\text{pH} = 4$ for Ni(II).

It is noteworthy that the adsorption of Ni(II) ions and MB took place quickly, and the uptake rate reached approximately 65% within the first 120 min of reaction time and then gradually increased with time. This phenomenon can be attributed to the abundant availability of the adsorption sites, which were progressively saturated during adsorption time [17]. After 10 h, an equilibrium uptake of MB and Ni(II) was attained, and the uptake efficiency didn't show any change as the time increased. An operating time of 10 h, therefore, was selected for the entire equilibrium test.

Effect of adsorbent dosage

The influence of different adsorbent dosages on MB and Ni(II) removal by ACBs is described in Fig. 2. It is obvious that in the adsorbent weight range from 4 g/L to 12 g/L, the uptake efficiency of ACBs increased from 85.7 to 92.2% for MB, and from 74.1 to 93.4% for Ni(II) ions. The results can be explained by the presence of activated sites on the ACBs surface with improved availability [18]. However, the MB removal efficiency increased only 1.1 times (from 85.7 to 93.5%) while the adsorbent dosage was tripled (from 4 to 12 g/L). Similarly, the removal percentage of Ni(II) rapidly increased when the ABCs dosage raised to 8 g/L, and then negligibly reduced with further increasing the adsorbent dosage (Fig. 2). This may be attributed to fully consumption of the adsorption sites, resulting in a reduction in the total adsorption surface area available to Ni(II) ions. Thus, the use of 6 g/L and 8 g/L adsorbent dosage was considered as the optimal for removing MB and Ni(II) ions, respectively.

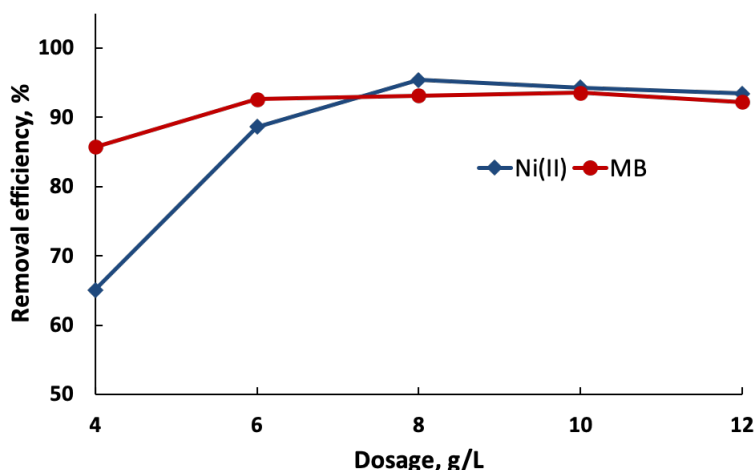


Fig. 2. Effect of adsorbent dosage on adsorption of MB and Ni(II) ions by ACBs. Experimental conditions: $C_0 = 20$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 10$ h; $\text{pH} = 6$ for MB, $\text{pH} = 4$ for Ni(II).

Effect of pH

Besides the above effects, the uptake efficiency of MB and Ni(II) by ACBs was also affected by pH solution. Fig. 3 depicts the adsorption performance of ACBs in removing of MB and Ni(II) ions at various levels of pH. The study of Ni(II) adsorption was not conducted at pH higher than 8 in order to avoid the precipitation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [19].

The result from Fig. 3 demonstrated that the adsorption efficiency of MB and Ni(II) onto ACBs maximally reached 97% at $\text{pH} = 8$ and 92% at $\text{pH} = 11$, respectively. The percentage of MB and Ni(II) removal considerably rose with increasing the pH up to 5 (for Ni(II)), and up to 7 (for MB), and then insignificantly varied with higher value of pH. Therefore, the optimum pH values for MB and Ni(II) adsorption were selected to be 5 and 7, respectively, for further experimental studies. These values are close to real wastewater.

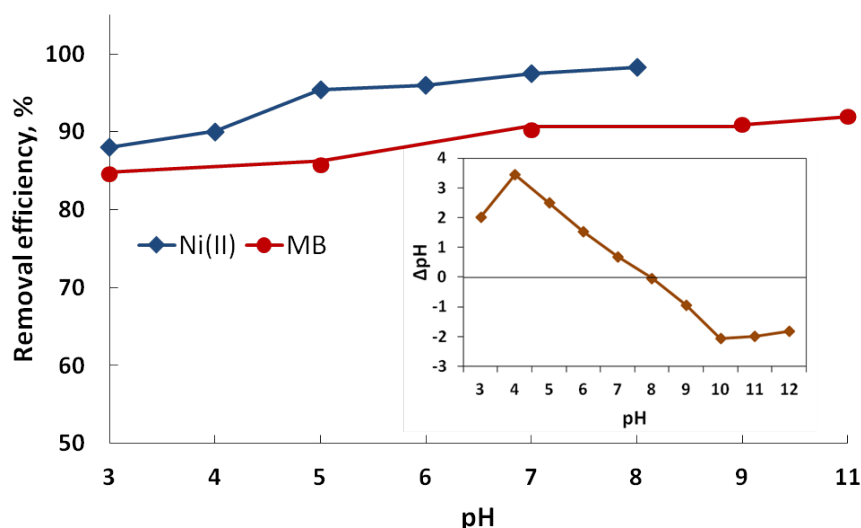


Fig. 3. Effect of pH solution on adsorption of MB and Ni(II) ions by ACBs.

Experimental conditions: $C_0 = 20$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 10$ h; dosage = 6 g/L for MB; 8 g/L for Ni(II).

The pH solution effect on adsorption efficiency of ACBs can be also explained by the point of zero charged, which was defined as 8 (see insert in Fig. 3). When the pH of solution is below 8, the studied adsorbent is positively charged. Vice-versa, when pH is above this value, the material is negatively charged, and tends to adsorb cation better [20]. Thus, increasing the solution pH results to enhance electrostatic interaction between charges on ACBs surface and MB molecules or Ni(II) ion. In addition, under acidic condition, the existence of H^+ ions can compete with dye cations adsorbing on the active sites of ACBs, leading to low adsorption uptake. A similar trend is observed in Yu-Kuang's research focused on MB removal by AC [21].

Effect ionic strength

The evaluation of ionic strength effect on MB and Ni(II) adsorption was carried out by adding an amount of NaCl with concentration varied in the range 0.05 – 1M at pH = 7 for MB and pH = 5 for Ni(II). The obtained result is presented in Fig. 4, indicating that less than 70% of MB removal efficiency was reached with increasing of NaCl concentration up to 1 M, confirming interaction of the co-existed cations in ACBs' adsorption. The reason which leads to the low uptake of MB can be due to competition between Na^+ ion and MB molecules on the ACBs surface.

As illustrated in Fig. 4, a similar trend was observed in the case of ion Ni(II) uptake. With the high concentration of NaCl ($> 0.5\text{M}$), the Ni(II) removal was dropped sharply and reached appropriately 40%. Therefore, it can be concluded that the ionic strength has a stronger negative effect on the Ni(II) adsorption compared to MB adsorption. This may be assigned to adsorption mechanism of these adsorbed substances. Since MB is a heterocyclic aromatic chemical compound, therefore, during the adsorption process, in addition to the impact of hydrogen bonding and electrostatic interactions as well as ion exchange, the MB adsorption can be also enhanced owing to π - π bonding interaction between aromatic ring structure of MB and ACBs [22]. This mechanism is completely absent during Ni(II) absorption.

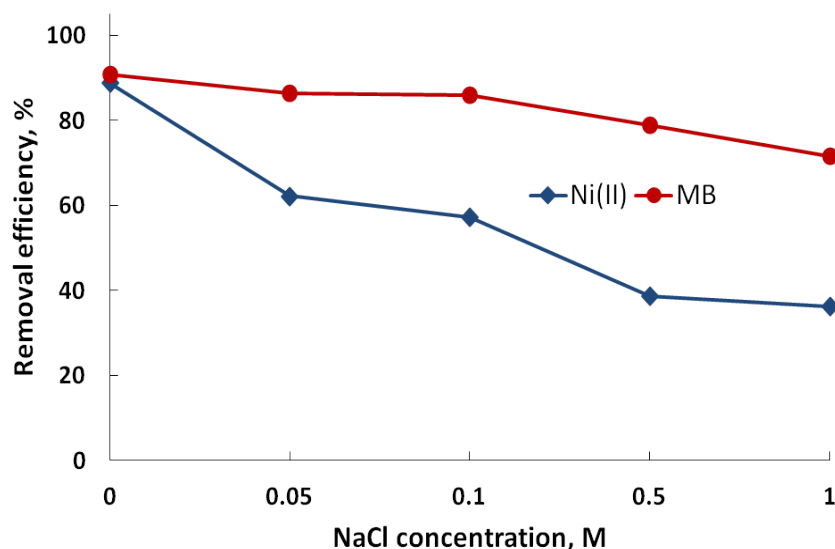


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on adsorption of MB and Ni(II) ions by ACBs. Experimental conditions: $C_0 = 20$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 10$ h; $\text{pH} = 7$ for MB, $\text{pH} = 5$ for Ni(II).

Effect of temperature

Temperature is considered to be one of the important variables directly affecting the adsorption process. Thus, the effect of temperature on MB and Ni(II) ion removal uptake was studied at concentrations of 20 mg/L of adsorbed substances in the range $25 - 45^\circ\text{C}$ (see in Fig. 5). It is obvious that the adsorption efficiency of both MB and Ni(II) ion increased with increasing temperature. This means that the adsorption process of MB and Ni(II) onto ACBs is an endothermic natural process. The high uptake of MB and Ni(II) ions at higher temperatures can be involved with increasing the movability of ion, thereby accelerating the migration of MB molecules or Ni(II) ions towards the internal pores of the ACBs carbon matrix. These obtained results are consistent with many reports [21, 23].

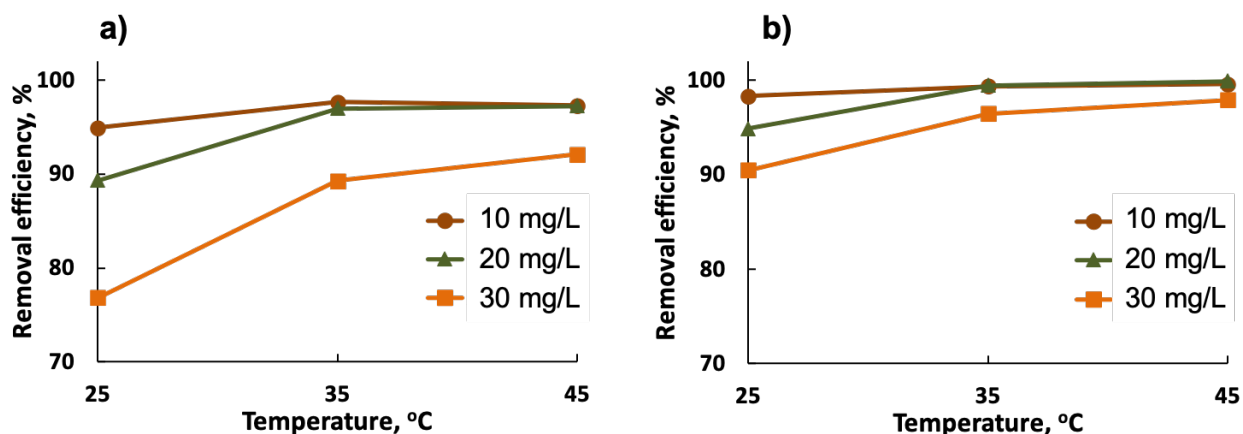


Fig. 5. Effect of temperature on adsorption of MB (a) and Ni(II) ions (b) by ACBs. Experimental conditions: $C_0 = 20$ mg/L; $t = 10$ h; $\text{pH} = 7$ for MB, $\text{pH} = 5$ for Ni(II).

Application for wastewater treatment

Herein, industrial wastewater samples taken from textile and plating factories with the initial concentration of MB and ion Ni(II) of 85.14 and 48.03 mg/L, respectively, were used to evaluate the adsorptive capacity of ACBs in practice. As

described in Fig. 6, a mixture which contained ACBs and 25 mL of the real wastewater was stirred for 10 h at the established optimum conditions (for textile wastewater sample: temperature 35°C, pH = 7, adsorbent dosage 6 g/L; for plating wastewater sample: temperature 35°C, pH = 5, adsorbent dosage 8 g/L).

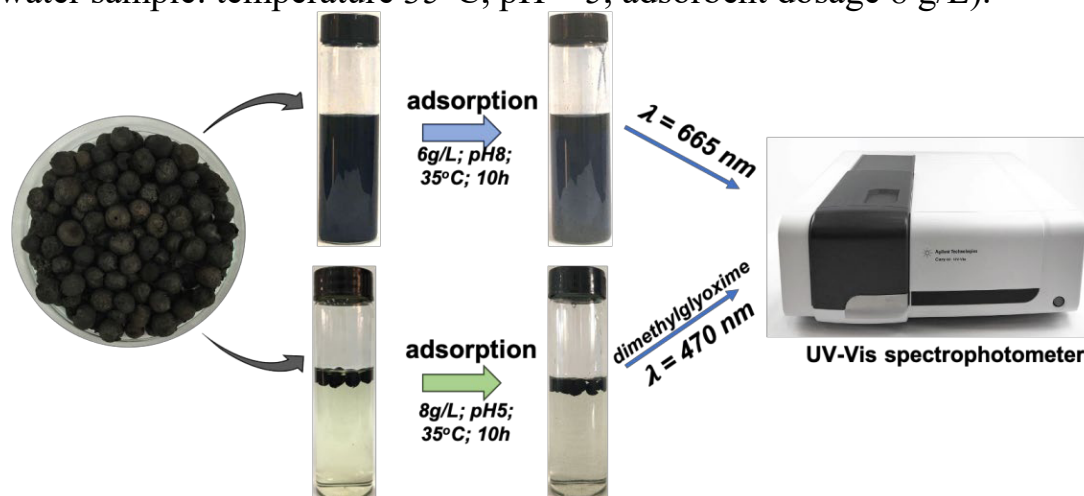


Fig. 6. Application ACBs for treatment of real industrial wastewater samples.

According to the obtained result demonstrated in Fig. 7, after 10 h of contact time, the MB and Ni(II) ion concentrations were determined as 9.43 and 10.45 mg/L, respectively, which equated to 87.72 and 80.36% removal efficiency. This can confirm the applicability of as-synthesized adsorbent for wastewater treatment.

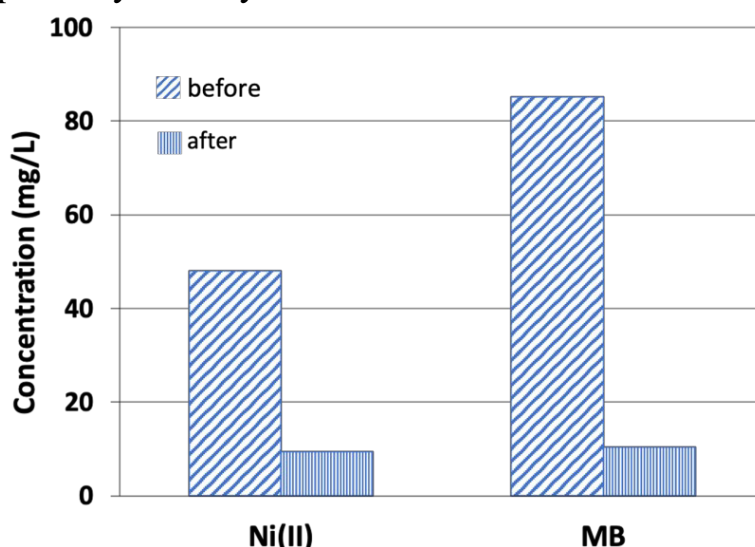


Fig. 7. Removal efficiency of MB and Ni(II) ion from textile and plating wastewater samples.

CONCLUSIONS

Activated carbon beads were successfully synthesized by carbonization and applied for removing methylene blue and Ni(II) ions from aqueous solutions. This study investigated the dependence of MB and Ni(II) removal efficiencies on adsorption factors, and pointed out the optimal conditions for the adsorption. The optimum condition for the removal of these hazardous substances was found to be contact time of 10 h, 35°C, pH = 5, 8 g/L of dosage, for Ni(II) ions, and pH = 7, and 6 g/L of dosage for MB. The high removal efficiency of MB and Ni(II) ions from

textile and plating wastewaters has been shown which indicates that the novel adsorbent can be a promising material for treating contaminated wastewater.

ACKNOWLEDGMENT

This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.05-2019.03.

References:

- Schwarzenbach, R.P., Egli, T., Hofstetter, T.B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Water pollution and global health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 109 - 136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Ranade, V.V., & Bhandari, V.M. (2014). *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. Elsevier.
- Ibanez, J.G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., & Singh, M.M. (2007). *Effects of pollutants on the biosphere: biodegradability, toxicity, and risks*. In: *Environmental Chemistry*. New York: Springer, pp. 198 - 236. https://doi.org/10.1007/978-0-387-31435-8_9
- Le, T.T.N., Le, V.T., Dao, M.U., Nguyen, Q.V., Vu, T.T., Nguyen, M.H., Tran, D.L., & Le, H.S. (2019). Preparation of magnetic graphene oxide/chitosan composite beads for effective removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Communications*, 206, 1337 - 1352 <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1558215>
- Le, V.T., Tran, T.K.N., Tran, D.L., Le, H.S., Doan, V.D., Bui, Q.D., & Nguyen, H.T. (2019). One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40, 1761 - 1776. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1541414>
- Halimoon, N., & Yin, R.G.S. (2010). Removal of heavy metals from textile wastewater using zeolite. *Environment Asia*, 3(special issue), 124 - 130. <http://dx.doi.org/10.14456/ea.2010.51>
- Ogunfowokan, A.O., Durosinmi, L.M., Oyekunle, J.A.O., Ogunkunle, O.A., & Igbafe, I.T. (2007). Removal of heavy metals from industrial wastewaters using local alum and other conventional coagulants - A comparative study. *J. Appl. Sci.*, 7(10), 1416 - 1421. DOI: [10.3923/jas.2007.1416.1421](https://doi.org/10.3923/jas.2007.1416.1421)
- Wawrzekiewicz, M., Wiśniewska, M., Wołowicz, A., Gun'ko, V.M., & Zarko, V.I. (2017). Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters. *Microporous and Mesoporous Materials*, 250, 128 - 147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.016>
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113 -120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>
- Le, V.T., Pham, T.M., Doan, V.D., Lebedeva, O.E., & Nguyen, H.T. (2019). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of Fe₃O₄/PVA/spent coffee grounds. *Separation Science and Technology*, 54, 3070 - 3081. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1565770>
- Perrich, J.R. (2018). *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*. CRC Press, Inc.
- Huang, P., Li, J., Li, X., & van der Werff, H. (2008). LITSEA Lamarck. *Encycl.* 3: 574. 1792, nom. cons. Flora of China, 7, 118 - 141.
- Ramana, K.V., & Raju, A.J.S. (2017). Traditional and commercial uses of *Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Robinson (Lauraceae). *J. Med. Plants Stud.*, 5(3), 89 - 91.
- Dao, M.U., & Le, V.T. (2019). *Influence of activation reagents on removal of methylene blue onto activated carbon derived from Litsea glutinosa seeds*. In: *Seventh Int. Environ. Congr. Elpit-2019, Samara, Russian*, 2019, pp. 25 - 31 (in Russ.).

15. Dao, M.U., Le, H.S., Hoang, H.Y., Tran, V.A., Doan, V.D., Le, T.T.N., Sirotkin, A., & Le, V.T. (2020). Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue: Facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Envir. Res.*, 110481. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110481>
16. Tan, W.F., Lu, S.J., Liu, F., Feng, X.H., He, J.Z., & Koopal, L.K. (2008). Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. *Soil Sci.*, 173, 277 - 286. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31816d1f12>
17. El-Chaghaby, G.A., Ramis, E.S., & Ahmad, A.F. (2018). Rice straw and rice straw ash for the removal of brilliant green dye from wastewater. *Asian J. Appl. Chem. Res.*, 1, 1 - 9. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2018/v1i29633>
18. Le, V.T., Dao, M.U., Le, H.S., Tran, D.L., Doan, V.D., & Nguyen, H.T. (2020). Adsorption of Ni(II) ions by magnetic activated carbon/chitosan beads prepared from spent coffee grounds, shrimp shells and green tea extract. *Environmental Technology*, 41(21), 2817 - 2832. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1584250>
19. Escudero, G., Espinoza, E., & Rao, F. (2017). Chemical precipitation of nickel species from waste water. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, 15, 1 - 7. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2017/37905>
20. Parks, G.A., & De Bruyn, P.L. (1962). The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66, 967 - 973. <https://doi.org/10.1021/j100812a002>
21. Kuang, Y., Zhang, X., & Zhou, S. (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water (Switzerland)*, 12, 1 - 19. <https://doi.org/10.3390/w12020587>
22. Taleb, F., Ammar, M., ben Mosbah, M., ben Salem, R., & Moussaoui, Y. (2020). Chemical modification of lignin derived from spent coffee grounds for methylene blue adsorption. *Sci. Rep.*, 10, 1 - 13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68047-6>
23. Zafar, S., Khan, M.I., Khraisheh, M., Lashari, M.H., Shahida, S., Azhar, M.F., Prapamonthon, P., Mirza, M.L., & Khalid, N. (2019). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of nickel ions onto husk of *Oryza sativa*. *Desalin. Water Treat.*, 167, 277 - 290. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24646>



Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 626.32, 627.18, 628.349, 544.732. 678.664.631.879

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18013

Hydrophobization of oil sorbent based on chitin and polyurethane foam

Tran Y Doan Trang✉, and *Liubov A. Zenitova*

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: tydtrang@gmail.com

Received: October 10, 2020, Revised: November 29, 2020, Accepted: December 5, 2020

Abstract – The rapidly-growing increase in the events of oil spills in the water environment motivates researchers to the fast development of oil sorbents. The oil pollution removal process requires a highly hydrophobic sorption material with suitable oil capacity. This study presents the results of preparing oil sorption material (PPU10C-SA) with improved hydrophobicity which is based on polyurethane foam and chitin sorbent (PPU10C) by impregnating it with the stearic acid (SA) solution. The influence of the impregnation time and concentration of SA on its content in the resulted sorbent and on its sorption capacity in relation to oil and water is studied. It is shown that the optimal conditions for obtaining the improved hydrophobized material are as follows: the concentration of SA – 0.01 g/ml and the impregnation time – 60 min. In this case, the oil capacity of the material reaches 12.54 g/g along with the water capacity of 1.44 g/g. Thus, the hydrophobicity of the modified sorbent has been increased 4 times in comparison with that of the unmodified material. The obtained results indicate that the SA-modified PPU10C-SA oil sorbent can be a promising sorbent for efficient water purification from spills of oil and oil products.

Keywords: polyurethane foam, chitin, stearic acid, hydrophobicity, oil sorption, oil pollution.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 626.32, 627.18, 628.349, 544.732. 678.664.631.879

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18013

Гидрофобизация сорбента для нефти на основе хитина и пенополиуретана

Ч. И. Д. Чанг✉, *Л. А. Зенитова*

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань,
Россия, e-mail: tydtrang@gmail.com

Поступила в редакцию: 10.10.2020 г., после доработки: 29.11.2020 г., принята в печать: 05.12.2020 г.

Аннотация – Быстрый рост случаев разливов нефти и нефтепродуктов, ведущих к загрязнению водных объектов, мотивирует быструю разработку сорбционных материалов для очистки воды от нефтяных загрязнений. Для эффективного удаления нефтяных загрязнений необходим высоко гидрофобный материал с хорошей нефтеемкостью. В данном исследовании предпринята попытка увеличить гидрофобность сорбционного материала на

основе пенополиуретана и хитина (PPU10C) путем его пропитки раствором стеариновой кислоты (СК) с получением гидрофобизированного сорбента (PPU10C-SA). Исследовано влияние времени обработки и концентрации СК на ее содержание в конечном сорбционном материале и на его сорбционную способность по отношению к нефти и воде. Показано, что оптимальные условия для получения гидрофобного материала следующие: концентрация СК – 0,01 г/мл и время обработки 60 мин. При этом нефтеемкость материала достигает 12,54 г/г, а водоемкость составляет 1,44 г/г. Таким образом, гидрофобность модифицированного сорбционного материала увеличена в 4 раза по сравнению с немодифицированным материалом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сорбционный материал, модифицированный стеариновой кислотой, является перспективным сорбентом для эффективной очистки водных сред от их загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

Ключевые слова: пенополиуретан, хитин, кислота стеариновая, гидрофобность, сорбция нефти, нефтяное загрязнение.

INTRODUCTION

In recent years, the water pollution caused by oil and its derivatives is increasing rapidly and has become a global challenge [1]. Meanwhile, the impact of oil pollution in the aqueous environment is extremely detrimental, since it leads to biological death of living organisms, changes in entire ecological structure, negatively affects the waterway traffic, tourism, etc. [2–5]. And what is the most serious thing, oil pollution is considered as one of the main causes of cancer, allergies, respiratory and digestive diseases in humans [6]. Therefore, the purification of water environment from oil and oil products is urgently needed [7].

Currently, various methods have been developed to remove oil pollution from water environment. In particular, the use of various types of sorbents is considered to be one of the most potent methods due to its simplicity and effectiveness [8, 9]. Recently, the combined sorbent PPU10C based on the natural polymer – chitin and polyurethane foam (PPU) has been designed as one of the sorption materials providing an effective treatment of water environments from oil pollution. It has been shown that this material has many advantages, such as high oil sorption capacity and high degree of the adsorbed oil recovery, buoyancy, reusability, applicability to various water environments, cost-effectiveness, and environmental friendliness [9–12]. However, this material has a shortcoming such as insufficient hydrophobicity. When tested in conditions of oil spills in the form of a thin layer on water, the PPU10C absorbs not only oil but also water in relatively noticeable extent. This material has a high-water sorption in a saturated state, quickly loses its buoyancy, gravitates to the bottom, and also contributes to the unwanted desorption of the adsorbed oil back into the aqueous environment. In this regard, it is necessary to increase the hydrophobicity of this sorbent.

Currently, the hydrophobicity of the PPU-based sorbent materials has been improved using a variety of known methods such as sol-gel method [13], grafting the hydrophobic molecules [14, 15], or immobilization of micro- and nanoparticles on the surface of the material [16–20]. In particular, the grafting of hydrophobic molecules on the surface of the material by impregnation method is considered to be a simpler and more economical approach than other methods [21].

Stearic acid (SA) is one of the most popular hydrophobic materials which is widely used in polymer technology. Because of the long hydrocarbon chain in its molecule, stearic acid is known as the high hydrophobic fatty acid [22]. In many studies, stearic acid has been used to improve the hydrophobicity of materials by attaching nanoparticles to the surface of the material [18–20]. However, the cost of obtaining nanoparticles is quite expensive. Moreover, the process of attaching nanoparticles to the material surface is not simple. Recently, a surface coating by stearic acid without nanoparticles has been studied for such materials as cotton [23], cellulose fibers [24], and stainless steel [25]. The results show that the hydrophobicity of the modified materials is significantly improved in comparison to the original materials. In addition, coating the surface of the material with stearic acid by impregnation is the simplest and cost-effective method [21].

The aim of this work is to increase the hydrophobicity of the oil sorbent PPU10C (based on chitin and PPU) by the sorbent coating with SA using an impregnation procedure. The influence of the concentration of the used SA and the impregnation time on the oil capacity and water capacity of the sorbent is to be investigated and the optimal parameters of the hydrophobization process with the impregnation mixture are planned to be studied.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The procedure for preparation of the PPU10C sorbent and characterization of its properties are described in our previous study [10].

Stearic acid (CAS number 54-11-4, purity grade > 98%, Alfa-Service, LLC, Kazan, Russia) – white solid, density – 0.9408 g/cm³ (20°C), molecular mass – 284.484 g/mol.

Isopropanol (purity ≥ 99.7%, Khimprom, Russia) – transparent, molecular mass – 60.09 g/mol, melting point – 82.4°C, density – 0.7851 g/cm³, dynamic viscosity – 0.00243 Pa·s.

Oil (Nurlat region, Tatarstan, Russia) density – 0.931 g/cm³, dynamic viscosity – 7.8 mPa·s.

Synthesis of hydrophobized sorbent PPU10C-SA

Preparation of the starting sorbent PPU10C. PPU10C containing the natural filler – chitin in an amount of 10% mass. was obtained according to the technological scheme described in [10, 11]. The obtained PPU10C is used in the form of cubes with the mean size of 1 cm x 1 cm x 1 cm.

Preparation of hydrophobizing liquid. Hydrophobizing liquid with the concentration of 0.005; 0.01; 0.025; 0.05 and 0.1 g/ml is prepared by dissolving stearic acid in isopropanol at the temperature 50–55°C.

Preparation of the hydrophobized sorbent PPU10C-SA. The freshly prepared material PPU10C is immersed in the hydrophobizing liquid so that the liquid covers the entire volume of cubes. The impregnation time was 5, 15, 30, 60, 90, and 120 min. Then, the sorbents are removed from the hydrophobizing liquid and the sorbent is dried

at the ambient temperature within 24 h. The dried material is used for the determination of its sorption capacity.

Sorption capacity determination procedure

The determination of the oil and water sorption capacity of the obtained materials is carried out by using the mass method [11]. Approximately 0.1–0.2 g of the adsorbent is added into the beaker containing 30 ml of oil or 30 ml of water. After the sorption process, materials are removed and weighted.

The amount of the adsorbed oil or absorbed water is determined by the mass method according to the difference of the mass sorbent before and after sorption. The sorption capacity is calculated as the ratio between the mass of the adsorbed oil or water and the mass of the initial sorbent.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Preparation of hydrophobized PPU10C-SA

The mechanism of improving the hydrophobicity PPU10C is apparently based on the adhesion of SA molecules on capillary walls of the sorption material. The use of the movable hydrophobizing liquid containing SA allows acid molecules to easily enter into the capillary pores of the material. During the drying process, the isopropanol solvent evaporates, and the SA molecules are fixed on the surface of the material, creating the hydrophobic coating of stearic acid on the surface of the material (Fig. 1).

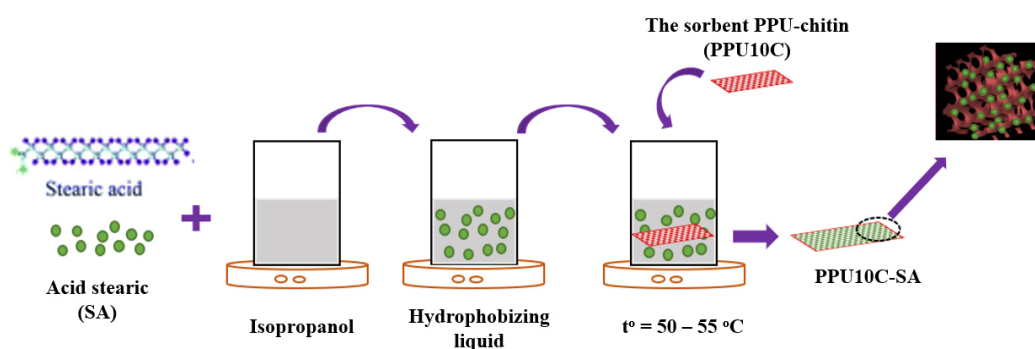


Fig. 1. Synthetic scheme for preparation of hydrophobized sorbent PPU10C-SA.

Effect of SA concentration on hydrophobicity of PPU10C-SA sorbent

The data in Table 1 show that increasing concentration of SA in the hydrophobizing liquid leads to an increase in the SA content in the obtained material.

Table 1. Effect of SA concentration on sorption capacity of obtained sorbent

Concentration of SA, g/ml	Content of SA, %	Oil capacity, g/g	Water capacity, g/g
0	0	13.13 ^(*)	5.66 ^(*)
0.005	5.06	12.85	2.92
0.010	6.67	12.54	1.44
0.025	22.11	11.31	1.12
0.050	34.13	9.22	0.81
0.100	35.03	7.83	0.63

^(*) – results of the previous study [10]

For oil sorbents, the oil sorption capacity is one of the most important parameters. The results indicate that when increasing the concentration of SA from 0.005 g/ml to 0.01 g/ml, the oil adsorption capacity of the obtained materials practically does not change. The increase in the concentration of SA to 0.1 g/ml decreases the oil capacity of the material, since the SA molecules fill the pores and reduce their total volume [21]. Therefore, the entering of oil molecules in the capillary pores of the modified material is becoming limited. Eventually, it leads to a reduction in the oil sorption capacity. So, the oil sorption capacity of the obtained sorption material is inversely proportional to the SA content in it (Fig. 2).

To evaluate the hydrophobicity of the modified material, its water sorption capacity has been studied. The data in Fig. 2 and Table 1 show that the use of low concentrations of SA leads to incomplete filling of the surface with molecules SA to create the hydrophobic coating. Consequently, the lower the SA concentration, the higher the water capacity of the material.

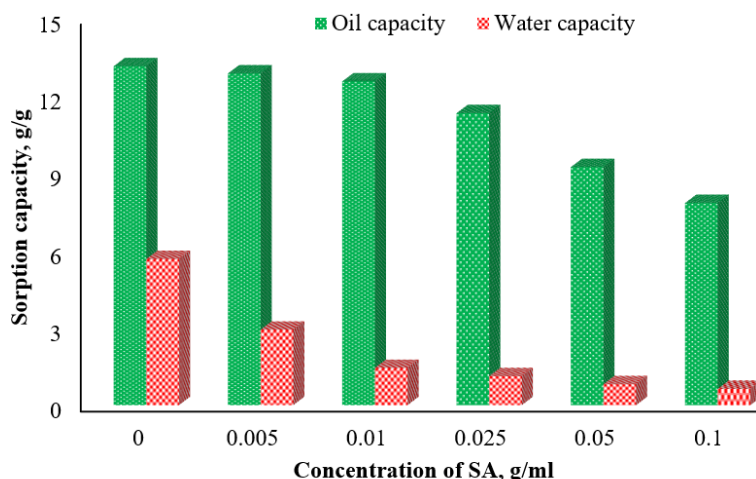


Fig. 2. Effect of SA concentration on oil and water sorption capacity of PPU10C-SA.

The evaluation of the parameters of water capacity and oil capacity shows that despite the fact that the material when impregnated with SA at 0.005 g/ml has the high oil capacity, at the same time its water absorption is also quite significant. Meanwhile, the material when impregnated with SA at 0.01 g/ml has the oil capacity close to the modified material in the concentration of SA 0.005 g/ml. At the same time, its water uptake is significantly reduced. So, the optimal concentration of SA in the hydrophobizing liquid 0.01 g/ml.

Effect of impregnation time on hydrophobicity of PPU10C-SA sorbent

It is obvious that the longer the impregnation time of the material in the hydrophobizing liquid, the higher will be the content of SA that covers the sorbent surface (See Table 2). However, the significant increase in SA content the surface of the sorbent occurs within the first 60 min of the immersion process. After 60 min of contact with the hydrophobizing liquid, no significant difference is observed in the SA content on the material surface.

The increase in the impregnation time results in an increase in the content of SA on the material surface. The sorption capacity of the impregnated material with respect to both oil and water decreases (Fig. 3). It has been found that with an impregnation time of 60 min, the obtained material has oil sorption values comparable to those corresponding to the shorter impregnation time, but significantly higher than that with a longer impregnation time. At the same time, the water capacity of the material with the impregnation time of 60 min is significantly reduced and is practically comparable to higher values of the impregnation time.

Table 2. Effect of PPU10C impregnation time on sorption capacity of obtained sorbents

Impregnation time, min	Content of SA, %	Oil capacity, g/g	Water capacity, g/g
0	0	13.13 ^(*)	5.66 ^(*)
5	1.79	13.10	5.06
15	2.19	12.79	3.22
30	5.93	12.61	2.17
60	6.67	12.54	1.44
90	6.76	10.84	1.30
120	6.83	10.29	1.19

(*) – results of the previous study [10]

Thus, the optimal immersion time for obtaining the hydrophobized sorbent is 60 min.

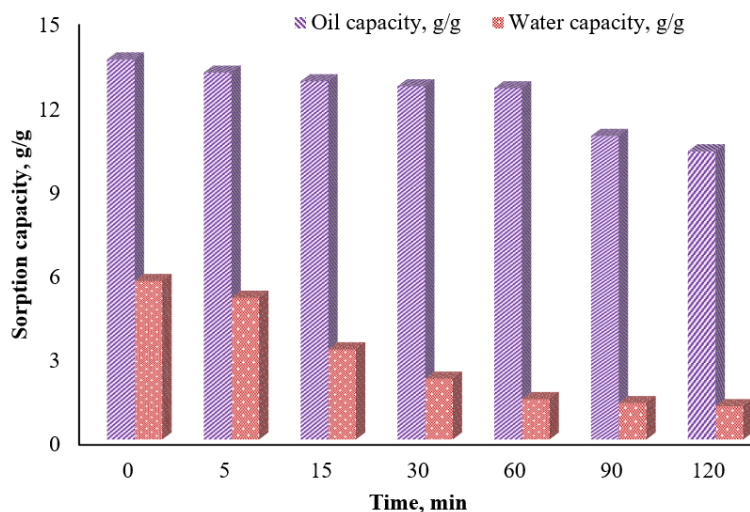


Fig. 3. Effect of impregnation time on oil and water sorption capacity of PPU10C-SA.

At the same time, the oil sorption capacity of the obtained material reaches 12.54 g/g, and the water capacity – 1.44 g/g. Thus, the hydrophobicity of the modified sorbent has been improved 4 times compared to that of the non-modified PPU10C material.

CONSLUSIONS

The hydrophobization of the oil sorbent based on chitin and polyurethane foam (PPU10C) by modifying it with stearic acid has been studied. The method for

obtaining hydrophobized oil sorbent (PPU10C-SA) has been developed. The effect of the concentration of stearic acid in the composition of the hydrophobizing liquid along with the effect of the impregnation time on the SA content in the obtained materials and their oil uptake and water uptake are evaluated. The optimal conditions for obtaining the hydrophobized material are the following: concentration of stearic acid – 0.01 g/ml and the impregnation time – 60 min. The oil sorption capacity of the obtained optimized sorbent reaches 12.54 g/g with the simultaneous 4-fold decrease in its water sorption capacity (1.44 g/g) compared to that of the original material PPU10C. Thus, the stearic acid modified sorbent can be considered as a promising hydrophobic material for use in water purification from spills of oil and oil products.

References:

1. Wang, J., Zheng, Y., & Wang, A. (2012). Effect of kapok fiber treated with various solvents on diesel fuel absorbency. *Industrial Crops and Products*, 40, 178 - 184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.002>
2. Chen, J., Zhang, W., Wan, Z., Li, S., Huang, T., & Fei, Y. (2019). Oil spills from global tankers: Status review and future governance. *Journal of Cleaner Production*, 227, 20 - 32. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.020>
3. Jha, M.N., Levy, J., & Gao, J. (2008). Advances in remote sensing for oil spill disaster management: state-of-the-art sensors technology for oil spill surveillance. *Sensors*, 8(1), 236 - 255. <https://doi.org/10.3390/s8010236>
4. An, H., Zhong, W., Chen, Y., Li, H., & Gao, X. (2014). Features and evolution of international crude oil trade relationships: a trading-based network analysis. *Energy*, 74, 254 - 259. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.095>
5. Hua, L., Lifan, L., & Fenglin, Y. (2013). Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 528 - 533. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.071>
6. Ehrenhauser, F.S., Avij, P., Shu, X., Dugas, V., Woodson, I., Liyana-Arachchi, T., Zhang, Z., Hung, F.R., & Valsaraj, K.T. (2014). Bubble bursting as an aerosol generation mechanism during an oil spill in the deep-sea environment: laboratory experimental demonstration of the transport pathway. *Environment Science process impacts*, 16(1), 65 - 73. <https://doi.org/10.1039/C3EM00390F>
7. Gao, P., Zhang, Y., & Zhao, L. (2016). Synthetic zeolites derived from fly ash as effective mineral sorbents for diesel fuel spill remediation. *Clays and Clay minerals*, 64(5), 552 - 559. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064035>
8. Bandura, L., Woszek, A., Kołodyńska, D., & Franus, W. (2017). Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review. *Minerals*, 7(3), 37 - 62. <https://doi.org/10.3390/min7030037>
9. Tran, Y.D.T., & Zenitova, L.A. (2020). Effective treatment of oil spills by sorbent formed from chitin and polyurethane foam. *Current Applied Science and Technology*, 20(2), 321 - 333. DOI: 10.14456/cast.2020.19
10. Tran, Y.D.T., & Zenitova, L.A. (2019). Study on the sorption capacity of the adsorbent based on polyurethane and chitin to remove oil spills. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Efficient waste treatment-2018*, 337 012008. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/337/1/012008>
11. Trang, T.Y.D., & Zenitova, L.A. (2019). Study of the sorption capacity of the sorbent for liquidation of oil spills based on polyurethane foam and chitin. *Vestnik PNIPU. Khim. Tekhnol. Biotekhnol. = Russian J. PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2, 33 - 47 (in Russ.).

12. Trang, T.Y.D., & Zenitova, L.A. (2020). Reusability of the sorbent based on polyurethane foam and chitin. *Collection of the IV All-Russian scientific-practical conference with international participation "Chemistry. Ecology. Urbanism"*, Perm, pp. 204 - 208 (in Russ.).
13. Keshawy, M., Farag, R.K., & Gaffer, A. (2019). Egyptian crude oil sorbent based on coated polyurethane foam waste. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(1), 67 - 73.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.11.001>
14. Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2012). Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 64(8), 1648 - 1653.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.039>
15. Caixuan, X., & Wenxiong, L. (2000). Hydrophobic properties of silicone compounds and its research progress in aqueous architectural coatings. *Journal of Shanghai University*, 6(5), 420 - 424.
16. Wu, D., Fang, L., Qin, Y., Wu, W., Mao, C., & Zhu, H. (2014). Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1-2), 263 - 267. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.005>
17. Keshavarz, A., Zilouei, H., Abdolmaleki, A., Asadinezhad, A., & Nikkhah, A.A. (2015). Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2), 699 - 710.
<https://doi.org/10.1007/s13762-015-0908-9>
18. Wei, Q., Oribayo, O., Feng, X., Rempel, G.L., & Pan, Q. (2018). Synthesis of polyurethane foams loaded with TiO₂ nanoparticles and their modification for enhanced performance in oil spill cleanup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(27), 8918 - 8926.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01037>
19. Cheng, Q., Liu, C., & Liu, S. (2018). Fabrication of a robust superhydrophobic polyurethane sponge for oil-water separation. *Surface Engineering*, 35, 403 - 410.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1429204>
20. Tran, V.H.T., & Lee, B.K. (2017). Novel fabrication of a robust superhydrophobic PU-ZnO-Fe₃O₄-SA sponge and its application in oil-water separations. *Scientific Reports*, 7(1), 17520.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17761-9>
21. Pantoja, M., Alvarado, T., Cakmak, M., & Kevin, A. (2018). Stearic acid infused polyurethane shape memory foams. *Polymer*, 153, 131 - 138. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.002>
22. Liu, J., Chang, M.J., Tenggeer, M., & Du, H.L. (2014). Fabrication of highly hydrophobic polyurethane foam for the oil-absorption application. *Materials Science Forum*, 809 - 810, 169 - 174. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.809-810.169](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.809-810.169)
23. Hoai, N.T., Sang, N.N., & Hoang, T.D. (2016). Oil spill cleanup using stearic-acid-modified natural cotton. *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(7), 2498 - 2504.
24. Sobhana, S.S.L., Zhang, X., Kesavan, L., Lias, P., & Fardim, P. (2017). Layered double hydroxide interfaced stearic acid – cellulose fibres: a new class of super-hydrophobic hybrid materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522(5), 416 - 424. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.025>
25. Zhu, J., Liu, B., Li, L., Zeng, Z., Zhao, W., Wang, G., & Guan, X. (2016). Simple and green fabrication of a superhydrophobic surface by one-step immersion for continuous oil/water separation. *J. Phys. Chem. A*, 120(28), 5617 - 5623. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06146>



Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 620.197.2: 621.794.61

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014

Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана

А. А. Абрашов✉, Н. С. Григорян, Н. Д. Кондратьева, Е. А. Желудкова, В. С. Мирошников, Д. В. Мазурова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Поступила в редакцию: 01.12.2020 г., после доработки: 16.12.2020 г., принята в печать: 18.12.2020 г.

Аннотация – Настоящая работа посвящена разработке технологии осаждения лантансодержащих покрытий в качестве альтернативы традиционным процессам хромирования, которые в настоящее время не рекомендуются к применению в связи с токсичностью ионов Cr(VI). Разработана процедура получения лантансодержащих покрытий на оцинкованной стали из водных растворов на основе нитрата лантана и пероксида водорода, и изучены их свойства. Установлено, что толщина полученных лантансодержащих покрытий составляет около 135 нм. Обсуждается механизм образования покрытий. Определены оптимальные условия получения покрытий. В результате проведенных исследований показано, что разработанные лантансодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованной стали по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями и в то же время превосходят их с точки зрения экологической безопасности.

Ключевые слова: защита от коррозии, обработка поверхности, конверсионные покрытия, бесхроматная пассивация цинка, лантансодержащие покрытия.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 620.197.2: 621.794.61

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014

Chromate-free passivation of galvanized steel in solution based on lanthanum nitrate

Alexey A. Abrashov✉, Nelya S. Grigoryan, Natalia D. Kondrat'eva, Ekaterina A. Zheludkova, Vladimir S. Miroshnikov, and Diana V. Mazurova

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Received: December 1, 2020, Revised: December 16, 2020, Accepted: December 18, 2020

Abstract – The present work is focused on the development of both effective and safe technology for deposition of lanthanum-containing coatings as an alternative in comparison to the traditional chromating processes, which are currently not recommended for use due to the well-known toxicity

of Cr(VI) ions. A procedure has been developed for obtaining lanthanum-containing coatings on galvanized steel from aqueous solutions based on lanthanum nitrate and hydrogen peroxide, and the properties of the obtained coatings have been studied. The thickness of the resulting lanthanum-containing coatings is found to be ~ 135 nm. The mechanism of coating formation is discussed. The optimal conditions for obtaining coatings are determined. The results of the study indicate that the developed lanthanum-containing passivating coatings on galvanized steel are comparable to chromate coatings in terms of corrosion resistance and protective ability and, at the same time, leave them behind in terms of environmental safety.

Keywords: corrosion protection, surface treatment, conversion coatings, chromate-free zinc passivation, lanthanum-containing coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее популярным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий, широко применяемых в производстве различных металлических конструкций, является их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность применяемых растворов. В случае несанкционированного попадания растворов хроматирования в окружающую среду (например, вследствие аварий, утечек, терактов) присутствующие в них хромат-ионы наносят ей непоправимый экологический ущерб [1, 2].

Гидроксохроматы хрома и цинка, присутствующие в хроматных пленках, весьма токсичны и являются канцерогенами. По данным [3], в одном автомобиле общая поверхность хроматированных деталей составляет до 10 кв. метров и содержит до 4 г шестивалентного хрома. При мировом производстве около 60 млн автомобилей в год, количество водорастворимых соединений шестивалентного хрома, разносимых автомобилями по Земле ежегодно, исчисляется сотнями тонн. Каждый год в странах ЕЭС отработанные транспортные средства образуют от 8 до 9 млн т отходов.

Автомобилестроение стало отраслью, в которой проблема исключения шестивалентного хрома при финишной обработке цинковых покрытий решается законодательно. Проблема замены процессов хроматирования на более безопасные процессы стала особенно актуальной после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС «О конечном сроке эксплуатации транспортного средства» («End of Life Vehicle»), ограничивающей присутствие Cr(VI) в покрытиях [4], а также дополнений к указанной директиве, полностью запрещающих с июля 2007 г. использование Cr(VI) в конверсионных покрытиях на оцинкованных поверхностях при изготовлении автомобилей [5]. Директивы RoHS [6] и WEEE [7] запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования. Использование Cr(VI) ограничивают также регламенты REACH [8] и ТР ЕАЭС 037/2016 [9]. В связи с изложенным, остро стоит вопрос разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам традиционным процессам хроматирования.

В ряде случаев процессы хроматирования предлагается заменять на процессы пассивирования в молибдатных [10–12], титан-, цирконий- или

кремнийсодержащих растворах [13–17], или растворах кристаллического фосфатирования с последующей пропиткой покрытий ингибирующими композициями [18].

По мнению ряда авторов, одним из наиболее перспективных процессов бесхроматной пассивации цинка является процесс нанесения конверсионных покрытий на основе редкоземельных металлов [19–24].

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения на оцинкованные поверхности защитных конверсионных лантансодержащих покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовали оцинкованные гальваническим способом пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении. Цинкование стальных образцов проводилось в слабоокислом электролите состава: ZnCl_2 60–120 г/л; NH_4Cl 200–220 г/л; H_3BO_3 20 г/л; ЦКН-3 30 мл/л ($i_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$; t 20°C; pH 4,5–6,0).

Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок «ч», «ч. д. а.» и дистиллированная вода.

Защитную способность покрытий определяли методом нанесения капли 5%-ного раствора уксуснокислого свинца [25]. Согласно данному методу, защитная способность покрытия оценивалась в секундах, как время до изменения цвета контрольного участка от стандартной окраски покрытия до сплошного черного пятна под каплей раствора на цинковой основе.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы прогревались в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160°C, 200°C, 250°C и 300°C.

Состав поверхностных слоев изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Образцы с покрытием фиксировались в держателе и помещались в камеру предварительного вакуумирования установки OMICRON ESCA+ XPS (Германия). Затем образцы переносили в камеру анализатора, где давление поддерживалось на уровне не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мбар. Использовалось излучение $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ; мощность-252 Вт). Энергия прохождения анализатора составляла 20 эВ. Чтобы учесть заряд образцов, положение пиков XPS было стандартизировано относительно пика C1s углеводородных примесей из атмосферы; энергия связи E_b пика принималась равной 285,0 эВ. Спектры были разложены после вычитания фона, определенного по методу Ширли [26]. Положение пика определялось с точностью $\pm 0,1$ эВ. Соотношения компонентов рассчитывались с использованием интегральных интенсивностей под пиками с учетом поперечных сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [27]. Используя интегральную интенсивность пиков и программное обеспечение MultiQuant [28], рассчитывали толщину слоев, образовавшихся на поверхности, с учетом среднего свободного пробега электронов λ , определяемого по формуле Кампсона и СЭА [29]. При анализе полученных спектров считали, что анализирующий луч пробивает материал на глубину

5 нм, т.е. полученные РФЭ-спектры соответствуют слою материала толщиной 5 нм [30].

Коррозионные испытания покрытий проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117 и ГОСТ 9.401-91 [31, 32].

Стойкость конверсионных покрытий к истиранию исследовалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135 (Elcometer Instruments Ltd., Великобритания) [17, 23]. Плоские образцы с покрытиями крепились к рычагам установки и прижимались к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3,5 Н/см². Истирание образцов осуществлялось при вращении фетрового диска со скоростью вращения 60 об/мин. Стойкость образцов к истиранию оценивалась по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Один цикл составлял один полный круг фетрового диска.

Толщина покрытий определялась эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра Sentech SENresearch (SENTECH Instruments GmbH, Германия) на твердотельном лазере LSM-S-111 с зеленым светофильтром [33, 34].

Определение содержания лантана в растворе проводили методом калибровочных кривых на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu Corporation, Япония), используя пластиковые кюветы для жидкостей с майларовой пленкой.

Определение содержания пероксида водорода проводили титрованием перманганатометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом литературных данных в качестве базового раствора был выбран раствор, содержащий ионы лантана, которые вводились в раствор в виде его азотнокислой соли $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, и пероксид водорода (H_2O_2).

В таблицах 1, 2 приведено сравнение лантан- и хром(VI)-содержащих растворов по экологической опасности. Анализ приведенных данных показывает, что по всем показателям лантансодержащие соединения менее опасны чем соединения хрома(VI), а тот факт, что в 2018 г. в Российской Федерации вступил запрет на применения Cr^{6+} в изделиях электротехники и радиоэлектроники делает замену токсичных растворов хроматирования на лантансодержащие еще более актуальной [9].

Таблица 1. Экологические показатели La-содержащих и Cr(VI)-содержащих растворов

Table 1. Environmental indicators of La-containing and Cr(VI) -containing solutions

Показатель	La ³⁺	Cr ⁶⁺
ПДК _{возд. раб.з} , мг/м ³ (ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.1313-03)	6	0,01
Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.1313-03)	3	1
ПДК _{рыб. хоз} , мг/л (рыбохозяйственный норматив)	0,05	0,02
ПДК _{вод. пит} , мг/л (ГН 2.1.5.1315-03)	0,05	0,05
Канцерогенность (СанПиН 1.2.2353-08)	–	+

Таблица 2. Предельно допустимые концентрации La^{3+} и Cr^{6+} в питьевой воде, мг/л**Table 2.** Maximum Allowable Concentrations of La^{3+} and Cr^{6+} in drinking water, mg/l

Показатель	La^{3+}	Cr^{6+}
Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ)	не нормируется	0,05
Агентство по охране окружающей среды США (U.S.EPA)	не нормируется	не нормируется
Европейский Союз	не нормируется	0,05

Установлено, что в интервале концентраций 9–15 г-ион/л La^{3+} и 10–20 мл/л пероксида водорода в таком растворе, на поверхности оцинкованных образцов при температуре 25°C и pH = 3 формируются однородные бесцветно-голубые покрытия (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость защитной способности лантансодержащих покрытий от концентраций $[\text{La}^{3+}]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($t = 25^\circ\text{C}$; pH = 3; $\tau = 45$ с)**Table 3.** Dependence of protective ability of lanthanum-containing coatings on $[\text{La}^{3+}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ concentrations ($t = 25^\circ\text{C}$; pH = 3; $\tau = 45$ с)

		Лантан (La^{3+})					
		по металлу, г-ион/л					
		1	3	6	9	12	15
H_2O_2 , мл/л	0	0	0	0	0	0	0
	5	6	6	29	35	29	48
	10	5	14	50	83	90	63
	15	6	9	24	58	80	52
	20	7	7	48	72	80	88
	30	4	11	30	29	17	30
	40	4	3	6	7	7	20

Было выявлено, что формирование покрытия при температуре 25°C и pH = 3 завершается в течение 120 с, а защитная способность покрытий за это время достигает максимума и далее практически не изменяется (рис. 1). Толщина покрытий при этом достигает 135 нм, что сопоставимо с толщиной хроматных покрытий (до 1000 нм). Следует отметить, что защитная способность хроматных покрытий по методу Акимова сопоставима с защитной способностью La-содержащих покрытий (40–80 с).

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 1,5–3,9 ед. До достижения значения pH = 1,5 образуются неравномерные покрытия, а при pH более 3,9 ед. покрытия не формируются, а в рабочем растворе выпадает осадок гидроксида лантана $\text{La}(\text{OH})_3$.

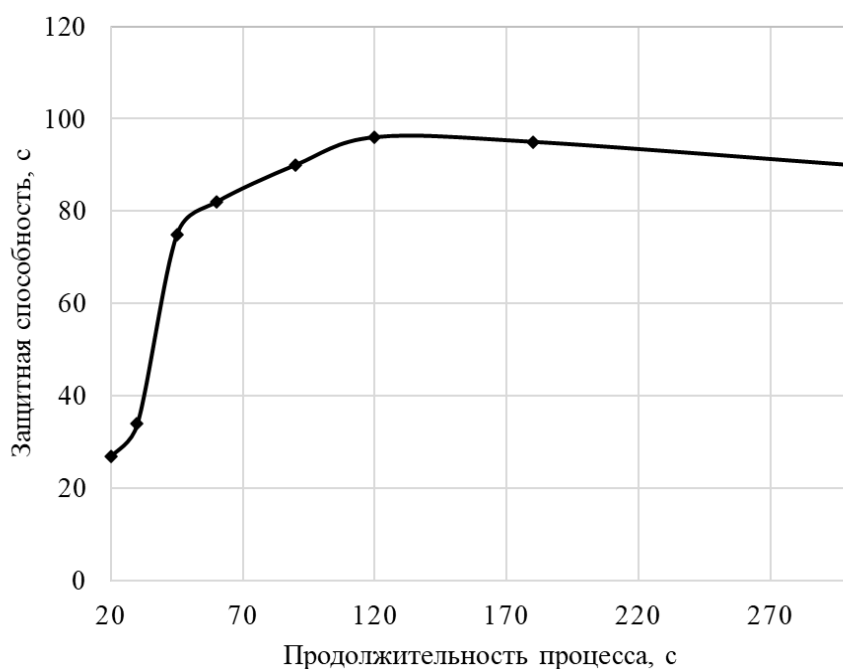
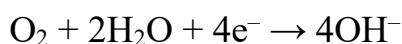


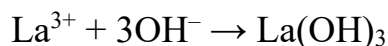
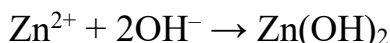
Рис. 1. Зависимость защитной способности покрытий от продолжительности процесса. Условия: $[La^{3+}] = 9$ г-ион/л, $[H_2O_2] = 20$ мл/л H_2O_2 , $t = 25^\circ C$, $pH = 3$.

Fig. 1. Dependence of the protective ability of coatings on the duration of the process. Conditions: $[La^{3+}] = 9$ г-ион/л, $[H_2O_2] = 20$ мл/л H_2O_2 , $t = 25^\circ C$, $pH = 3$.

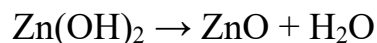
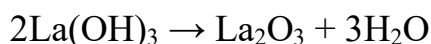
В этой области pH происходит растворение цинковой подложки и протекают следующие реакции:



Образующиеся ионы цинка, а также ионы La^{3+} переходят в гидроксиды цинка и лантана:



При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий в соответствии с реакциями:



Приведенные реакции описывают механизм формирования лантансодержащего покрытия, которое, по-видимому, состоит из оксидов La_2O_3 и ZnO .

Это предположение подтверждается результатами исследования химического состава методом рентгенофотозлектронной (РФЭ) спектроскопии. Обзорные РФЭ-спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений лантана, цинка и кислорода. Отдельные спектры элементов позволили установить, что цинк включается в покрытие в виде ZnO , а лантан (рис. 2)

присутствует в покрытии в виде оксида La(III) , что согласуется с литературными данными [24].

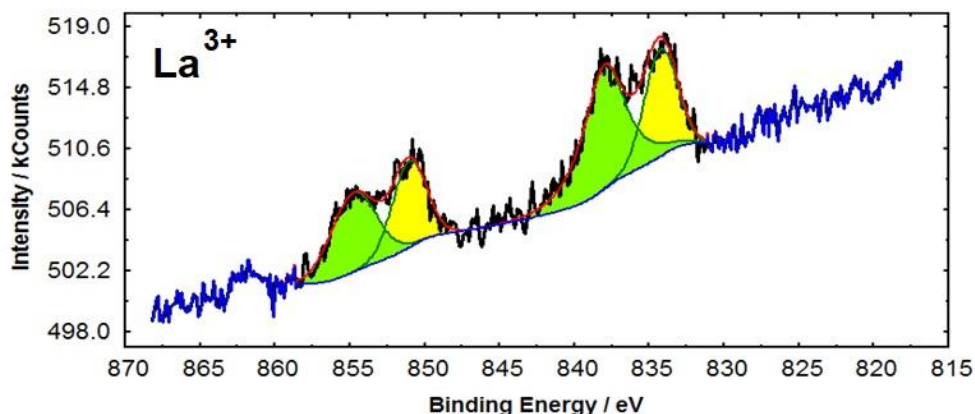


Рис. 2. Индивидуальный РФЭ-спектр лантана.

Fig. 2. XPS spectrum of lanthanum.

Исследования показали, что в интервале температур раствора 30–45°C формируются покрытия, максимальная защитная способность которых составляет 85–95 с. При нагревании раствора свыше 45°C покрытия становятся не сплошными, пористыми, их внешний вид ухудшается, защитная способность снижается. С учетом этих результатов в качестве рабочего был выбран интервал температур раствора 30–45°C.

Известным недостатком растворов, содержащих пероксид водорода, является невысокая стабильность, связанная с его разложением. В разработанном растворе содержание пероксида водорода в рабочем растворе за 30 дней хранения снижалось на 4,7 г/л. Была исследована возможность повышения стабильности раствора за счет введения в него таких известных стабилизаторов пероксида водорода, как сахарин и пирогосфат калия [35]. Было установлено, что наименьшее разложение пероксида водорода наблюдается при введении в раствор 20 мг/л пирогосфата калия. За тридцать дней хранения концентрация H_2O_2 уменьшается в этом случае на 1,1 г/л. Следует отметить, что введение в рабочий раствор стабилизатора пероксида водорода не оказывало негативного влияния на характеристики процесса и покрытий.

Изучено влияние температуры сушки на защитную способность получаемых покрытий и установлено, что слои с максимальной защитной способностью (85 с) формируются при температуре сушки 60–120°C и продолжительности 10–15 мин. Сушка при более высоких температурах неблагоприятно отражается на свойствах покрытий.

Известным недостатком хроматных покрытий является низкая термостойкость: при нагревании до температуры 160°C они утрачивают защитную способность. Это может быть критично, например, для деталей,

работающих в подкапотном пространстве или других «горячих» точках автомобиля.

Для определения термостойкости разработанных лантансодержащих покрытий, образцы прогревались в течение 1 ч при температурах 160, 200, 250 и 300°C. Было установлено, что защитная способность лантансодержащих покрытий не только не снизилась после термообработки при 160°C, но даже возросла с 84 до 90 с (рис. 3), в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, резко снизилась с 40 до 12 с. Показано, что лантансодержащие покрытия выдерживают температуры до 250°C. При нагревании до температур 300°C и выше разрабатываемые покрытия утрачивают защитную способность.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана (рис. 4) показали, что время до появления первых очагов белой коррозии на лантансодержащих покрытиях составляет 48 ч, что несколько ниже времени (72 ч), регламентируемом стандартами ISO 9227:2012 и ГОСТ ISO 4042-2015 для радужных хроматных покрытий и гораздо выше для бесцветных хроматных покрытий (24 ч). Следует отметить, после термообработки защитная способность разработанных покрытий заметно выше (80 ч), чем у аналога (12–13 ч).

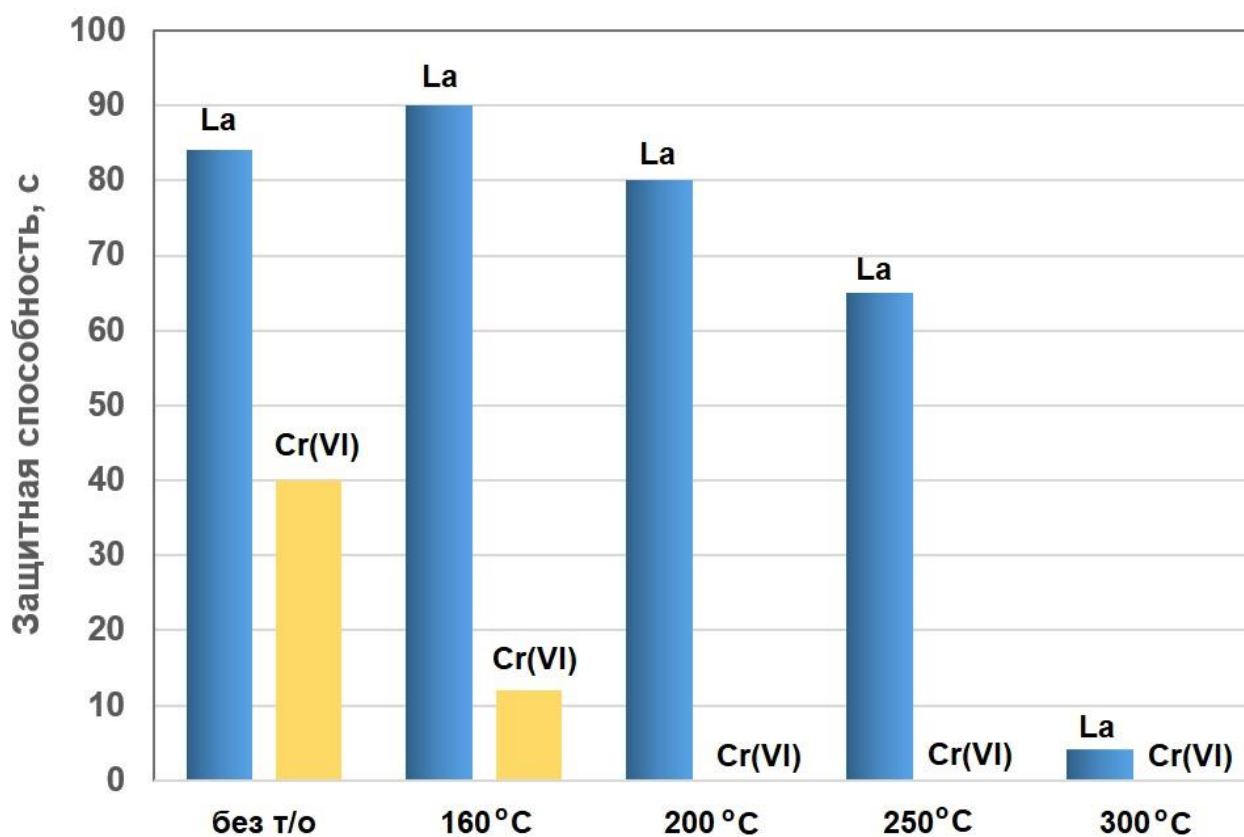


Рис. 3. Результаты испытаний образцов с конверсионными покрытиями в условиях высоких температур (термошок).

Fig. 3. Results of testing samples with conversion coatings at high temperatures (thermal shock).

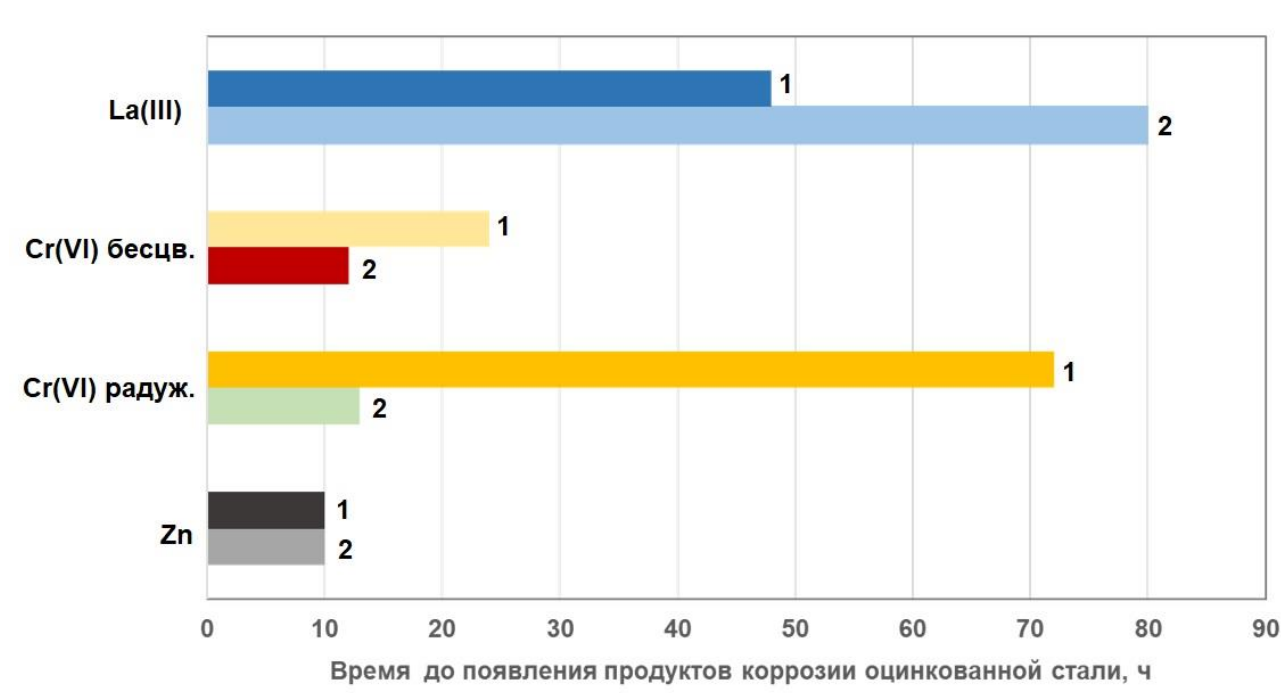


Рис. 4. Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана: 1 – до термошока, 2 – после термошока.

Fig. 4. Protective capacity of coatings (time before appearance of first zinc corrosion sites) according to the results of tests in a salt-spray chamber (ASTM B117 and GOST 9.401-911) before thermal shock (1) and after the thermal shock (2).

Несмотря на меньшую толщину, лантансодержащие покрытия продемонстрировали большую износостойкость (950 оборотов войлочного диска до полного съема покрытия), чем хроматные (600 оборотов диска).

Изучена стабильность предлагаемого раствора и показано, что концентрация La^{3+} и пероксида водорода уменьшается по мере увеличения обработанной площади оцинкованной стали. На практике растворы чаще всего готовят не из отдельных компонентов, а из жидких концентратов, поставляемых специализированными предприятиями-изготовителями. В связи с этим рассчитан состав концентрата, на основе которого может быть приготовлен разработанный раствор и которым можно было бы осуществлять корректировку раствора в ходе эксплуатации.

При корректировке раствора в ходе длительной эксплуатации этим концентратом через каждые $0,4 \text{ м}^2/\text{л}$ обработанной поверхности было выявлено, что концентрация слоеобразующих компонентов поддерживается постоянной. Следует отметить, что при накоплении в лантансодержащем растворе 70 г/л Zn^{2+} качество получаемых покрытий ухудшается (в растворе хроматирования при накоплении $10\text{--}15 \text{ г/л Zn}^{2+}$) и дальнейшая корректировка становится невозможной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что разработанные лантансодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с

радужными и бесцветными хроматными покрытиями, но в отличие от последних, выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик и являются более износостойкими. При этом разработанные покрытия свободны от ионов Cr(VI) и поэтому значительно выигрывают с точки зрения экологической безопасности, что отвечает современным требованиям, принятым для соответствующих покрытий в автомобилестроении, электротехнике и радиоэлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Project Number X-2020-028.

Список литературы:

1. Окулов В.В. (2008). *Цинкование. Техника и технология*. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус.
2. Гарднер А., Шарф Д. (2002). Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 10(4), 39 - 45.
3. Botarri P., Preux C. (2001). Passivations a base de chrome trivalent dans l'industrie automobile: Quelles performances? *Galvano organo. Traitement de Surface & Peinture*, 717, 845.
4. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 "End-of-live-vehicles". *Official Journal of the European Communities*, 43(L269), 34 - 43 (утв. Парламентом и Советом Европы 18.09.2000).
5. Bhatt H.A. (2002). Replacement of Hexavalent Chromium in Automotive Industry for ELV Directive, Technical Paper, Sur/Fin, 6/2002, Chicago.
6. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (утв. Европейским парламентом и Советом 08.06.2011).
7. Директива 2002/96/ЕС «Об отходах электрического и электронного оборудования» (утв. Европейским парламентом и Советом 27.01.2003).
8. Регламент (ЕС) №1907/2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам (утв. Европейским парламентом и Советом ЕС 18.12.2006).
9. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). (утв. Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113)).
10. Zhou W., Sheng L., Xin S., Wang J., Kang Y., Wu S. (2013). Effect of molybdate bath service life on corrosion resistance of conversion coating deposited on hot dip galvanized steel. *Advanced Materials Research*, 750-752, 2012 - 2016.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2012>
11. Liu G.M., Yang L., Du N. (2011). Study of molybdate-phytic acid passivation on galvanised steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4), 542 - 546.
<https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586528>
12. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Уточкина Д.С. (2018) Разработка и исследование свойств нового защитно-декоративного, конверсионного,

экологически безопасного, молибденсодержащего покрытия оцинкованных поверхностей. *Доклады Академии наук*, 480(5), 555 - 558.

<https://doi.org/10.7868/S086956521805-0011>

13. Milosev I., Frankel G.S. (2018). Review—conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(3), C127 - C144.
<https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>
14. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. (2016). Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 24(2). 28 - 34. DOI: [10.47188/0869-5326_2016_24_2_28](https://doi.org/10.47188/0869-5326_2016_24_2_28)
15. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A., Alvani A.A.S., Salimi R., Sameie H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*, 64(6), 535 - 543.
<https://doi.org/10.1002/maco.201106384>
16. Fan Y., Lin P., Shi S. (2011). Silicate-based passivation technique on alkaline electrodeposited zinc coatings. *Advanced Materials Research*, 154-155, 433 - 436.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.433>
17. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А., Аснис Н.А. (2019). Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий. *Журнал прикладной химии*, 92(10), 1344 - 1351. DOI: [10.1134/S004446181910013X](https://doi.org/10.1134/S004446181910013X)
18. Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., Abrashov A.A., Piskareva A.I., Yur'eva G.A., Shtil'man M.I. (2014). New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds. *International Polymer Science & Technology*, 41(4), T53 - T60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100409>
19. Liu G., Yu F., Yang L., Tian J., Du N. (2009). Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel. *Rare metals*, 28(3), 284 - 288. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0056-9>
20. Fan Y., Jiang Y., Zhou R. (2011). New passivating method to galvanized Zn coatings on steel substrate. *Advanced Materials Research*, 163-167, 4555 - 4558.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.4555>
21. Johnson B.Y., Edington J., O'Keefe M.J. (2003). Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Materials Science and Engineering*, 361(1-2), 225 - 231. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1)
22. Song Y.-K., Mansfeld F. (2006). Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating. *Corrosion*, 62(12), 1067 - 1073 .
<https://doi.org/10.5006/1.3278240>
23. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. (2018). Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий. *Коррозия: материалы, защита*, 4, 27 - 33.
24. Kőszegi S., Felhősi I., Kármán F.H., Kálmán E. (2005). Temporary corrosion protection of galvanised steel by coatings containing cerium, yttrium and lanthanum. *Materials Science Forum*, 474, 219 - 224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.219>
25. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
26. Woicik J.C. (2016). *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. ChamCity, Switzerland: Springer International Publishing.
27. Shirley D.A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5, 4709 - 4713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
28. Scofield J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8(2), 129 - 137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
29. Mohai M. (2004). XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software. *Surf. Interface Anal.*, 36, 828 - 832. <https://doi.org/10.1002/sia.1775>

30. Cumpson P.J., Seah M.P. (1997). Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in Overlayer, Substrate experiments, *Surf. Interface Anal.*, 25, 430 - 446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)
31. ASTM B117-11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
32. ГОСТ 9.401-91. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.
33. Laha P., Schram T., Terry H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis*, 34(1), 677 - 680. <https://doi.org/10.1002/sia.1386>
34. Roeseler A. (2005). Spectroscopic Infrared Ellipsometry. In: *Handbook of Ellipsometry*, W. Andrew, 763 - 798. <https://doi.org/10.1016/B978-081551499-2.50013-7>
35. Jones C.W. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 72 - 73. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>

References:

1. Okulov, V.V. (2008). *Zinc Plating. Procedure and Technology*. Ed. by V.N. Kudryavtsev. M.: Globus (in Russ).
2. Gardner, A., & Sharf, D. (2002). Effective replacement of chromate solutions for passivation of galvanic coatings with zinc and its alloys. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti = Electroplating & Surface Treatment*, 10(4), 39 - 45 (in Russ).
3. Botarri, P., & Preux, C. (2001). Passivations a base de chrome trivalent dans l'industrie automobile: Quelles performances? *Galvano organo. Traitement de Surface & Peinture*, 717, 845.
4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on End-of Life Vehicles. (2000). *Off. J. Eur. Communities: Legis.*, 43(L269), 34 - 43.
5. Bhatt, H.A. (2002). Replacement of Hexavalent Chromium in Automotive Industry for ELV Directive, Technical Paper, Sur/Fin, 6/2002, Chicago.
6. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.
7. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).
8. Regulation (EC) no. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency.
9. Technical Regulation of the Eurasian Economic Union TR EAWU 037/2016 on Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Adopted on October 18, 2016.
10. Zhou, W., Sheng, L., Xin, S., Wang, J., Kang, Y., & Wu, S. (2013). Effect of molybdate bath service life on corrosion resistance of conversion coating deposited on hot dip galvanized steel. *Advanced Materials Research*, 750-752, 2012 - 2016. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2012>
11. Liu, G.M., Yang, L., & Du, N. (2011). Study of molybdate-phytic acid passivation on galvanised steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4), 542 - 546. <https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586528>
12. Meshalkin, V.P., Abrashov, A.A., Vagramyan, T.A., Grigoryan, N.S., & Utochkina, D.S. (2018). Development of composition and investigation of properties of a new, environmentally friendly molybdenum-containing decorative protective conversion coating on zinc-plated surfaces. *Doklady Chemistry*, 480(2), 132 - 135. <https://doi.org/10.1134/S0012500818060046>

13. Milosev, I., & Frankel, G.S. (2018). Review – conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(3), C127 - C144.
<https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>
14. Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Volkova, A.E., Yarovaya, O.V., & Vagramyan, T.A. (2016). Protective titanium oxide nanocoatings on zinc-plated steel. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti = Electroplating & Surface Treatment*, 24(2), 28 - 34 (in Russ). DOI: [10.47188/0869-5326_2016_24_2_28](https://doi.org/10.47188/0869-5326_2016_24_2_28).
15. Mohammadloo, H.E., Sarabi, A.A., Alvani, A.A.S., Salimi, R., & Sameie, H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*, 64(6), 535 - 543.
<https://doi.org/10.1002/maco.201106384>
16. Fan, Y., Lin, P., & Shi, S. (2011). Silicate-based passivation technique on alkaline electrodeposited zinc coatings. *Advanced Materials Research*, 154-155, 433 - 436.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.433>
17. Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Zheludkova, E.A., Vagramyan, T.A., & Asnis, N.A. (2019). Silicon-containing solution for passivation of zinc coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(10), 1432-1438. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100136>
18. Mezhuev, Ya.O., Korshak, Yu.V., Vagramyan, T.A., Abrashov, A.A., Piskareva, A.I., Yur'eva, G.A., & Shtil'man, M.I. (2014). New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds. *International Polymer Science & Technology*, 41(4), T53 - T60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100409>
19. Liu, G., Yu, F., Yang, L., Tian, J., & Du, N. (2009). Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel. *Rare metals*, 28(3), 284 - 288. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0056-9>
20. Fan, Y., Jiang, Y., & Zhou, R. (2011). New passivating method to galvanized Zn coatings on steel substrate. *Advanced Materials Research*, 163-167, 4555 - 4558.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.4555>
21. Johnson, B.Y., Edington, J., & O'Keefe, M.J. (2003). Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Materials Science and Engineering*, 361(1-2), 225 - 231. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1)
22. Song, Y.-K., & Mansfeld, F. (2006). Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating. *Corrosion*, 62(12), 1067 - 1073.
<https://doi.org/10.5006/1.3278240>
23. Zheludkova, E.A., Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Asnis, N.A., & Vagramyan, T.A. (2019). Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(7), 1329 - 1334. <https://doi.org/10.1134/S2070205119070190>
24. Kőszegi, S., Felhősi, I., Kármán, F.H., & Kálmán, E. (2005). Temporary corrosion protection of galvanized steel by coatings containing cerium, yttrium and lanthanum. *Materials Science Forum*, 474, 219 - 224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.219>
25. GOST (State Standard) 9.302-88. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods (in Russ).
26. Woicik, J.C. (2016). *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. ChamCity, Switzerland: Springer International Publishing.
27. Shirley, D.A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5, 4709 - 4713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
28. Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8(2), 129 - 137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
29. Mohai, M. (2004). XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software. *Surf. Interface Anal.*, 36, 828 - 832. <https://doi.org/10.1002/sia.1775>
30. Cumpson, P.J., & Seah, M.P. (1997). Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in Overlayer,

Substrate experiments, *Surface and Interface Analysis*, 25, 430 - 446.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)

31. ASTM B117-11. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
32. GOST (State Standard) 9.401-91: Unified System of Corrosion and Ageing Protection. Paint Coatings. General Requirements and Methods of Accelerated Tests on Resistance to the Action of Climatic Factors (in Russ).
33. Laha, P., Schram, T., & Terry, H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis*, 34(1), 677 - 680. <https://doi.org/10.1002/sia.1386>
34. Roeseler, A. (2005). Spectroscopic Infrared Ellipsometry. In: *Handbook of Ellipsometry*, W. Andrew, 763 - 798. <https://doi.org/10.1016/B978-081551499-2.50013-7>
35. Jones, C.W. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 72 - 73. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>



Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 661.666.4:66.074.2

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18015

**Модернизация систем улавливания и аспирации
производства пылящего технического углерода**

П. С. Васильев✉, Е. Г. Баклаушева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волгоград, Россия, e-mail: nestorvv@mail.ru

Поступила в редакцию: 08.10.2020 г., после доработки: 06.12.2020 г., принята в печать: 14.12.2020

Аннотация — Статья посвящена актуальной проблеме совершенствования пылеулавливающего оборудования, используемого в процессе производства технического углерода. Технический углерод (ТУ) широко применяется в резинотехнической и других видах промышленности, производится путем пиролиза в виде аэрозоля, эффективное улавливание которого представляет сложную задачу. Рассмотрены вопросы несовершенства аппаратурно-технологического оформления существующих производств пылящего ТУ аппаратами циклонного типа, отмечены тенденции и перспективы развития альтернативных производственных процессов и пылеулавливающего оборудования. С целью оптимального выбора конструкции пылеуловителя для систем улавливания ТУ представлен вариант решения задачи с использованием аппаратов со встречными закрученными потоками (ВЗП). Приведены основные расчетные зависимости для определения эффективности улавливания циклонов и аппаратов ВЗП, выполнено сравнительное математическое моделирование их работы и проанализированы полученные результаты. Результаты расчетов показывают, что использование в производстве ТУ группы из двух аппаратов ВЗП вместо применяемого в настоящее время аппарата циклонного типа позволит существенно повысить общую эффективность улавливания (92% против ~64%), снизить на 20–30% нагрузку на систему доулавливания и аспирации, уменьшить металлоемкость и гидравлическое сопротивление, повысить эксплуатационную надежность. Это приведет к увеличению экономичности производства при одновременном повышении его безопасности и экологичности.

Ключевые слова: технический углерод, пылеуловитель, эффективность улавливания пыли, циклон, аппарат со встречными закрученными потоками.

Technologies for elimination of chemical hazards

УДК 661.666.4:66.074.2

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18015

**Modernization of capture and aspiration systems in production of
dusty carbon black**

Piotr S. Vasilyev✉, and Elizaveta G. Baklausheva

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Volgograd State Technical University”, Volgograd, Russia, e-mail: nestorvv@mail.ru

Abstract – The article deals with addressing an actual problem of improving the dust collection equipment used in carbon black production. Carbon black (CB), widely used in rubber and other industries, is produced by pyrolysis in the form of an aerosol, however, its efficient capturing is considered as a difficult engineering problem. The issues of imperfection of the current equipment and technological design for capturing dusty CB by cyclone devices are discussed, and trends and prospects for the development of alternative production processes and dust collection equipment are reviewed. For the purpose of optimal choice of the design of the dust collector for the systems for CB capturing, a decision version of the problem is proposed using devices with counter-swirling flows (CSF). The principal calculated dependencies for determining the efficiency of CB capturing by cyclones versus CSF apparatuses are presented, a comparative mathematical modeling of their performance is carried out and the results are analyzed. The results of calculations show that the use of a group of two CSF devices in the production of CB instead of the currently applied cyclone type apparatus would result in significant increase in the overall capturing efficiency (92% versus ~64%), decrease in the load on the post-collection and aspiration systems by 20–30%, reduction of metal consumption and hydraulic resistance, and improvement of operational reliability. This will lead to an increase in the cost-effectiveness of the CB production with simultaneous improvements in its safety and environmental friendliness.

Keywords: carbon black, dust collector, dust collection efficiency, cyclone, device with counter swirling flows.

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод – высокодисперсный продукт (размер частиц 10–150 нм, удельная поверхность 5–150 м²/г), который широко используется в качестве усиливающего наполнителя при производстве резин для значительного улучшения их физико-химических свойств, в качестве черного пигмента в производстве типографских красок и других лакокрасочных материалов, а также в качестве наполнителя пластмасс и оболочек кабелей для придания им специальных свойств [1–3].

Ежегодно в мире производится около 13 млн т технического углерода, а его рынок стабильно сохраняет многолетние темпы роста до 3–4% в год, благодаря увеличению мирового спроса, особенно в шинной индустрии, строительном и промышленном секторах [4].

Более 96% производимого технического углерода получают печным способом путем пиролиза жидкого углеводородного сырья. Целевой продукт из образовавшегося в результате аэрозоля технического углерода, как правило, улавливают либо с помощью фильтров, либо с помощью центробежных пылеуловителей, в роли которых часто выступают аппараты циклонного типа, например, хорошо зарекомендовавший себя в течение длительного времени циклон-концентратор СК-ЦН-34 конструкции АО «НИИОГАЗ» (Россия) [1, 2].

Аналогичные ему центробежные пылеуловители в эталонных условиях работы обеспечивают эффективность улавливания до 80–90%. Однако эти значения поддерживаются только при колебаниях производительности по запыленному газу в пределах 0,9–1,1 от своего номинального значения. Кроме того, такие аппараты очень чувствительны к подсосам газов – при подсосе

через пылевой бункер всего 15% газов от их поступающего количества эффективность улавливания сводится к нулю.

В реальных условиях работы производительность по запыленному газу может колебаться в пределах 0,5–1,5 от своего номинального значения. Кроме того, для исключения налипания технического углерода на металлические поверхности технологических аппаратов, их корпуса обогревают дымовыми газами, что приводит к появлению температурных деформаций в элементах конструкций пылеуловителей и, соответственно, возникновению неплотности их соединений с технологическими трубопроводами и подсосам газов. В результате этого эффективность улавливания центробежных пылеуловителей составляет в среднем 60–75%, что говорит об их невысокой эксплуатационной надежности [2, 3].

Данное обстоятельство обуславливает наличие на заводах технического углерода (ЗТУ) эффективных и высоконагруженных систем доулавливания и аспирации, весьма дорогих в обслуживании и занимающих значительные производственные площади. При этом некоторые заводы в системах основного улавливания вообще не используют центробежные пылеуловители, отдавая предпочтение более громоздким фильтрам, например Ярославский ЗТУ, а также ряд зарубежных ЗТУ [2].

В последние годы все большее распространение приобретает пиролиз углеводородного сырья в изотермических условиях в среде инертного газа, что исключает влияние на образование и рост сажевых зародышей вторичных процессов, таких как окисление и газификация. Изотермический пиролиз способствует образованию более дисперсных частиц технического углерода с узким распределением по размерам, близким к монодисперсному, обладающих лучшими усиливающими свойствами [2, 5].

В то же время следует отметить, что технический углерод относится к веществам 3-го класса опасности по ГОСТ 12.1.005-88 [6]. Также имеются данные о канцерогенных свойствах технического углерода при его воздействии на органы дыхания. По оценкам Международного агентства по изучению рака (МАИР) технический углерод, возможно, является канцерогенным веществом для человека и по этой причине отнесен к группе 2В по классификации канцерогенных веществ [7, 8].

Указанные выше обстоятельства подтверждают актуальность проблемы модернизации систем улавливания технического углерода, поиск решения которой и представляет цель настоящей работы. Выбор оптимальной конструкции пылеуловителя будет способствовать снижению нагрузки на системы аспирации, повышая тем самым безопасность и эффективность производства технического углерода.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА АППАРАТОВ СО ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Одним из прогрессивных аэродинамических способов интенсификации процессов улавливания высокодисперсной пыли и повышения эффективности работы пылеуловителей является применение закрученных газовых потоков в

вихревых аппаратах, промышленное использование которых началось в 50-е годы прошлого века [9, 10].

В 1953 г. Е. Шуафлер и Х. Ценнек запатентовали вихревую камеру для отделения твердых и жидких аэрозольных частиц с помощью вспомогательного закручивающего потока газа. В 1963 г. Х. Клейном были опубликованы результаты исследований опытного образца вихревого пылеулавливающего аппарата, имеющего диаметр 200 мм. При этом автором в качестве исходной была принята модель Е. Шуафлера [11].

Особый класс вихревых пылеуловителей представлен аппаратами со встречными закрученными потоками (ВЗП), получившими в настоящее время значительное распространение. В России аппараты ВЗП с 70-х годов прошлого века весьма широко применяются [11–13]:

1) для улавливания пыли (в том числе волокнистой и слипающейся) в системах пневмотранспорта и аспирации в химической и смежных с ней отраслях промышленности;

2) для очистки дымовых газов от золы и улавливания высокодисперсной пыли в энергетических установках;

3) для проведения тепломассообменных процессов (сушки, грануляции и др.) в различных отраслях промышленности, в том числе в криогенной технике.

Главное преимущество аппаратов ВЗП состоит в высокой эффективности улавливания высокодисперсной пыли. По этой причине, несмотря на сложную конструкцию аппаратов ВЗП, их применение оправдано при улавливании пыли с большим содержанием тонкой фракции [12].

Оптимальный выбор конструкции пылеуловителя систем основного улавливания технического углерода возможен только при известном дисперсном составе его аэрозоля, поступающего на очистку. Из реактора пиролиза аэрозоль вначале проходит через воздухоподогреватель и газоохладитель, используемые для рекуперативного нагрева технологических агентов, в результате чего его дисперсный состав значительно меняется [1, 2].

На рис. 1 приведен усредненный на основании литературных данных [1, 9] дисперсный состав аэрозоля технического углерода марки N550, согласно стандарту ASTM D1765, перед циклоном-концентратором, медианный диаметр частиц этой марки равен $d_m = 9$ мкм.

Анализ рисунка 1 показывает, что лучшей альтернативой циклонам могут стать аппараты ВЗП, разделительная способность которых достигает 0,4 мкм, а эффективность улавливания частиц размером больше 5 мкм составляет 100%, что позволяет достичь их окупаемости за 3–6 месяцев эксплуатации. Кроме того, их применение значительно уменьшает потери целевого продукта [14].

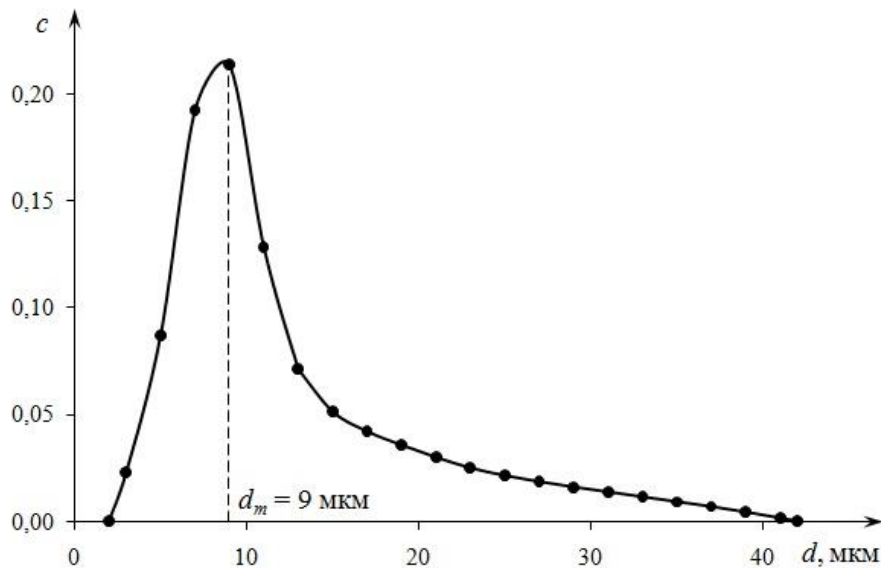


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц аэрозоля технического углерода марки N550 перед циклоном-концентратором (c – плотность распределения частиц (относительная массовая концентрация)), построенная по данным [1, 9].

Fig. 1. Differential particle size distribution curve for N550 grade carbon black aerosol before cyclone concentrator (c – particle distribution density (relative mass concentration)) plotted according to [1, 9].

На рисунке 2 приведена принципиальная схема аппарата ВЗП [15].

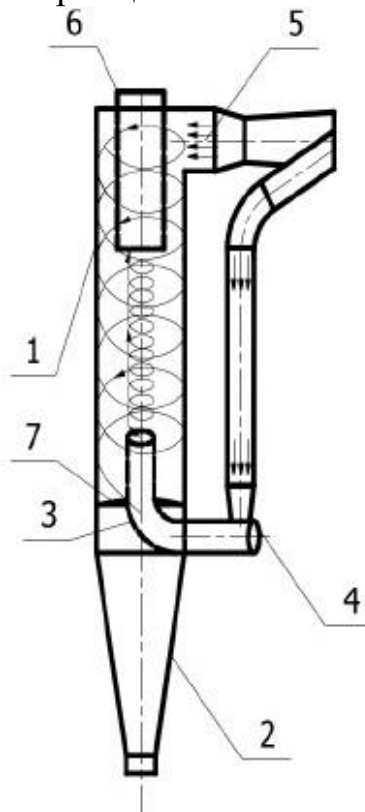


Рис. 2. Принципиальная схема аппарата ВЗП [15]:

1 – корпус; 2 – пылевой бункер; 3 – завихритель первичного потока; 4 – входной патрубок первичного потока; 5 – завихритель вторичного потока; 6 – выходной патрубок.

Fig. 2. Schematic diagram of CSF device [15]:

1 – housing; 2 – dust hopper; 3 – primary flow swirler; 4 – primary flow inlet; 5 – secondary flow swirler; 6 – outlet branch pipe.

Перед входом в аппарат запыленный газ разделяется на первичный и вторичный потоки. Первичный поток подается в нижнюю часть аппарата, закручивается завихрителем и, двигаясь вверх, подвергается воздействию вторичного потока. Вторичный газовый поток подается в верхнюю часть аппарата и также закручивается завихрителем в том же направлении. Под действием центробежных сил взвешенные в первичном потоке частицы отбрасываются к периферии, а оттуда – во вторичный вихревой поток, направляющих их вниз в кольцевое межтрубное пространство, снабженное отбойной шайбой, обеспечивающей безвозвратный спуск пыли в бункер. При этом вторичный газовый поток в ходе обтекания первичного постепенно полностью проникает в него, повышая тем самым эффективность улавливания. Очищенный газ удаляется из аппарата через коаксиальный патрубок [9].

Более подробно с существующими конструкциями аппаратов ВЗП можно ознакомиться в [10–13].

По сравнению с противоточными циклонами аппараты ВЗП обладают рядом достоинств [12–15]:

1) большей эффективностью улавливания высокодисперсных пылей – 92–98% (против 80–90%), что сравнимо с тканевыми фильтрами и мокрыми пылеуловителями;

2) меньшей чувствительностью эффективности улавливания к колебаниям производительности по запыленному газу в пределах 0,50–1,15 от своего номинального значения и подсосу газов, что объясняется определяющим влиянием на эффективность улавливания параметров вторичного газового потока, при сохранении которых остается неизменной окружающая скорость закручивания потока запыленного газа;

3) меньшей чувствительностью эффективности улавливания к колебаниям концентрации пыли в очищаемом газе в пределах 1–500 г/м³;

4) меньшим гидравлическим сопротивлением при одинаковой эффективности улавливания;

5) возможностью регулирования процесса улавливания за счет изменения соотношения расходов первичного и вторичного газовых потоков;

6) возможностью компоновать группы из параллельно работающих аппаратов при отсутствии необходимости равномерного распределения нагрузки между ними;

7) минимальным износом внутренней поверхности корпуса аппарата, что связано с особенностями движения газовых потоков;

8) компактностью – значительно меньшими габаритными размерами и удельной массой при равной производительности по запыленному газу;

9) не требуют специальной квалификации обслуживающего персонала.

Таким образом, аппараты ВЗП являются на сегодняшний день самыми совершенными с технологической точки зрения вихревыми пылеуловителями для целевого улавливания технического углерода, обладающими высокой эксплуатационной надежностью.

Для подтверждения корректности выбора аппаратов ВЗП для решения поставленной задачи воспользуемся методами математического моделирования

и проведем сравнительный расчет предлагаемого аппарата и традиционно используемого аппарата циклонного типа.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В качестве объекта сравнения был выбран широко используемый для целевого улавливания технического углерода циклон-концентратор СК-ЦН-34 с производительностью по запыленному газу (аэрозолю) 60000 м³/ч по следующим исходным данным:

температура газа $t = 255^{\circ}\text{C}$;

плотность газа $\rho = 0,84 \text{ кг/м}^3$;

вязкость газа $\mu = 26,3 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

плотность частиц пыли $\rho_m = 1800 \text{ кг/м}^3$;

дисперсный состав пыли – согласно рисунку 1;

начальная концентрация пыли в газе (на входе в пылеуловитель) $C_n = 500 \text{ г/м}^3$;

требуемая степень очистки $\eta > 90\%$.

Расчет аппарата ВЗП проводился по усовершенствованной авторами настоящей работы методике Э.Ф. Шургальского и Н.В. Даниленко [9]. Разработанная нами методика дополнительно позволяет, во-первых, аналитически рассчитывать группу аппаратов ВЗП, а, во-вторых, численно определять фракционную (локальную) эффективность улавливания первичного и вторичного газовых потоков на основании исходной дифференциальной кривой распределения частиц по размерам (рисунок 1). Общая эффективность улавливания определялась в зависимости от эффективностей улавливания первичного и вторичного газовых потоков:

$$\eta = 100 \cdot \left(\frac{Q_1}{Q} \cdot \eta_1 + \frac{Q_2}{Q} \cdot \eta_2 \right), \quad (1)$$

где Q – расход запыленного газа;

Q_1 – расход первичного газового потока;

Q_2 – расход вторичного газового потока;

η_1 – эффективность улавливания первичного газового потока рассчитывалась следующим образом:

$$\eta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot (R_1^2 - r_{li}^2)}{R_1^2 - r_{\text{выт}}^2}, \quad (2)$$

где c_i – текущая координата дифференциальной кривой распределения частиц по размерам (рисунок 1);

n – число фракций (количеству точек на кривой рисунка 1);

R_1 – радиус входного патрубка первичного газового потока;

$r_{\text{выт}}$ – радиус вытеснителя (конструктивный элемент завихрителя);

r_{li} – текущий радиус кольцевого участка площади ввода первичного газового потока, соответствующий диаметру улавливаемых частиц пыли d_{li} :

$$d_{li} = \frac{7,52 \cdot R^3 \cdot k}{Q \cdot R_0} \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot Q_2 \cdot \ln \left[\left(\frac{R_0}{r_{li}} \right)^2 \cdot (1 + \alpha) \right] \cdot K_{li}}{\rho_m \cdot H \cdot \ln(1 + \alpha) \cdot \ln \left[\left(\frac{R_0}{r_{li}} \right)^2 \right]}}, \quad (3)$$

где R – радиус аппарата;

k – число аппаратов в группе;

$R_0 = \left(1 - 0,19 \cdot \frac{Q_1}{Q_2}\right) \cdot R$ – радиус разделения газовых потоков;

H – высота рабочей зоны аппарата;

α – отношение проходного сечения патрубка вторичного газового потока к проходному сечению патрубка первичного газового потока;

$K_{1i} = f\left(\frac{Q_1}{Q_2}; R; R_0; r_{1i}\right)$ – текущее значение поправочного коэффициента для первичного газового потока [9];

η_2 – эффективность улавливания вторичного газового потока рассчитывалась следующим образом:

$$\eta_2 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot (R^2 - r_{2i}^2)}{R^2 - r_{\text{вых}}^2}, \quad (4)$$

где $r_{\text{вых}}$ – радиус выходного патрубка;

r_{2i} – текущий радиус кольцевого участка площади ввода вторичного газового потока, соответствующий диаметру улавливаемых частиц пыли d_{2i} :

$$d_{2i} = \frac{4,95 \cdot R^3 \cdot k}{Q} \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot Q_2 \cdot \{R_0 \cdot \ln[(R - R_{\text{ш}})/(R - r_{2i}]) - 1,15 \cdot (R - R_0)\} \cdot K_{2i}}{\rho_m \cdot H \cdot (R^2 - R_0^2) \cdot R_0 \cdot \ln[(R - R_{\text{ш}})/(R - r_{2i}])}}, \quad (5)$$

где $R_{\text{ш}} = 0,925 \cdot R$ – радиус отбойной шайбы;

$K_{2i} = f\left(\frac{Q_1}{Q_2}; R; R_{\text{ш}}; r_{2i}\right)$ – текущее значение поправочного коэффициента для вторичного газового потока [9].

Номинальный диаметр гарантированно (с вероятностью 100%) уловленных в аппарате ВЗП частиц определялся следующим образом:

$$d_0 = \max\{d_{1i}; d_{2i}\} \quad (6)$$

при подстановке $r_{1i} = r_{\text{вх}}$ в уравнение (3) и $r_{2i} = r_{\text{вых}}$ – в уравнение (5).

Расчет циклона проводился по стандартной методике [9]. При этом общая эффективность улавливания определялась как интегральная функция нормального распределения $\Phi(x)$, так как частицы аэрозоля технического углерода распределены по размерам в соответствии с логарифмически нормальным законом (рисунок 1):

$$\eta = 50 \cdot [1 \pm \Phi(x)], \quad (7)$$

где x – параметр интегральной функции нормального распределения:

$$x = \frac{\lg(d_m/d_{\eta=50})}{\sqrt{\lg^2 \sigma + \lg^2 \sigma_\eta}}, \quad (8)$$

где $d_{\eta=50}$ – диаметр частиц пыли, улавливаемых с эффективностью 50%, приведенный к рабочим условиям;

σ – стандартное отклонение состава пыли (определялось по рисунку 1);

σ_η – стандартное отклонение степени очистки.

Номинальный диаметр гарантированно (с вероятностью 100%) уловленных в циклоне частиц определялся численно, исходя из равенства:

$$\eta = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \eta_i, \quad (9)$$

где η_i – фракционная (локальная) эффективность улавливания.

Значения оптимальных скоростей запыленного газа в рабочих зонах аппаратов выбирались как рекомендуемые: для циклона СК-ЦН-34 – 1,7 м/с; для аппарата ВЗП – 10 м/с [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты проведенных модельных расчетов для двух вариантов систем пылеулавливания с производительность 60000 м³/ч по аэрозолю технического углерода марки N550: 1) группы из двух параллельно работающих аппаратов ВЗП; 2) аппарата циклонного типа.

Группа из двух аппаратов ВЗП

Группа из двух параллельно работающих аппаратов ВЗП-1000×2 с общим пылевым бункером, действительная скорость газа в рабочей зоне которых составила 10,62 м/с (что укладывается в рекомендуемый диапазон 5–12 м/с [9]).

Дифференциальная кривая распределения по размерам уловленных частиц аэрозоля приведена на рисунке 3.

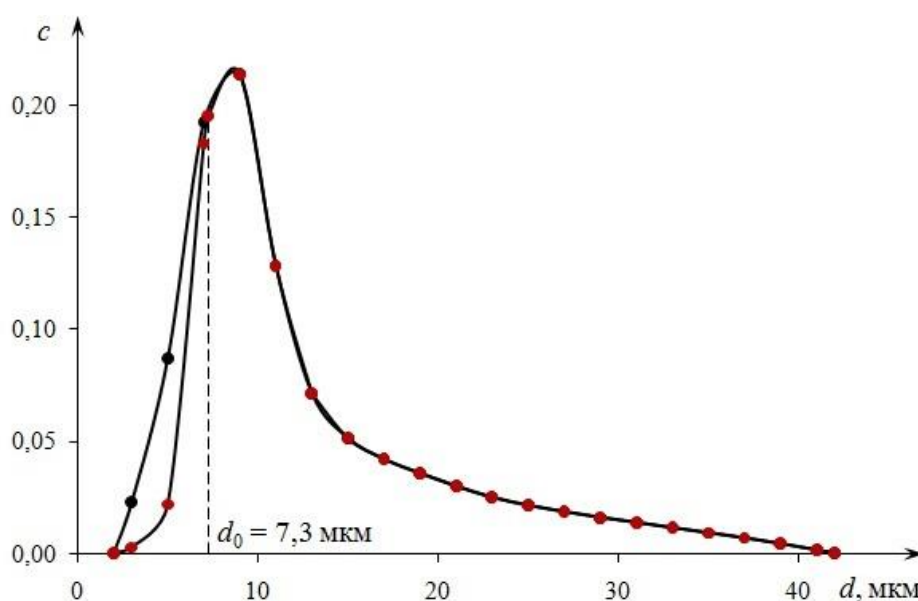


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц аэрозоля технического углерода марки N550 исходного (черные точки) и конечного (красные точки) составов, уловленных в группе из двух аппаратов ВЗП-1000×2 (c – плотность распределения частиц (относительная массовая концентрация)).

Fig. 3. Differential particle size distribution curves for N550 grade carbon black aerosol of initial (black dots) and final (red dots) compositions caught in assembly of two devices CSF-1000×2 (c – particle distribution density (relative mass concentration)).

Область на рисунке 3, заключенная между дифференциальной кривой исходного состава частиц аэрозоля (обозначена черными точками) и кривой его конечного состава на выходе из группы аппаратов ВЗП (обозначена красными

точками), соответствует совсем небольшой доле частиц, которые не удалось уловить в пылеуловителе. Область под кривой конечного состава частиц аэрозоля, ограниченная справа по оси абсцисс значением номинального диаметра (пунктирная линия), соответствует доле частиц, частично уловленных в группе аппаратов ВЗП с определенной вероятностью (ее значение можно определить как отношение ординат кривых конечного состава к исходному).

Общая эффективность улавливания технического углерода марки N550, рассчитанная по уравнению (1), составила 92,0%. Конечная концентрация частиц пыли в аэрозоле (на выходе из пылеуловителя) равна $C_k = 40 \text{ г/м}^3$. Номинальный диаметр гарантированно (с вероятностью 100%) уловленных частиц, определенный по формуле (6), составил $d_0 = 7,3 \text{ мкм}$.

Значение гидравлического сопротивления группы из двух параллельно работающих аппаратов ВЗП-1000×2, с учетом действительной скорости газа в их рабочей зоне, равно 2,2 кПа.

Масса группы из двух аппаратов ВЗП-1000×2 вместе с общим пылевым бункером равна 3,6 т (одного аппарата без бункера 1,2 т) [16].

Аппарат циклонного типа

Циклон СК-ЦН-34-3600, действительная скорость газа в рабочей зоне которого равна 1,64 м/с (что, из-за округления расчетного значения диаметра циклона, равного 3534 мм, до стандартного типоразмера – 3600 мм, отличается от рекомендуемого значения 1,7 м/с на 4% при допустимом отклонении в 15% [9]).

Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц аэрозоля, уловленных в указанном аппарате, приведена на рисунке 4.

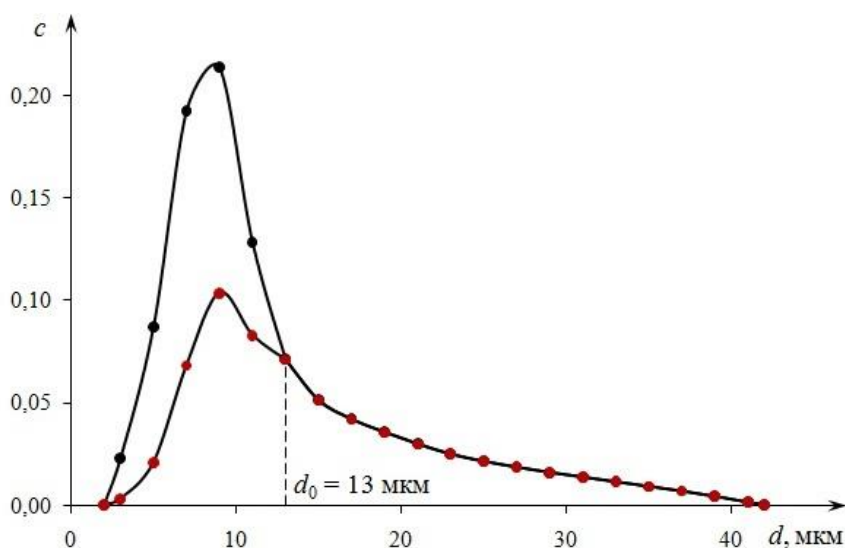


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц аэрозоля технического углерода марки N550 исходного (черные точки) и конечного (красные точки) составов, уловленных в циклоне СК-ЦН-34-3600 (c – плотность распределения частиц (относительная массовая концентрация)).

Fig. 4. Differential particle size distribution curves for N550 grade carbon black aerosol of initial (black dots) and final (red dots) compositions caught in the cyclone SC-CN-34-3600 (c – particle distribution density (relative mass concentration)).

Общая эффективность улавливания технического углерода марки N550, рассчитанная по уравнению (7), составила 63,6%. Конечная концентрация частиц пыли в аэрозоле (на выходе из пылеуловителя) равна $C_k = 182 \text{ г/м}^3$. Номинальный диаметр гарантированно (с вероятностью 100%) уловленных частиц, определенный по формуле (9), составил $d_0 = 13 \text{ мкм}$.

Значение гидравлического сопротивления циклона СК-ЦН-34-3600, с учетом действительной скорости газа в его рабочей зоне, равно 1,2 кПа.

Масса циклона СК-ЦН-34-3600 вместе с пылевым бункером равна 10,1 т (без бункера 8,9 т) [17].

Результаты расчета показывают, что при прочих равных условиях эффективность улавливания частиц аэрозоля технического углерода марки N550 в группе из двух аппаратов ВЗП-1000×2 на 28,4% выше эффективности улавливания в циклоне СК-ЦН-34-3600. При этом группа аппаратов ВЗП обеспечивают гарантированное улавливание частиц аэрозоля размером 7,3 мкм, в то время как циклон способен гарантированно задерживать только частицы размером 13 мкм.

Важно, что металлоемкость группы из двух аппаратов ВЗП-1000×2 в 2,8 раза меньше металлоемкости циклона СК-ЦН-34-3600, что говорит об экономической эффективности первой в части капитальных затрат.

Необходимо также отметить, что гидравлическое сопротивление группы из двух аппаратов ВЗП-1000×2 в 1,8 раза больше гидравлического сопротивления циклона СК-ЦН-34-3600. Данное обстоятельство говорит о необходимости дополнительной установки воздуходувки перед группой аппаратов ВЗП для обеспечения ее нормальной работы, что несколько увеличивает эксплуатационные затраты при прямом сравнении пылеуловителей друг с другом. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в сравнении с циклоном действительная скорость газа в рабочей зоне аппаратов ВЗП в 6,5 раз больше.

При этом, говоря об экономической эффективности, необходимо иметь в виду следующее важное обстоятельство. Повышение на 28,4% эффективности улавливания в группе из двух аппаратов ВЗП-1000×2 по сравнению с циклоном СК-ЦН-34-3600 будет способствовать снижению примерно на эту же величину нагрузки на системы доулавливания и особенно аспирации. Поэтому, несмотря на почти вдвое большие эксплуатационные затраты для группы аппаратов ВЗП, общая экономическая эффективность всего производства технического углерода в целом однозначно будет выше по сравнению с использованием в качестве основного пылеуловителя циклона.

В качестве сравнения на рисунке 5 приведен график зависимости эффективности улавливания от производительности по аэрозолю технического углерода марки N550 для двух типов рассматриваемых конструкций пылеуловителей.

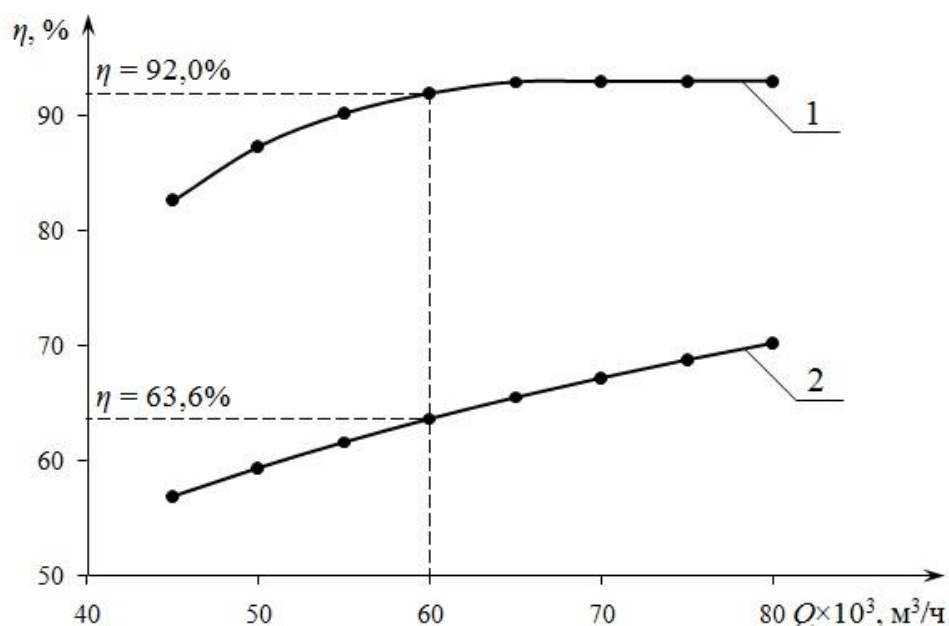


Рис. 5. Сравнение зависимостей эффективности улавливания от производительности по аэрозолю технического углерода марки N550 как функция $\eta = f(Q)$ для аппаратов двух типов: 1 – ВЗП-1000×2; 2 – СК-ЦН-34-3600.

Fig. 5. Comparison of efficiency dependence on capacity of capturing of N550 grade carbon black aerosol by devices of two types as a function $\eta = f(Q)$: 1 – CSF-1000×2; 2 – SC-CN-34-3600.

Рисунок 5 наглядно демонстрирует, что аппараты ВЗП обладают большей устойчивостью к колебаниям производительности по сравнению с циклонами, что позволяет им поддерживать высокую эффективность улавливания высокодисперсных частиц аэрозоля технического углерода (более 88–92%) в широком диапазоне по производительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модернизацию систем улавливания и аспирации технического углерода целесообразно проводить путем замены основного пылеуловителя, циклона или фильтра, на аппарат (группу аппаратов) ВЗП, обеспечивающий существенно более высокую эффективность улавливания высокодисперсных частиц. Так, для исходного дисперсного состава частиц аэрозоля технического углерода марки N550 ($d_m = 9$ мкм) применение циклона-концентратора СК-ЦН-34-3600 обеспечивает эффективность улавливания 63,6% ($d_o = 13$ мкм), а применение группы из двух аппаратов ВЗП-1000×2 – 92% ($d_o = 7,3$ мкм).

Это позволит, во-первых, на 20–30% снизить нагрузку на системы доулавливания и особенно аспирации, во-вторых, уменьшить металлоемкость и энергетические затраты на производство, т.е. снизить капитальные и эксплуатационные затраты, повысив экономичность производства, а, в-третьих, повысить его безопасность и экологичность.

В отличие от других пылеуловителей аппараты ВЗП обладают рядом важных достоинств – низкой чувствительностью эффективности улавливания к колебаниям производительности, концентрации пыли и подсосам газов, что

свидетельствует об их высокой эксплуатационной надежности в процессах целевого улавливания технического углерода.

Таким образом, результаты математического моделирования работы аппаратов ВЗП в сравнении с аппаратами циклонного типа подтверждают, что выбор в их пользу является научно обоснованным и оптимальным с технологической точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Омск Карбон Групп.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out with financial support of Omsk Carbon Group.

Список литературы:

1. Шопин В.М. Дисс. ... д-ра техн. наук. Омск: ИППУ СО РАН, 2014.
2. Ивановский В.И. (2004). *Технический углерод: Процессы и аппараты*. Омск: ОАО «Техуглерод».
3. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. (2002). *Производство и использование технического углерода для резин*. Ярославль: Издательство Александр Рутман.
4. Гюльмисарян Т.Г., Левенберг И.П. (2018). Технический углерод в предстоящие годы. *Технологии нефти и газа*, 3(116), 3 - 8.
5. Шурупов С.В. (2009). Закономерности образования дисперсного углерода при изотермическом пиролизе углеводородного сырья. *Газохимия*, 9, 64 - 72.
6. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия.
7. Baan R.A. (2007). Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: recent evaluations by an IARC Monographs Working Group. *Inhalation Technology, International Forum for Respiratory Research*, 19, 213 - 228. <https://doi.org/10.1080/08958370701497903>
8. Niranjana R., Thakur A.K. (2017). The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Front. Immunol.*, 8, 763. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763>
9. Тимонин А.С. (2019). *Инженерно-экологический справочник*. Том 1. М.; Вологда: Инфра-Инженерия.
10. Красовицкий Ю.В., Николаев В.И., Пигловский Н.В., Федорова М.Н. (2010). Конструкции, расчет и аэродинамическая оптимизация вихревых пылеуловителей в производстве строительных материалов. *Строительные материалы*, 5, 84 - 87.
11. Сергина Н.М., Абдулджалил М.С.А., Абрамова Л.М. (2015). Пылеуловители со встречными закрученными потоками в системах очистки пылевых выбросов в производстве строительных материалов. *Инженерный вестник Дона*, 3(37), 104. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3218> (дата обращения 20.10.2020).
12. Мисюля Д.И., Кузьмин В.В., Марков В.А. (2012). Сравнительный анализ технических характеристик циклонных пылеуловителей. *Трубы БГТУ. Химия и технология неорганических веществ*, 3, 154 - 163.
13. Сажин Б.С., Сажина М.Б., Сажин В.Б., Апарушкина М.А., Османов З.Н., Кушпанов Э.Р., Песковой В.В. (2012). Анализ гидродинамических особенностей вихревых аппаратов с целью уточнения области их рационального применения. *Успехи в химии и химической технологии*, 26(1), 99 - 103.
14. Ляндзберг А.Р., Латкин А.С. (2004). *Вихревые теплообменники и конденсация в закрученном потоке*. Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ.
15. Нестеров В.А. Дисс. ... канд. техн. наук. Бийск: БТИ АлтГТУ, 2014.

16. Газоочистительное оборудование. Циклоны. <http://www.tverclima.ru/produktsiya/vzp> (дата обращения 11.12.2019).
17. Циклон СК-ЦН-34. https://venttehnica.ru/ciklony_sk-cn-34 (дата обращения 20.09.2020 г.).

References:

1. Shopin, V.M. (2014). *Creation and application of processes and devices for capturing target products in production of carbon black* (Ph.D. dissertation). Omsk: Institute of Hydrocarbons Processing of the Siberian Branch of the RAS (in Russ.).
2. Ivanovsky, V.I. (2004). *Carbon black: Processes and devices*. Omsk: JSC "Carbon black" (in Russ.).
3. Orlov, V.Yu., Komarov, A.M., & Lyapina, L.A. (2002). *Production and use of carbon black for rubbers*. Yaroslavl: Publishing house Alexander Rutman (in Russ.).
4. Gyulmisaryan, T.G., & Levenberg, I.P. (2018). Technical carbon in the coming years. *Tekhnologii nefi i gaza = Oil and Gas Technologies*, 3(116), 3 - 8 (in Russ.).
5. Shurupov, C.V. (2009). Regularities of the formation of dispersed carbon during isothermal pyrolysis of hydrocarbon raw materials. *Gazokhimiya = Gas Chemistry*, 9, 64 - 72 (in Russ.).
6. GOST (State Standard) 7885-86. Technical carbon for rubber production. Specifications (in Russ.).
7. Baan, R.A. (2007). Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: recent evaluations by an IARC Monographs Working Group. *Inhalation Technology, International Forum for Respiratory Research*, 19, 213 - 228. <https://doi.org/10.1080/08958370701497903>
8. Niranjana, R., & Thakur, A.K. (2017). The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Front. Immunol.*, 8, 763. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763>
9. Timonin, A.S. (2019). *Environmental engineering directory*. Vol. 1. M.; Vologda: Infra-Inzheneriya (in Russ.).
10. Krasovitsky, Yu.V., Nikolaev, V.I., Piglovsky, N.V., & Fedorova, M.N. (2010). Design, calculation and aerodynamic optimization of vortex dust collectors in the production of building materials. *Stroitel'nye Materialy = Construction Materials*, 5, 84 - 87 (in Russ.).
11. Sergina, N.M., Abduldzhali, M.S.A., & Abramova, L.M. (2015). Dust collectors with counter swirling flows in dust emission treatment systems in building materials production. *Inzhenernyi Vestnik Dona = Engineering Journal of Don*, 3(37), 104 (in Russ.). <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3218> (accessed 20.10.2020).
12. Misyulya, D.I., Kuzmin, V.V., & Markov, V.A. (2012). Comparative analysis of the technical characteristics of cyclone dust collectors. *Truby BGTU. Khimiya i Tekhnologiya Neorganicheskikh Veshchestv = Proceedings of BSTU. Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, 3, 154 - 163 (in Russ.).
13. Sazhin, B.S., Sazhina, M.B., Sazhin, V.B., Aparushkina, M.A., Osmanov, Z.N., Kushpanov, E.R., & Peskova, V.V. (2012). Analysis of the hydrodynamic features of vortex devices in order to clarify the area of their rational use. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 26(1), 99 - 103 (in Russ.).
14. Lyandzberg, A.R., & Latkin, A.S. (2004). *Vortex heat exchangers and swirling condensation*. Petropavlovsk-Kamchatsky: Kamchatka State Technical University (in Russ.).
15. Nesterov, V.A. (2014). *Improving the efficiency of inertial gas cleaning equipment by applying high-intensity ultrasonic fields* (Ph.D. dissertation). Biysk: Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (in Russ.).
16. Gas cleaning equipment. Cyclones. <http://www.tverclima.ru/produktsiya/vzp> (accessed 11.12.2019).
17. Cyclone SC-CN-34. https://venttehnica.ru/ciklony_sk-cn-34 (accessed 20.09.2020).



Получение биоводорода из молочной сыворотки методом непрерывной темновой анаэробной ферментации в аппаратах двух типов: этап запуска процесса

Э. Р. Михеева¹, И. В. Катраева²✉, Д. Л. Ворожцов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Н. Новгород, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет», г. Н. Новгород, Россия, e-mail: lab4-5@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.10.2020 г., после доработки: 09.12.2020 г., принята в печать: 11.12.2020 г.

Аннотация – Производство биоводорода (H₂) из возобновляемых источников энергии (отходов производства и потребления) является перспективным направлением развития энергетической отрасли промышленности. H₂ считается уникальным энергоносителем с высоким выходом энергии (122 кДж/г). Представленная работа посвящена изучению процесса запуска непрерывной анаэробной ферментации молочной сыворотки в мезофильных условиях с получением водород содержащего биогаз в реакторах двух типов: с неподвижной загрузкой (затопленный биофильтр – anaerobic filter, AF) и подвижной загрузкой (аппарат с кипящим слоем загрузки – fluidized bed loading, AFB). Инактивацию метаногенов проводили термическим методом (30 мин, 90°C). На начальной стадии процесса оптимальным является режим с гидравлическим временем удерживания (hydraulic retention time, HRT) 12–14 сут, нагрузкой по органическому веществу (organic loading rate, OLR) 1,88–2,25 кг ХПК/(м³·сут). Данный режим позволяет начать работу со стабильной генерацией биогаза с содержанием водорода в нем 15,9% (для AF) и 11,4% (для AFB) и поддержанием pH среды 5,72. В реакторе AF-типа общее количество образовавшегося за 17 сут темновой анаэробной ферментации биогаза было больше, чем в реакторе с AFB-типа. Содержание масляной кислоты превышало содержание уксусной кислоты в обоих реакторах.

Ключевые слова: биоводород, молочная сыворотка, темновая анаэробная ферментация, инактивация метаногенов, иммобилизация биомассы.

Utilization and biodegradation of wastes

Biohydrogen production from milk whey by continuous dark anaerobic fermentation in apparatus of two types: start-up stage

Elza R. Mikheeva¹, Inna V. Katraeva²✉, and Dmitriy L. Vorozhtsov¹

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

²Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering,
Nizhny Novgorod Russia, e-mail: lab 4-5@mail.ru

Received: November 30, 2020, Revised: December 9, 2020, Accepted: December 11, 2020

Abstract – Production of biohydrogen (H_2) from renewable energy sources (production and consumption waste) is an upcoming trend in energy industry. H_2 is considered as a unique energy carrier with a high energy yield (122 kJ/g). The paper presents the results of investigating the start-up stage of the process of continuous dark fermentation of milk whey under mesophilic conditions with the production of hydrogen-containing biogas in two types of reactors: with a fixed feed (flooded biofilter – anaerobic filter, AF) and with a movable load (apparatus with fluidized bed loading – AFB). Methanogens are inactivated by the thermal method (90°C, 30 min). At the initial stage of the process, the optimal regime is achieved with hydraulic retention time of 12–14 days, and organic loading rate of 1.88–2.25 kg COD/(m³·day). This mode makes it possible to run the process with a stable biogas generation with hydrogen content of 15.9% (for AF) and 11.4% (for AFB) and maintaining the pH of the medium at 5.72. The total amount of biogas formed over 17 days of dark anaerobic fermentation processing in the AF-type reactor was greater than in the AFB-type reactor. The butyric acid content exceeded the acetic acid content in both types of reactors.

Keywords: biohydrogen, milk whey, dark anaerobic fermentation, inactivation of methanogens, immobilization of biomass.

ВВЕДЕНИЕ

Технология производства биоводорода – это новый способ усовершенствования переработки отходов с когенерацией энергии. Кроме того, водород обладает высокой энергетической ценностью (122 кДж/г), является возобновляемым источником энергии в отличие от других известных видов топлива на углеродной основе, без вредного воздействия на окружающую среду, поскольку во время сгорания в качестве побочных продуктов он выделяет только водяной пар. Технологии производства биоводорода можно поддерживать двумя основными путями: (а) светозависимая реакция (биофотоллиз и фотоферментация) и (б) светонезависимая реакция (темновая ферментация и электрогенез). Светозависимая реакция может катализироваться фотосинтезирующими бактериями, тогда как темновая анаэробная ферментация (ТАФ) катализируется гетеротрофной бактериальной группой факультативных и облигатных анаэробов. Биологическое производство водорода путем ТАФ может считаться экологически безопасным, поскольку в процессе используются органические отходы и органические вещества из сточных вод и не применяются ископаемые виды топлива [1].

Молочная сыворотка (МС) представляет собой высококонцентрированный жидкий отход, образующийся в процессе производства творога, кефира и некоторых видов сыров из молока. МС характеризуется высоким содержанием органических веществ, составляющим от 25 до 80 г ХПК/л (ХПК – химическое потребление кислорода). Ежегодное производство молока в России составляет более 30 млн т, при этом удельное образование МС оценивается в 0,8–0,9 л на литр переработанного молока [2]. Благодаря высокому содержанию в ней лактозы (45–50 г/л), белков (6–8 г/л),

липидов (4–5 г/л), а также входящих в состав молока макро- и микроэлементов, водо- и жирорастворимых витаминов, МС можно использовать в качестве недорогого сырья для производства биотоплива, в частности, биоводорода путем ее переработки методом ТАФ [1–3]. Теоретически, из 1 моля лактозы можно получить 8 моль водорода. Однако реальный выход зависит от многих факторов и редко превышает 4 моль H_2 /моль лактозы [4].

Режим ТАФ и конфигурация биореактора являются значимыми факторами в производстве водорода, влияющими на процессы взаимодействия между органическими отходами и производителями водорода, на скорость разбавления биомассы, условия перемешивания и массообмена. В зависимости от режима подачи, производство биоводорода может осуществляться в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах. Наибольшее количество работ было проведено в режиме периодической ферментации, поскольку этот режим относительно прост в аппаратном исполнении и в управлении [5]. В полунепрерывном режиме работы реактора органический субстрат обрабатывается последовательно, включая стадии подачи, реакции, осаждения и удаления [6]. Полунепрерывный режим рекомендуется для вязких субстратов и твердой органической биомассы, такой как пищевые отходы и лигноцеллюлозная биомасса, где физический контакт между субстратом и микроорганизмами ограничен, и такой режим работы реактора обеспечивает лучшую скорость гидролиза, предотвращая засорение труб, и сохраняет эффективную концентрацию биомассы. В непрерывном режиме производится постоянная подача питательных веществ и удаление продуктов ферментации/переработки. Для коммерческих и промышленных целей работа в непрерывном режиме является предпочтительнее [7].

Нами были проведены исследования в реакторах непрерывного действия двух типов: с неподвижной загрузкой (затопленный биофильтр – anaerobic filter) – далее по тексту «реактор AF» и с подвижной загрузкой (аппарат с кипящим слоем загрузки – fluidized bed loading) – далее «реактор AFB». Для осуществления бактериальной иммобилизации используются различные типы вспомогательных материалов: активированный уголь, альгинатный гель, полиэфирное волокно, пористые стеклянные шарики, скорлупа яиц и лигноцеллюлозные отходы, такие как стебель бамбука, скорлупа арахиса, кокосовая койра и др. [8–11]. В качестве биофильтра/иммобилизующего материала в представленной статье использовались кусочки полиуретановой пены размером 9 x 9 x 9 мм.

Целью работы было сравнить характеристики запуска процесса непрерывной ТАФ МС в мезофильных условиях ($37 \pm 1^\circ C$) в реакторах двух типов: AF и AFB.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Субстраты и инокулянты

В качестве субстрата была использована молочная сыворотка, образующаяся при производстве творога (ХПК исходной молочной сыворотки ($ХПК_{исх}$) = 30,0 г/л; pH=3,77; содержание сухих веществ (СВ) 3,77%;

минеральная часть 12,71% СВ; содержание органической части сухих веществ (оСВ) составило 87,29% СВ; соотношение содержания общего углерода к общему азоту (C_{tot}/N_{tot}) составило 31,8.

Поскольку рН исходной молочной сыворотки был низким, то перед подачей в реактор рН доводили вручную до 7,0 раствором 1 М NaOH. Подготовленную сыворотку (суточное количество) заливали в предварительные емкости, из которых осуществлялась ее подача в реакторы в автоматическом режиме через установленные промежутки времени.

Молочную сыворотку хранили в холодильнике при 4°C. Перед подачей в реактор сыворотку не стерилизовали, поскольку было показано, что для стабильного образования водорода достаточно обеспечить хранение сыворотки при 4°C [12].

Дополнительно в МС подавали раствор минеральных элементов (1 мл/л): KH_2PO_4 (3 г/л), K_2HPO_4 (7 г/л), $MgSO_4$ (1 г/л), $(NH_4)_2SO_4$ (1 г/л).

В качестве источника анаэробной культуры использовали мезофильный анаэробный ил, взятый из промышленного UASB реактора, очищающего сточные воды пивоваренного завода (СВ = 10,96%, оСВ = 88,3% СВ) – далее по тексту «инокулят». Инокулят предварительно культивировали при $37 \pm 1^\circ C$ в течение недели и фильтровали через сито с размером пор 0,2 мм. В реакторы загружали жидкую фракцию менее 0,2 мм. Затем для инактивации метаногенов инокулят выдерживали 30 мин при 90°C.

Среди различных технологий предварительной обработки метод температурного шока получил широкое признание в качестве подходящего способа подготовки инокулята, производящего водород, из-за относительно простого и эффективного метода подавления потребителей водорода и селективного обогащения инокулята спорулирующими водород-продуцирующими бактериями [13–15].

Постановка эксперимента

Изучение анаэробного процесса ТАФ МС проводили в мезофильных условиях при $(37 \pm 1)^\circ C$. Лабораторная установка включала в себя два идентичных аппарата из полипропилена, каждый из которых имел рабочий объем 0,8 л.

Для создания мезофильных условий аппараты были помещены в суховоздушный шкаф с принудительной конвекцией FD 53 (Binder, Германия), оборудованный в верхней части шлюзом для вывода шлангов и кабелей. Подача субстрата и откачка сброженной массы осуществлялась автоматически в соответствии с заданным временем. Насосы рециркуляции, обеспечивающие требуемую скорость восходящего потока жидкости, работали круглосуточно в заданном режиме. В реакторах были установлены сетки для удержания на них загрузочного материала.

Лабораторный стенд позволял варьировать гидравлическое время удерживания (HRT – hydraulic retention time), нагрузку по органическому веществу (OLR – organic loading rate), скорость восходящего потока жидкости, частоту подачи субстрата и откачки сброженной массы, изменять

температурный режим, производить замену загрузочного материала и др. Технологические и конструктивные особенности лабораторной установки, схема которой представлена на рисунке 1, позволяют проводить исследования по повышению эффективности и оптимизации процессов анаэробного сбраживания, в частности, процесса ТАФ.

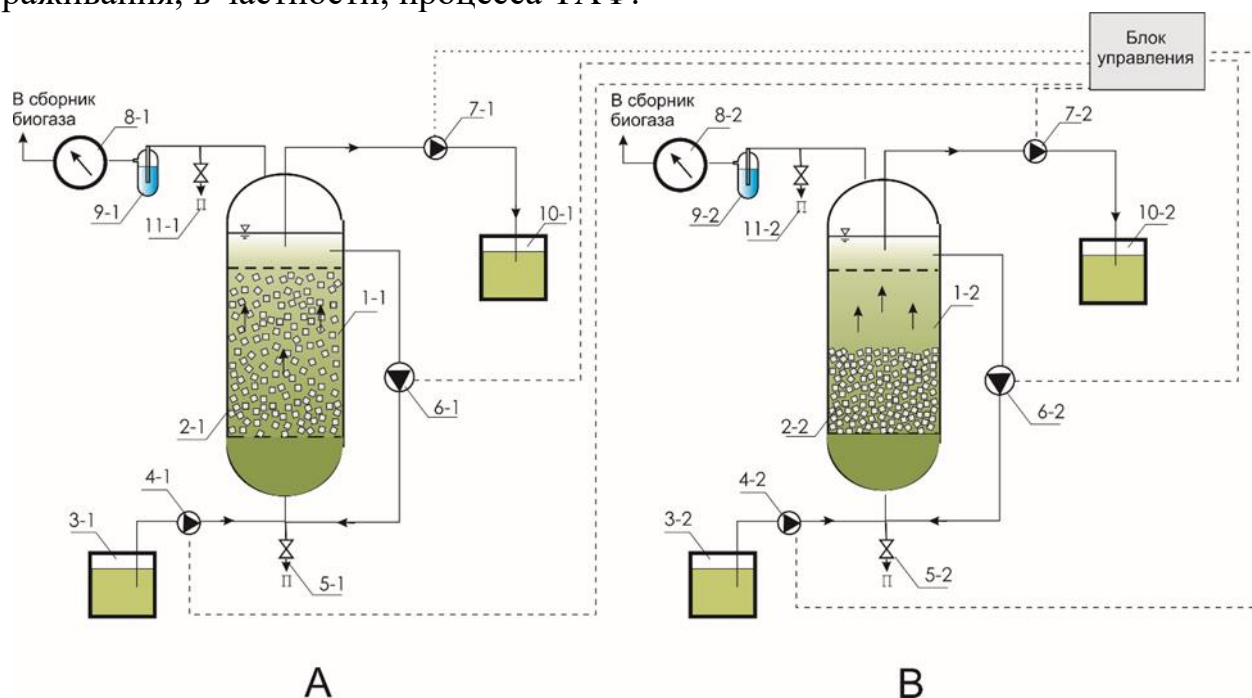


Рис. 1. Схема лабораторной установки. А – аппарат с кипящим слоем загрузки (АФВ): 1-1 аппарат; 2-1 загрузочный материал; 3-1 емкость с исходным субстратом; 4-1 насос подачи субстрата; 5-1 пробоотборник; 6-1 насос рециркуляции; 7-1 насос откачки сброженного субстрата; 8-1 счетчик биогаза; 9-1 гидрозатвор; 10-1 емкость для сброженного субстрата; 11-1 пробоотборник биогаза. В – анаэробный биофильтр (АФ): 1-2 аппарат; 2-2 загрузочный материал; 3-2 емкость с исходным субстратом; 4-2 насос подачи субстрата; 5-2 пробоотборник; 6-2 насос рециркуляции; 7-2 насос откачки сброженного субстрата; 8-2 счетчик биогаза; 9-2 гидрозатвор; 10-2 емкость для сброженного субстрата; 11-2 пробоотборник биогаза.

Fig. 1. Diagram of laboratory setup. А – apparatus with fluidized bed loading (AFB): 1-1 apparatus; 2-1 loading material; 3-1 container with starting substrate; 4-1 pump of substrate supply; 5-1 sampler; 6-1 recirculation pump; 7-1 pump for unloading fermented substrate; 8-1 biogas counter; 9-1 water seal; 10-1 container for fermented substrate; 11-1 biogas sampler. В – anaerobic biofilter (AF): 1-2 apparatus; 2-2 loading material; 3-2 container with starting substrate; 4-2 substrate supply pump; 5-2 sampler; 6-2 recirculation pump; 7-2 pump for unloading fermented substrate; 8-2 biogas counter; 9-2 water seal; 10-2 capacity for fermented substrate; 11-2 biogas sampler.

В обоих реакторах процесс ТАФ осуществлялся в режиме постоянной рециркуляции со скоростью восходящего потока жидкости 11,2 м/ч для АФВ и 3,0 м/ч для АФ. Выбранная скорость для АФВ обеспечивала ожигение загрузочного материала, для АФ – достаточный массообмен и отделение биогаза.

Исследования запуска процесса ТАФ в двух реакторах с получением биоводорода проводились в течение 17 сут, при этом изменялись два параметра: нагрузка по органическому веществу и гидравлическое время

удерживания. Для иммобилизации биомассы в АФ и АFB были использованы кусочки пенополиуретана размером 0,9 x 0,9 x 0,9 см, суммарный объем которых составил 260 мл, объем инокулята, который был залит в каждый из реакторов, составил 800 мл.

Изменения гидравлического времени удерживания, нагрузки по органическому веществу и pH в ходе проведения эксперимента по запуску непрерывного процесса получения биоводорода путем ТФ в реакторах АФ и АFB представлены на рисунке 2.

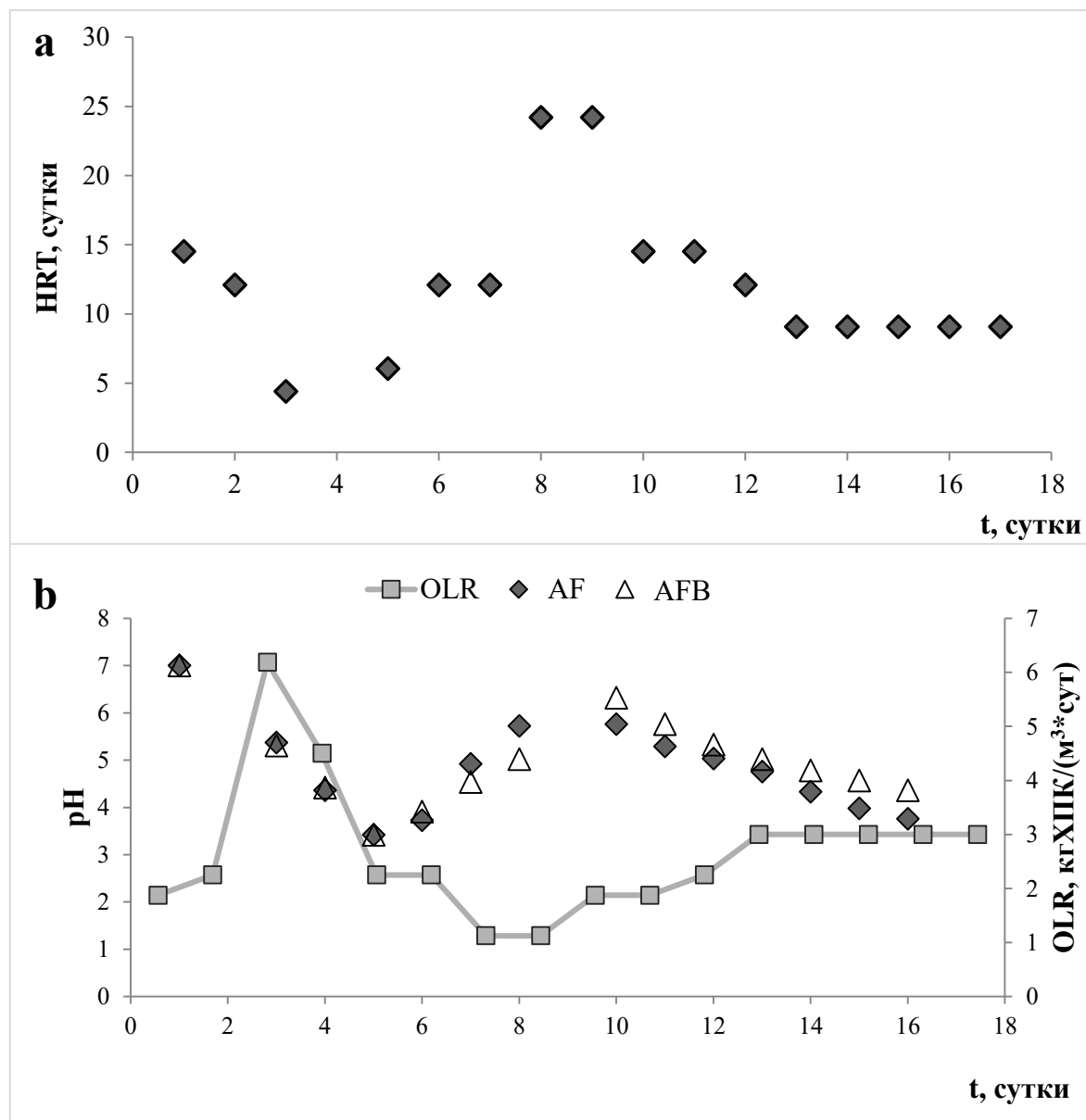


Рис. 2. Временные профили: (а) HRT, (б) pH в зависимости от OLR.

Fig. 2. Time profiles for: (a) HRT, (b) pH versus OLR.

Аналитические методы

Для измерения объема образующегося биогаза использовали газовый счетчик MilliGascounter (RITTER, Германия). Состав биогаза определяли с использованием газового хроматографа GC-2010 Plus (Shimadzu, Япония). Содержание общего углерода (C_{total}) и общего азота (N_{total}) определяли на

элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar, Германия). Количество и состав летучих жирных кислот (ЛЖК), образующихся в процессе анаэробной ферментации, определяли на хромато-масс-спектрометре GCMSQP2010 Ultra (Shimadzu, USA), условия и режим работы которого описан нами ранее [16]. Содержание сухого вещества (СВ) определяли после высушивания образцов до постоянной массы при 105°C. Зольный остаток определяли при сжигании сухого образца в муфельной печи при 600°C. Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли бихроматным методом, pH измеряли с помощью портативного pH-метра WTW pH 3110 SET (WTW, Германия). Измерения проводили в двух повторностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что температура сбраживания, pH, ORL и HRT играют важную роль в процессе ТФ с получением биоводорода [17]. HRT является одним из ключевых параметров управления процессом сбраживания, влияющим на непрерывное производство водорода. С помощью HRT можно осуществлять контроль микробиологических процессов, регулировать метаболический путь микроорганизмов, благоприятный для эффективного производства водорода. Длительное HRT способствует росту потребителей водорода, главным образом, архей. Тогда как слишком короткое HRT приводит к вымыванию активной биомассы и ухудшению характеристик реактора. Оптимизация HRT имеет первостепенное значение для масштабного, долгосрочного и устойчивого производства водорода.

Первые двое суток реакторы работали при HRT $12,1 \div 14,5$ сут и значениях OLR $1,88 \div 2,25$ кг ХПК/(м³·сут), наблюдали небольшое выделение биогаза. На третьи сутки OLR увеличили до 6,2 кг ХПК/(м³·сут) (HRT = 4,4 сут), при этом образовывалось 177 мл/сут (для AF) и 188 мл/сут (для AFB) биогаза с содержанием водорода 1,6 об.% (для AF) и 1,2 об.% (для AFB), метан в газе отсутствовал в обоих реакторах, что свидетельствовало об эффективности предварительной термической инактивации метаногенов. Дальнейшее продолжение работы при указанных нагрузках привело к быстрому снижению pH до 3,42 для обоих реакторов на шестые сутки эксперимента, выделение биогаза при этом прекратилось.

После увеличения значения HRT до 24,2 сут выделение биогаза вновь возобновилось, а значение pH плавно поднялось до 5,72 (AF) и 5,02 (AFB). При HRT 14,5 сут наблюдали стабильную работу реакторов с уровнем pH = 5,72 и выходом водорода 15,9% (AF) и 11,4% (AFB), выход биогаза значительно увеличился. Повторное уменьшение значения HRT до 9 сут на 13 сутки эксперимента вновь привело к понижению pH, снижению количества биогаза и снижению содержания водорода в нем до 2,5% (AF) и 8,6% (AFB). Метан в биогазе отсутствовал, углекислый газ составлял остальную часть биогаза.

Таким образом, было выявлено, что при запуске реакторов AF и AFB при OLR = 1,13–2,25 кг ХПК/м³·сут и HRT 12–14 сут процесс выделения водородсодержащего биогаза при анаэробном сбраживании МС протекал

наиболее стабильно и эффективно, pH системы сохранялся выше 5,0; метан в биогазе не обнаруживался.

На начальном этапе исследований наблюдали незначительный вынос биомассы из AFB реактора при откачке сброженной жидкости. В результате темновой анаэробной ферментации в реакторе AF выделилось больше биогаза (54,68 мл/г ХПК), чем в реакторе AFB (52,04 мл/г ХПК). Удельная скорость образования биогаза была практически одинаковой в обоих реакторах (рисунок 3).

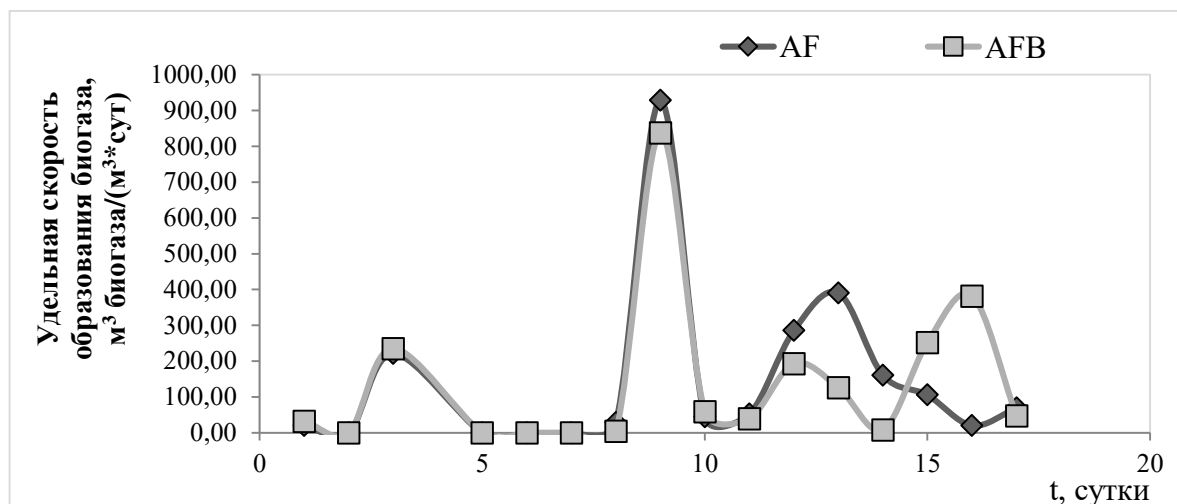


Рис. 3. Удельная скорость образования биогаза в реакторах.

Fig. 3. Specific rate of biogas formation in reactors.

Wen-Hsing Chen и соавт. [17] показали, что чем выше концентрация обезжиренного сухого молока, тем выше выход водорода (119 мл/г ХПК). Они выявили, что при концентрации субстрата более 64 г ХПК/л происходит обратный процесс и количество водорода в биогазе снижается. Причиной этого являлось резкое снижение pH ниже 4,0.

Таким образом, было установлено, что для обоих реакторов типа AF и AFB, имеющих различную скорость восходящего потока жидкости, при их запуске оптимальные значения ORL и HRT одинаковы. Однако в AF аппарате наблюдали образование большего количества биогаза и водорода.

Определение количества продуктов ферментации, таких как ЛЖК, важно для оценки их роли в качестве регулятора переключения метаболических путей анаэробных бактерий, продуцирующих водород, ацидогенеза (получения биоводорода) в сольвентогенез (производство ацетона, этанола, пропанола и бутанола). Сообщалось, что некоторые ЛЖК токсичны, или ингибируют деятельность водород производящих бактерий. По мнению Van Ginkel S. и соавт. [18], масляная кислота более токсична, чем уксусная кислота при производстве водорода, однако до сих пор неизвестны пороговые значения концентраций этих кислот, переключающих метаболические пути ацидогенеза в сольвентогенез. Ориентировочно, авторы упоминают значения от 2 до 30 mM недиссоциированных форм кислот. Другим важным фактором, регулирующим процесс метаболического переключения, является pH. Оптимальное значение pH для сольвентагенеза является pH 4,5, тогда как для ацидогенеза – pH 5,5 или

выше. G. Davila-Vazquez и соавт. [6] считают, что высокое парциальное давление водорода (p_{H_2}) в реакционной среде – одна из причин низкого производства водорода, поскольку при p_{H_2} больше 0,0001 атм. метаболические пути, приводящие к образованию уксусной кислоты, переключаются на пути производства других продуктов, таких как, например, бутановая кислота. При анализе состава ЛЖК в реакционной среде нами было выявлено, что процесс ферментации идет по пути образования масляной кислоты, содержание уксусной кислоты в обоих реакторах было не более 1670 мг/л (27,81 мМ) при рН более 5,0. Аналогичным образом, G. Davila-Vazquez и соавт. [6] при исследовании процесса анаэробного сбраживания при 37°C высушенной сырной сыворотки наблюдали снижение содержания уксусной кислоты до 30 мМ, бутановой кислоты до 40 мМ при нагрузке 15 г/л и рН 6,0. Наибольший выход водорода авторы наблюдали при нагрузке 25 г сыворотки/л, рН 7,5 при концентрации уксусной кислоты и бутановой кислоты 60 мМ (1 : 1). При сбраживании сырной сыворотки авторы при изменении нагрузки наблюдали колебание рН в диапазоне 4,3–6,1, что аналогично результатам, полученным нами в представленной работе. Следует отметить и необходимость проведения процесса предварительной термической инактивации метаногенов в смешанном инокуляте. Несмотря на низкие значения рН, лабораторные исследования показали, что снижение рН ниже 5,5 ингибирует метаногенез. Снижение рН примерно до 3,5 приведет к полному подавлению производства метана. В полевых исследованиях было показано, что подкисление до рН 4,8 привело к неполному ингибированию метаногенеза, что снизило скорость продукции метана примерно до 50% от контрольной [19]. В то же время Kim с соавт. [20] показали, что при культивировании мезофильного метаногенного сообщества в полунепрерывном режиме ферментера с глюкозой в качестве субстрата и временем гидравлического удержания в течение 9 сут низкое значение рН (4,5) не оказывало ингибирующего влияния на процесс гидрогенотрофного метаногенеза. Использование нами в реакторах пористого иммобилизующего материала (пенополиуретана) позволяет сделать предположение, что внутри пор существуют ниши с нейтральным рН – своеобразные центры инициирования метаногенеза. Наличие различий в значениях рН, влажности и концентрации ЛЖК в разных зонах реактора способствуют проявлению метаногенной активности и при низких рН. К тому же известно, что как только рН достигает нейтральных значений, активность метаногенеза увеличивается в несколько раз [21]. Поэтому показатели рН 5,5 не являются исчерпывающим аргументом, позволяющим сделать вывод об ингибировании активности метаногенов за счет рН. Следовательно, в реакторах с иммобилизующими агентами для получения биоводорода является необходимым процесс предобработки и предварительной инактивации метаногенов.

Известно, что ингибирование процесса образования водорода возможно бутановой кислотой ($pK_a = 4,81$) при рН 4,8, которая способствует увеличению концентрации недиссоциированной формы кислоты в реакционной среде. Поэтому поддержание рН в области более высоких значений позволит преодолеть ингибирование процесса образования водорода. В соответствии с

полученными нами результатами, при pH 6,32 содержание масляной кислоты в реакционной среде AFB реактора было 2,86 г/л, тогда как при уменьшении pH до 5,3 содержание бутановой кислоты увеличилось в 1,76 раза, а уксусной кислоты увеличилось в 2,28 раза. Аналогично и для реактора AF наблюдали увеличение содержания масляной кислоты в 1,22 раза, тогда как содержание уксусной кислоты уменьшилось в 1,91 раз (рисунок 4).

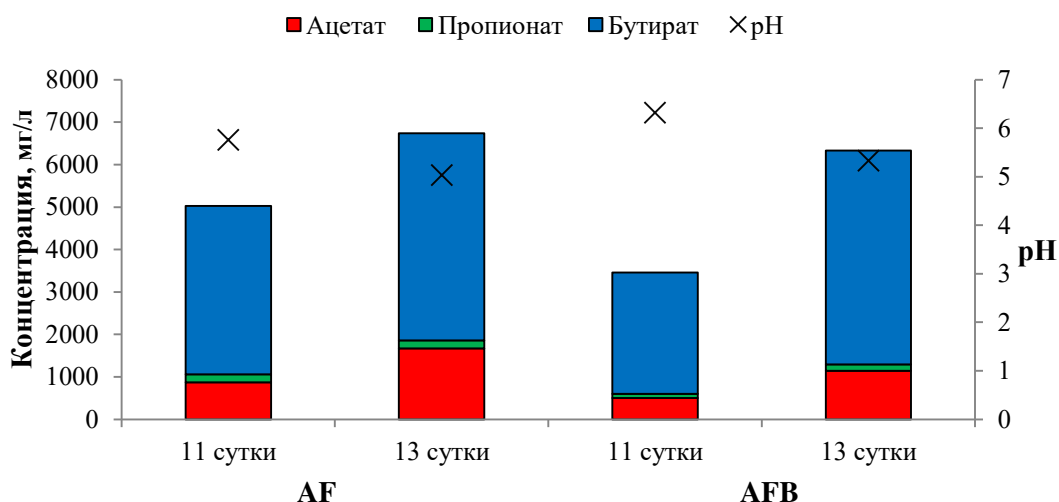


Рис. 4. Содержание ЛЖК в сброженной жидкости для аппаратов AF и AFB.

Fig. 4. Content of volatile fatty acids in fermented liquid for AF and AFB reactors.

G. DavilaVazquez и соавт. [6] выявили, что при pH 8,12 и 7,5 образуется большое количество ЛЖК, которые резко снижают pH. С другой стороны, ЛЖК являются основными субстратами для метанового сбраживания и большое их количество на первой стадии сбраживания сыворотки позволит увеличить количество легко доступного субстрата для второй ступени анаэробного сбраживания – метаногенеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного эксперимента по запуску процесса темновой анаэробной ферментации молочной сыворотки с получением биоводорода в аппаратах типа AF и AFB было выявлено, что на начальной стадии процесса оптимальным является режим с гидравлическим временем удерживания 12–14 сут и нагрузкой по органическому веществу $1,88 \div 2,25$ кг ХПК/(м³·сут). Данный режим позволяет начать работу со стабильной генерацией биогаза с содержанием водорода в нем 15,9% (AF) и 11,4% (AFB) и поддержанием pH среды 5,72.

На начальном этапе работы аппаратов в реакторе с неподвижной загрузкой (биофильтр) общее количество образовавшегося биогаза было выше, чем в реакторе с подвижной загрузкой (аппарат с кипящим слоем); при резком увеличении объемной нагрузки по органическому веществу выше 2,25 кг ХПК/(м³·сут) наблюдается резкое закисление реакционной среды и снижение

выработки биогаза: содержание масляной кислоты в реакционной среде превышало содержание уксусной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-25042.

Авторы выражают благодарность ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского за предоставленное оборудование.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially supported by the Federal State Budgetary Institution “Russian Foundation for Basic Research” as part of scientific project No. 18-29-25042.

The authors express their gratitude to the Common Use Centre “New Materials and Resource-saving Technologies” of Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod for the equipment provided.

Список литературы:

1. Banu J.R., Kannah R.Y., Kavitha S., Usman T.M.M., Gunasekaran M., Kumar G., Kim S-H. (2020). Biohydrogen: resource recovery from industrial wastewater. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 51 - 87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64321-6.00004-5>
2. Carvalho F., Prazeres A.R., & Rivas J. (2013). Cheese whey wastewater: characterization and treatment. *Sci. Total Environ.*, 445-446, 385 - 396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>
3. De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Poletti A., Pomi R., Spiga D. (2014). Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: influence of pH. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 20930 - 20941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.046>
4. Calli B., Schoenmaekers K., Vanbroekhoven K., Diels L. (2008). Dark fermentative H₂ production from xylose and lactose – Effects of on-line pH control. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(2), 522 - 530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.012>
5. Pandey A., Mohan S.V., Chang J.-S., Hallenbeck P.C., Larroche C. (2019). *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biohydrogen*. Second Edition. Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-444-64203-5.00004-6
6. Davila-Vazquez G., Alatrisme-Mondragon F., Leon-Rodriguez A., & Razo-Flores E. (2008). Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: Influence of initial substrate concentration and pH. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(19), 4989 - 4997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.065>
7. Sivagurunathan P., Kumar G., Pugazhendhi A., Zhen G., Kobayashi T., Xu K. (2017). *Biohydrogen production from wastewaters*. In: *Biological wastewater treatment and resource recovery*. IntechOpen. DOI: 10.5772/65891
8. Akinbomi J., Wikandari R., Taherzadeh M.J. (2015). Enhanced fermentative hydrogen and methane production from an inhibitory fruit-flavored medium with membrane-encapsulated cells. *Membranes*, 5(4), 616 - 631. <https://doi.org/10.3390/membranes5040616>
9. Andreani C.L., Torres D.G., Schultz L., de Carvalho K.Q., Gomes S.D. (2015). Hydrogen production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. *Eng. Agric.*, 35(3), 578 - 587. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n3p578-587/2015>

10. Kirli B., Kapdan I.K. (2016). Selection of microorganism immobilization particle for dark fermentative biohydrogen production by repeated batch operation. *Renew. Energy*, 87(1), 697 - 702. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.003>
11. Gokfiliz P., Karapinar I. (2017). The effect of support particle type on thermophilic hydrogen production by mobilized batch dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(4), 2553 - 2561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.041>
12. Lima D.M.F., Inoue R.K., Rodrigues J.A. D., Ratusznei S.M., Zaiat M. (2015). Biohydrogen from cheese whey treatment in an AnSBBR: achieving process stability. *Brazilian J. Chem. Engin.*, 32(2). <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003342>
13. Preethic, Usman T.M.M., Banu J.R., Gunasekaran M., Kumar G. (2019). Biohydrogen production from industrial wastewater: An overview. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100287. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100287>
14. Ren N.-Q., Guo W.-Q., Wang X.-J., Xiang W.-S., Liu B.-F., Wang X.-Z., Ding J., Chen Z.-B. (2008). Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4318 – 4324. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.003>
15. Kumar G., Bakonyi P., Sivagurunathan P., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K., Lin C.-Y. (2015). Improved microbial conversion of de-oiled Jatropha waste into biohydrogen via inoculum pretreatment: process optimization by experimental design approach. *Biofuel Research Journal*, 5, 209 - 214. DOI: [10.18331/BRJ2015.2.1.7](https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.1.7)
16. Mikheeva E.R., Katraeva I.V., Vorozhtsov D.L., Litti Yu.V., Nozhevnikova A.N. (2020). Efficiency of two-phase anaerobic fermentation and the physicochemical properties of the organic fraction of municipal solid waste processed in a vortex-layer apparatus. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 56(6), 736 - 742. <https://doi.org/10.1134/S0003683820060113>
17. Chen W.-H., Sung S., Chen S.-Y. (2009). Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 227 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.061>
18. Van Ginkel S.W., Oh S.-E., Logan B.E. (2005). Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(15), 1535 - 1542. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.017>
19. Walichnowski A.Z., Lawrence S.G. (1982). Studies into the effects of cadmium and low pH upon methane production. *Hydrobiologia*, 91, 559 - 569. <https://doi.org/10.1007/BF00000054>
20. Kim I.S., Hwang M.H., Jang N.J., Hyun S.H., Lee S.T. (2004). Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(11), 1133 - 1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.017>
21. Цавкелова Е.А., Нетрусов А.И. (2012). Получение биогаза из целлюлозосодержащих субстратов (обзор). *Прикладная биохимия и микробиология*, 48(4), 469 - 483.

References:

1. Banu, J.R., Kannah, R.Y., Kavitha, S., Usman, T.M.M., Gunasekaran, M., Kumar, G., & Kim, S.-H. (2020). Biohydrogen: resource recovery from industrial wastewater. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 51 - 87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64321-6.00004-5>
2. Carvalho, F., Prazeres, A.R., & Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: characterization and treatment. *Sci. Total Environ.*, 445-446, 385 - 396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>
3. De Gioannis, G., Friargiu, M., Massi, E., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., & Spiga, D. (2014). Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: influence of pH. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 20930 - 20941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.046>

4. Calli, B., Schoenmaekers, K., Vanbroekhoven, K., & Diels, L. (2008). Dark fermentative H₂ production from xylose and lactose – Effects of on-line pH control. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(2), 522 - 530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.012>
5. Pandey, A., Mohan, S.V., Chang, J.-S., Hallenbeck, P.C., & Larroche, C. (2019). *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biohydrogen*. Second Edition. Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-444-64203-5.00004-6
6. Davila-Vazquez, G., Alatrisme-Mondragon, F., Leon-Rodriguez, A., & Razo-Flores, E. (2008). Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: Influence of initial substrate concentration and pH. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(19), 4989 - 4997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.065>
7. Sivagurunathan, P., Kumar, G., Pugazhendhi, A., Zhen, G., Kobayashi, T., & Xu, K. (2017). *Biohydrogen production from wastewaters*. In: *Biological wastewater treatment and resource recovery*. IntechOpen. DOI: 10.5772/65891
8. Akinbomi, J., Wikandari, R., & Taherzadeh, M.J. (2015). Enhanced fermentative hydrogen and methane production from an inhibitory fruit-flavored medium with membrane-encapsulated cells. *Membranes*, 5(4), 616 - 631. <https://doi.org/10.3390/membranes5040616>
9. Andreani C.L., Torres D.G., Schultz L., de Carvalho K.Q., Gomes S.D. (2015). Hydrogen production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. *Eng. Agric.*, 35(3), 578 - 587. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n3p578-587/2015>
10. Kirli, B., & Kapdan, I.K. (2016). Selection of microorganism immobilization particle for dark fermentative biohydrogen production by repeated batch operation. *Renew. Energy*, 87(1), 697 - 702. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.003>
11. Gokfiliz, P., & Karapinar, I. (2017). The effect of support particle type on thermophilic hydrogen production by mobilized batch dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(4), 2553 - 2561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.041>
12. Lima, D.M.F., Inoue, R.K., Rodrigues, J.A. D., Ratusznei, S.M., & Zaiat, M. (2015). Biohydrogen from cheese whey treatment in an AnSBBR: achieving process stability. *Brazilian J. Chem. Engin.*, 32(2). <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003342>
13. Preethic, Usman, T.M.M., Banu, J.R., Gunasekaran, M., & Kumar, G. (2019). Biohydrogen production from industrial wastewater: An overview. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100287. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100287>
14. Ren, N.-Q., Guo, W.-Q., Wang, X.-J., Xiang, W.-S., Liu, B.-F., Wang, X.-Z., Ding, J., & Chen, Z.-B. (2008). Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4318 - 4324. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.003>
15. Kumar, G., Bakonyi, P., Sivagurunathan, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Lin, C.-Y. (2015). Improved microbial conversion of de-oiled Jatropha waste into biohydrogen via inoculum pretreatment: process optimization by experimental design approach. *Biofuel Research Journal*, 5, 209 - 214. DOI: [10.18331/BRJ2015.2.1.7](https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.1.7)
16. Mikheeva, E.R., Katraeva, I.V., Vorozhtsov, D.L., Litti, Yu.V., & Nozhevnikova, A.N. (2020). Efficiency of two-phase anaerobic fermentation and the physicochemical properties of the organic fraction of municipal solid waste processed in a vortex-layer apparatus. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 56(6), 736 - 742. <https://doi.org/10.1134/S0003683820060113>
17. Chen, W.-H., Sung, S., & Chen, S.-Y. (2009). Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 227 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.061>
18. Van Ginkel, S.W., Oh, S.-E., & Logan, B.E. (2005). Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(15), 1535 - 1542. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.017>
19. Walichnowski, A.Z., & Lawrence, S.G. (1982). Studies into the effects of cadmium and low pH upon methane production. *Hydrobiologia*, 91, 559 - 569. <https://doi.org/10.1007/BF00000054>

20. Kim, I.S., Hwang, M.H, Jang, N.J., Hyun, S.H., & Lee, S.T. (2004). Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(11), 1133 - 1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.017>
21. Tsavkelova, E.A., & Netrusov, A.I. (2012). Biogas production from cellulose-containing substrates: A review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 48(5), 421 - 433. <https://doi.org/10.1134/S0003683812050134>



Получение углеродсодержащих сорбентов в качестве альтернативного способа переработки лигнин-содержащих отходов

М. И. Минич¹✉, А. А. Спицын²

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: vampiresuperman@gmail.com

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 30.09.2020 г., после доработки: 18.12.2020 г., принята в печать: 21.12.2020 г.

Аннотация – В работе предложена методика получения углеродных сорбентов из лигнин-содержащих отходов путем карбонизации лигнин-содержащего сырья с последующей паровой активацией. Стадия карбонизации выполнялась при температуре 700°C на стендовой установке пиролиза. Активация полученного углеродного материала проводилась водяным паром при температуре 970°C при различной продолжительности, причем оптимальным было время активации – 60 мин, которое обеспечило высокую сорбционную активность продукта. Результаты исследований сорбционной активности по йоду полученных сорбентов показали, что приготовленные образцы имели высокие показатели (максимальная сорбционная активность по йоду ~82%), не уступая известным промышленным аналогам, получаемым из древесного сырья. Таким образом, предлагаемый метод представляет собой альтернативу сжиганию и является перспективным способом утилизации лигнин-содержащих отходов с одновременным получением эффективных сорбентов, которые могут применяться для очистки жидких сред от загрязнителей.

Ключевые слова: лигнин-содержащие отходы, карбонизация, пиролиз, паровая активация, углеродный сорбент, сорбционная активность, очистка жидких сред.

Utilization and biodegradation of wastes

Production of carbon-based sorbents as an alternative method for utilization of lignin containing waste

Maria I. Minich¹✉, and Andrey A. Spitsyn²

¹Saint-Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russia, e-mail: vampiresuperman@gmail.com

²Saint-Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russia

Received: September 30, 2020, Revised: December 18, 2020, Accepted: December 21, 2020

Abstract – The paper proposes a method for obtaining carbon sorbents from lignin-containing waste by carbonization of lignin-containing raw materials followed by vapor activation. The carbonization step is carried out at a temperature of 700°C using a bench pyrolysis unit. The obtained carbon material is activated with water vapor at a temperature of 970°C for various durations, and the optimal activation time is found to be 60 min, which provides a high sorption activity of the product. The results of studying sorption activity with respect to iodine of the obtained sorbents have shown that the samples are characterized by high values of sorption activity (maximum sorption activity with respect to iodine is ~82%), which is competitive with the known industrial analogs obtained from wood raw materials. Thus, the proposed procedure can be considered as an alternative to the waste incineration and has proved to be a promising way for disposal of lignin-containing waste with simultaneous production of effective sorbents that can be further used for treatment of contaminated liquid media from pollutants.

Keywords: lignin containing waste, carbonization, pyrolysis, vapor activation, carbon sorbent, sorption activity, treatment of liquid media

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важнейших проблем мирового масштаба является утилизация лигнин-содержащих отходов, которые в большом количестве образуются на предприятиях лесохимического комплекса в результате переработки древесины [1, 2]. Так, в России на лесопромышленных комплексах и деревоперерабатывающих комбинатах ежегодно образуется свыше 200 млн м³ отходов древесины [3].

Классическими способами утилизации твердых отходов являются [4]:

- захоронение;
- термическая обработка (сжигание и плазменная обработка);
- компостирование;
- брикетирование.

Наиболее часто применяемым способом утилизации отходов крупнотоннажных производств является сжигание, однако это способ имеет существенный недостаток – большой выброс вредных веществ, негативно влияющий на состояние окружающей среды и здоровье человека. В данной статье рассмотрен альтернативный способ утилизации – не только более безопасный, но и ведущий к получению продуктов с высокой добавочной стоимостью [5], то есть сорбционных материалов.

Исследования гидролизного лигнина – отхода гидролизной промышленности, который представляет собой разветвленный трехмерный полимер, содержащий фенилпропановые структуры, а также остатки полисахаридов – показали потенциальную возможность его использования в различных сферах [6, 7].

Лигнин, в том числе гидролизный может использоваться для получения жидкого топлива, биоводорода, ароматических мономеров [8, 9], биоугля [9], продуктов биотехнологии [10].

Показана возможность использования гидролизного лигнина в строительной промышленности в производстве блоков для стен [11], в качестве модификатора для получения композиционных связующих в дорожном

строительстве [12], активированный гидролизный лигнин был применен в качестве катодного материала для литиевого источника тока [13].

Наиболее крупномасштабное направление использования технических лигнинов – это синтез углеродных сорбентов [14, 15]. Так, например, известно использование гидролизного лигнина в качестве сырья для производства сорбентов: из гидролизного лигнина получают препарат Полифепан (РФ), который является природным энтеросорбентом [16]. Также получают сорбенты на основе активированного угля и лигнина [17], лигнин и целлюлигнин используют для получения гранулированных активных углей [18, 19].

Целью данного исследования является разработка метода получения углеродсодержащих сорбентов из лигнин-содержащих отходов производства микрокристаллической целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходным сырьем являлись отходы получения микрокристаллической целлюлозы на лабораторной установке, хотя предлагаемый метод переработки отходов является универсальным и подходит для любого лигнин-содержащего сырья.

Средняя влажность используемого в работе образца лигнин-содержащего сырья составила 9,93%, средняя зольность – 0,3%.

Пиролиз лигнин-содержащих отходов

Пиролиз проводился на стендовой установке периодического действия, состоящей из: реактора с отводом парогазов, патрубками замера температур по центру объема реторты и выхода парогазов, конденсационной системы, градуированного приемника жидких продуктов, системы очистки неконденсируемых газов, нагревательного элемента.

Установка снабжена автоматизированной системой управления, наблюдения и сбора данных. Управление нагревом производится с помощью термоконтроллера. Регулирование подачи охлаждающей воды в конденсатор-холодильник и контроль работы дожигателя проводились в ручном режиме.

Система позволяет производить измерение температур в реакторе паропроводе, конденсационной системе, дожигателе, определять расход хладагента и выход жидких продуктов. Данные от показывающих преобразователей поступают на сервер SCADA «OpenScada», работающий на ПЭВМ под управлением ОС GNU/Linux Debian 8.

Общая схема стендовой установки пиролиза представлена на рисунок 1.

Исходное сырье загружалось в реактор. Выделяющаяся в процессе пиролиза парогазовая смесь отводилась через паропровод в конденсатор-холодильник. Остывшая парогазовая смесь с трудно конденсируемыми жидкими продуктами, в виде взвеси низковязких частиц затем поступала на доохлаждение в холодильник-конденсатор.

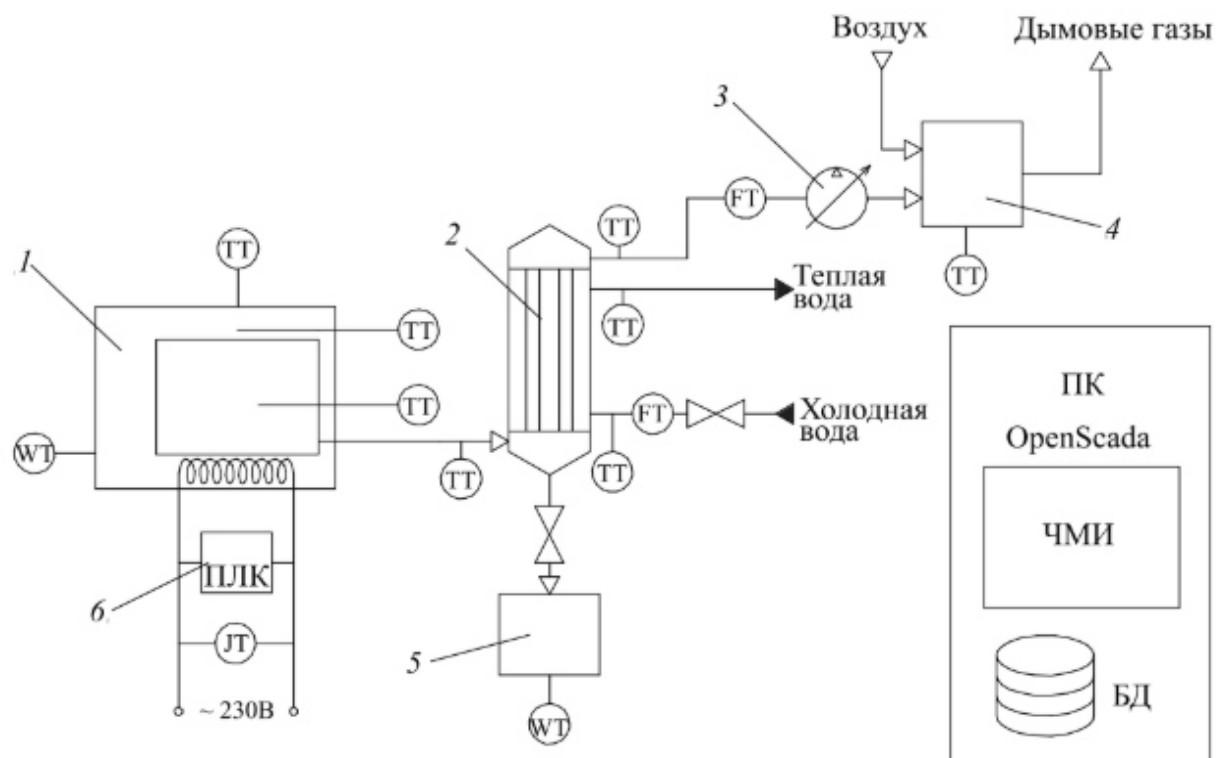


Рис. 1. Схема стендовой установки для проведения пиролиза лигнин-содержащих отходов: 1 – реактор; 2 – конденсатор-холодильник; 3 – насос; 4 – топочная камера; 5 – приемная емкость; 6 – программируемый термоконтроллер; ТТ – измеритель температуры; JT – измеритель мощности; WT – датчик веса; FT – измеритель расхода потока.

Fig. 1. Scheme of bench unit for pyrolysis of lignin-containing waste: 1 – reactor; 2 – condenser; 3 – pump; 4 – furnace chamber; 5 – receiving tank; 6 – programmable thermocontroller; TT – temperature meter; JT – power meter; WT – weight sensor; FT – flow meter.

После доохлаждения очищенная парогазовая смесь подавалась на узел измерения расхода по условному газу и далее на дожигатель. Выделенная жидкая фракция отводилась в сборник конденсата. О стадиях процесса можно судить по значениям показателей, регистрируемых SCADA, и горению неконденсируемой парогазовой смеси.

Диаграмма процесса пиролиза лигнин-содержащих отходов показана на рисунок 2. Интенсификация выхода парогазов пиролиза совпадает с увеличением скорости разложения органического сырья. Неконденсируемые газы пиролиза устойчиво горят при температуре внутри реторты выше 300°C. Выход углеродистого остатка составил 30% от абсолютно сухого сырья.

Далее полученный углеродистый остаток подвергался брикетированию с целью увеличения прочности и плотности сырья для активации и, соответственно, получения самих активных углей, по следующей методике:

- 1) Брикетирование твердых продуктов пиролиза с использованием лесохимического связующего в виде пирогенной смолы, получаемой в приемной емкости процесса пиролиза;
- 2) Размол брикетов и отбор фракции;

3) Активация полученных после брикетирования гранул.

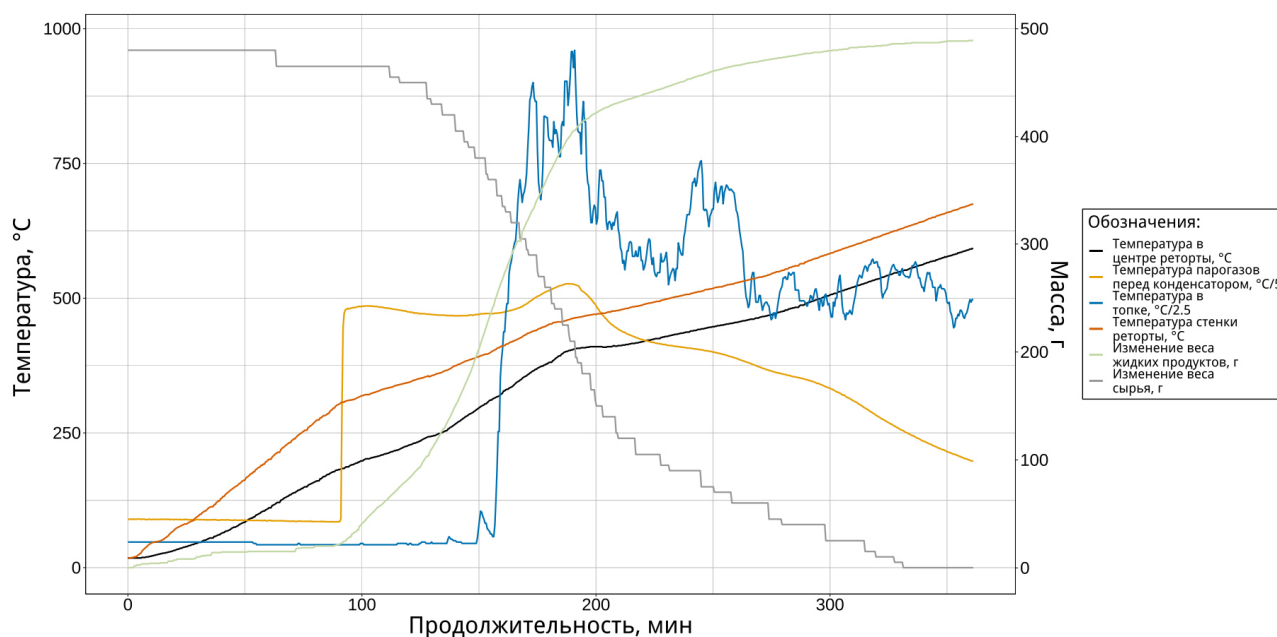


Рис. 2. Диаграмма процесса пиролиза лигнин-содержащих отходов.

Fig. 2. Diagram of pyrolysis process of lignin containing waste.

Брикетирование проводилось на лабораторном гидравлическом прессе – ПЛГ20. Брикетированные образцы были подвергнуты измельчению на рубильной машине РМ-120, и отобрана фракция 0,5–2,0 мм для дальнейшей активации.

Паровая активация полученных сорбентов

Активация образцов проводилась на стендовой установке по активации, схема которой представлена на рис. 3.

Исходное сырье загружалось в реактор, который затем помещался в предварительно нагретую до 970°C трубчатую печь. Через паропровод из парогенератора подавался пар, время подачи пара регулировалось в соответствии со схемой эксперимента. Выделяющаяся в процессе активации смесь абгазов отводилась на сжигание.

В качестве продуктов получали активные угли при разном времени активации. Условия получения и основные характеристики полученных образцов представлены в таблице 1.

Определение сорбционной активности углеродных сорбентов

Определение адсорбционной активности образцов активированного угля по индикатору йода проводилось в соответствии с ГОСТ 6217-74 [20].

Пробу угля высушивают при 110–115°C в сушильном шкафу или под инфракрасной лампой до постоянной массы. Около 1 г высушенного угля взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до третьего десятичного знака), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ раствора йода в йодистом калии, закрывают пробкой и

вручную каждую минуту взбалтывают в течение 30 мин. Затем раствору дают отстояться и из колбы пипеткой осторожно, чтобы не попали частички угля, отбирают 10 см³ раствора, помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³ и титруют раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

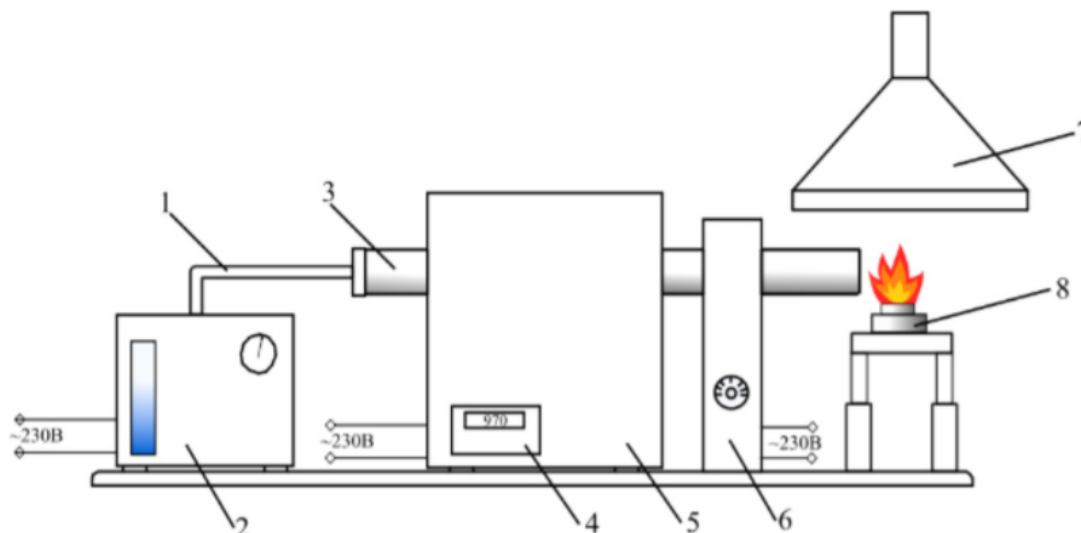


Рис. 3. Схема установки по активации углеродного сорбента: 1 – паропровод; 2 – парогенератор; 3 – реактор; 4 – терморегулятор; 5 – трубчатая печь; 6 – редуктор; 7 – вытяжной конус; 8 – горелка.

Fig. 3. Activation setup scheme: 1 – steam pipeline; 2 – steam generator; 3 – reactor; 4 – thermoregulator; 5 – tube furnace; 6 – reducer; 7 – extraction cone; 8 – burner.

Одновременно проводят определение начального содержания йода в растворе, для этого отбирают 10 см³ раствора йода в йодистом калии и титруют раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования раствор крахмала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активация образцов полученного и измельченного угля происходила при следующих условиях [18, 21]: активирующий агент – водяной пар, температура активации – 970°C, продолжительность активации при заданной температуре – 20, 60 и 80 мин (в соответствии с различным временем активации образцы полученных активированных углеродных сорбентов получили обозначения АУ 1, АУ 2 и АУ 3). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные по активации углеродсодержащих сорбентов

Table 1. Summary of activation data for carbon-based sorbents

Наименование образца	Масса угля до активации, г	Масса угля после активации, г	Время активации, мин	Выход активного угля, %	Степень обгара, %
АУ 1	11,604	9,526	20	82,1	17,9
АУ 2	6,873	5,797	60	84,4	45,7
АУ 3	11,252	5,633	80	50,1	49,9

Выход активного угля рассчитан по формуле:

$$X_1 = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$$

Степень обгара рассчитана по формуле:

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_1)}{m_2} \cdot 100\%$$

где m_1 – масса угля после активации, г; m_2 – масса угля до активации, г.

Как видно из таблицы, максимальная степень обгара (доля угля, выгоревшего при активации) составила 49,9%. Выход активного угля с увеличением степени обгара уменьшается.

Результаты определения сорбционной активности по йоду для полученных образцов сорбентов представлены в таблице 2. Как следует из полученных данных, максимальную сорбционную активность по йоду показал образец АУ 2 (81,92%), поэтому условия его активации (970°C, 60 мин) следует считать оптимальными.

Таблица 2. Результаты сорбционной активности по йоду

Table 2. Summary of adsorption activity for iodine of activated carbon samples

Показатели	Требования по ГОСТ 6217-74 [20]		Наименование образца		
	БАУ-А	БАУ-МФ	АУ 1	АУ 2	АУ 3
Адсорбционная активность по йоду, %	не менее 60	не менее 70	40,64	81,92	74,86

Важно отметить, что полученные образцы АУ 2 и АУ 3 по своей сорбционной емкости не только не уступают, но, возможно, даже превосходят соответствующие показатели образцов известных промышленных марок активированных углей, полученных из древесного сырья БАУ-А и БАУ-МФ (75–81% против 60–70% в соответствии с нормативным документом [20]).

Таким образом, предлагаемый метод получения углеродных сорбентов может стать перспективным способом, обеспечивающим не только утилизацию лигнин-содержащих отходов, но и одновременное получение сорбентов с полезными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный способ переработки лигнин-содержащих отходов путем их пиролиза с последующей паровой активацией полученных углеродных сорбентов является перспективным альтернативным способом утилизации данного вида отходов. Способ также является универсальным и подходит для любого вида лигноцеллюлозных отходов.

Полученные по описанной в статье методике углеродные сорбенты не уступают по своим сорбционным характеристикам аналогичным промышленным образцам активированных углей, полученных из древесного сырья.

Сорбенты, полученные из лигнин-содержащего сырья целесообразно использовать для очистки жидких сред от неорганических соединений.

Список литературы:

1. Журавлева Л.Н., Девятловская А.Н. (2007). Основные направления использования древесных отходов. *Актуальные проблемы лесного комплекса*, 18, 96 - 99.
2. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. (2015). Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования. *Инженерный вестник Дона*, 2-2, 81.
3. «Об утверждении стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года». Распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 года № 84-Р.
4. Кирсанов С.А., Мустафин Г.В. (2014). Мировой и российский опыт утилизации твердых бытовых отходов. *Вестник ОмГУ. Серия: Экономика*, 2, 114 - 120.
5. Осокин В.М., Сомин В.А. (2013). Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды. *Ползуновский вестник*, 1, 280 - 282.
6. Чудаков М.И. (1983). *Промышленное использование лигнина*. М.: Лесная промышленность.
7. Цветков М.В., Салганский Е.А. (2018). Лигнин: направления использования и способы утилизации. *Журнал прикладной химии*, 91(7), 988 - 997. DOI: [10.1134/S0044461818070095](https://doi.org/10.1134/S0044461818070095)
8. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506 - 523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
9. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. (2019). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology*, 271, 462 - 472. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>
10. Feofilova E.P., Mysyakina I.S. (2016). Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 52, 573 - 581. <https://doi.org/10.1134/S0003683816060053>
11. Волосатова К.А. (2018). Исследование возможности применения гидролизного лигнина в производстве стеновых блоков для малоэтажного строительства. *Инженерный вестник Дона*, 3, 125.
12. Дошлов О.И., Казрян А.С., Дошлов И.О. (2014). Новые аспекты утилизации технического гидролизного лигнина в качестве сырья для промышленного производства. *Вестник Иркутского государственного технического университета*, 11(94), 205 - 211.
13. Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Yu., Kuryavii V.G., Sokolov A.A., Silantev V.E., Zverev G.A., Majorov V.Y., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. (2018). High-capacity derivatives produced from hydrolytic lignin as electrode materials for energy storage and conversion. *Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum*, 386, 359 - 364. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.359>
14. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. (2010). Методы утилизации технических лигнинов. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия*, 3(4), 340 - 354.
15. Чистяков А.В., Цодиков М.В. (2018). Методы синтеза углеродных сорбентов из лигнина (обзор). *Журнал прикладной химии*, 91(7), 949 - 967. DOI: [10.1134/S0044461818070058](https://doi.org/10.1134/S0044461818070058)
16. Пат. 2440125 С1 РФ, 2010.
17. Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Цыганкова Н.Г., Кривова М.Г., Резников И.В., Шахно Е.А., Везенцев А.И., Гриншпан Д.Д. (2015). Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение. *Свиридовские чтения*, 11, 132 - 143. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/223267> (дата обращения 30.09.2020).

18. Тиньгаева Е.А., Фарберова Е.А. (2016). Исследование возможности использования лигнина и целлюлозы для получения гранулированных активных углей. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*, 1, 47 - 60.
19. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. (2017). Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 4, 162 - 171. DOI: [10.17238/issn0536-1036.2017.4.162](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.4.162)
20. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
21. Marsh H., Reinoso F.R. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>

References:

1. Zhuravleva, L.N., & Devyatlovskaya, A.N. (2007). Main directions of using wood wastes. *Aktualnye problemy lesnogo kompleksa = Actual problems of forest complex*, 18, 96 - 99 (in Russ.).
2. Mokhirev, A.P., Bezrukikh, Yu.A., & Medvedev, S.O. (2015). Recycling of wood wastes of timber industry, as a factor of sustainable resource management. *Inzhenernyi Vestnik Dona = Engineering Journal of Don*, 2-2, 81 (in Russ.).
3. On approval of strategy for development of industry for processing, utilization and disposal of production and consumption waste for the period up to 2030. Order of the Government of the Russian Federation No. 84-R of January 25, 2018 (in Russ.).
4. Kirsanov, S.A., & Mustafin, G.V. (2014). World and Russian experience of utilization of solid domestic waste. *Vestnik Omskogo universiteta. Ser. Ekonomika = Herald of Omsk University. Series: Economics*, 2, 114 - 120 (in Russ.).
5. Osokin, V.M., & Somin, V.A. (2013). Study on obtaining new sorbents from plant raw materials for water treatment. *Polzunovskiy Vestnik*, 1, 280 - 282 (in Russ.).
6. Chudakov, M.I. (1983). *Industrial use of lignin*. M.: Lesnaya promyshlennost' (in Russ.).
7. Tsvetkov, M.V., & Salganskii, E.A. (2018). Lignin: applications and ways of utilization (review). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(7), 1129 - 1136. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>
8. Azadi, P., Inderwildi, O.R., Farnood, R., & King, D.A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506 - 523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
9. Ponnusamy, V.K., Nguyen, D.D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, J.R., Saratale, R.G., Chang, S.W., & Kumar, G. (2019). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology*, 271, 462 - 472. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>
10. Feofilova, E.P., & Mysyakina, I.S. (2016). Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 52, 573 - 581. <https://doi.org/10.1134/S0003683816060053>
11. Volosatova, K.A. (2018). Study of application of hydrolytic lignin in production of wall blocks for low-rise construction. *Inzhenernyi Vestnik Dona = Engineering Journal of Don*, 3, 125 (in Russ.).
12. Doshlov, O.I., Kazryan, A.S., & Doshlov, I.O. (2014). New aspects of utilization of technical hydrolytic lignin as a raw material for industrial production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*, 11(94), 205 - 211 (in Russ.).
13. Nikolenko, Yu.M., Opra, D.P., Tsvetnikov, A.K., Ustinov, A.Yu., Kuryavyi, V.G., Sokolov, A.A., Silantev, V.E., Zverev, G.A., Majorov, V.Y., Sinebryukhov, S.L., & Gnedenkov, S.V. (2018). High-capacity derivatives produced from hydrolytic lignin as electrode materials for

- energy storage and conversion. *Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum*, 386, 359 - 364. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.359>
14. Simonova, V.V., Shendrik, T.G., & Kuznetsov, B.N. (2010). Methods of industrial lignin utilization. *Journal of Siberian Federal University*, 4, 340 - 354 (in Russ.).
 15. Chistyakov, A.V., & Tsodikov, M.V. (2018). Methods for preparing carbon sorbents from lignin (review). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(7), 1090 - 1105. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070054>
 16. Pat. 2440125, Russian Federation, 2010.
 17. Savitskaya, T.A., Nevar, T.N., Tsygankova, N.G., Krivova, M.G., Reznikov, I.V., Shakhno, E.A., Vezentsev, A.I., & Grinshpan, D.D. (2015). Sorbents based on activated carbon and hydrolytic lignin: structure, properties, application. *Sviridovskie chteniya*, 11, 132 - 143 (in Russ.).
 18. Tingaeva, E.A., & Farberova, E.A. (2016). Research the possibility of using lignin and cellolignin to obtain granulated active carbons. *Vestnik PNIPU. Ser. Khim. Tekhnologiya i Biotekhnologiya = PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 1, 47 - 60 (in Russ.).
 19. Romanenko, K.A., Bogdanovich, N.I., & Kanarskii, A.V. (2017). Obtaining of activated carbons by pyrolysis of hydrolytic lignin. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 4, 162 - 171 (in Russ.). DOI: [10.17238/issn0536-1036.2017.4.162](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.4.162)
 20. GOST (State Standard) 6217-74. Wood crushed activated carbon. Specifications (in Russ.).
 21. Marsh, H., & Reinoso, F.R. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>



Антислеживатель для аммиачной селитры на основе дистиллированных жирных кислот и отработанного моноэтаноламина

Н. А. Кадыров¹, А. А. Кадыров²✉, Х. И. Акбаров², М. А. Эшмухамедов¹

¹Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: tsty_info@tdu.uz

²Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан

Поступила в редакцию: 30.09.2020 г., после доработки: 23.12.2020 г., принята в печать: 24.12.2020 г.

Аннотация – В статье представлены результаты исследований по разработке метода получения и изучению свойств антислеживающего агента для широко применяемого в сельском хозяйстве азотного удобрения – аммиачной селитры. Аммиачная селитра, обладая повышенной гигроскопичностью, а также хорошей растворимостью в воде, при длительном хранении и транспортировке склонна к слеживанию и отверждению. Для устранения этого недостатка разработана технология синтеза гидрофобных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе вторичных продуктов местной химической промышленности – дистиллированных жирных кислот и очищенного от оксида серы отработанного моноэтаноламина. Полученная композиция ПАВ состоит из следующих пяти компонентов: вторичного продукта – кубового остатка дистилляции жирных кислот хлопкового масла; отработанного моноэтаноламина, полученного после адсорбционной очистки на бентонитовых глинах; минерального масла, стабилизатора и отвердителя. Разработаны оптимальные условия синтеза ПАВ: температура, давление, время, соотношение основных компонентов. Предварительные испытания показали, что новый ПАВ обладает гидрофобизирующими свойствами, а также предотвращает отверждение аммиачной селитры при ее хранении на складе.

Ключевые слова: антислеживатель, поверхностно-активное вещество, дистиллированные жирные кислоты, отработанный моноэтаноламин, удобрение, аммиачная селитра.

Utilization and biodegradation of wastes

Anticaking agent for ammonium nitrate prepared from distilled fatty acids and spent monoethanolamine

Nodir A. Kadyrov¹, Abdusamig A. Kadyrov²✉, Khamdam I. Akbarov², and Murod A. Eshmukhamedov¹

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan, e-mail: tstu_info@tdu.uz

²National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent,

Abstract – The article presents the results of research devoted to the development of a method for obtaining an anti-caking agent for nitrogen fertilizer widely used in agriculture – ammonium nitrate, and studying the agent's properties. Ammonium nitrate is characterized by increased hygroscopicity and good solubility in water, and is prone to caking and hardening during long-term storage and transportation. To eliminate this drawback, a technology has been developed for the synthesis of hydrophobic surfactant based on secondary products of the local chemical industry – distilled fatty acids and spent monoethanolamine purified from sulfur oxide. The resulting surfactant composition consists of the following five ingredients: secondary product – residue of distillation of fatty acids of cottonseed oil; waste monoethanolamine obtained after adsorption treatment on bentonite clays; mineral oil; stabilizer, and hardener. The optimal conditions for the synthesis of surfactant have been developed: temperature, pressure, time, ratio of the main components. Preliminary tests have shown that the new surfactant has hydrophobizing properties and also prevents the fertilizer from caking during storage in a warehouse.

Keywords: anti-caking agent, surfactant, distilled fatty acids, spent monoethanolamine, fertilizer, ammonium nitrate

ВВЕДЕНИЕ

В сельском хозяйстве широко востребованными являются азотные удобрения. Среди них наиболее распространена аммиачная селитра (нитрат аммония, NH_4NO_3), которая считается универсальным и высокоэффективным минеральным удобрением и занимает более 70% всего мирового рынка удобрений [1].

Мировые мощности по производству аммиачной селитры растут с каждым годом и в 2019 году составили более 30 млн т [2], причем Республика Узбекистан является одним из крупнейших производителей нитрата аммония в мире [3, 4]. Производство аммиачной селитры в Узбекистане за последние годы заметно увеличилось и в настоящее время составляет 1,5–2 млн. т/год, полностью обеспечивая потребности сельского хозяйства своей страны. Комбинаты государственной акционерной компании «Узкимёсаноат» успешно экспортируют эту продукцию в соседние зарубежные страны: Иран, Китай, Вьетнам, Монголию, Пакистан, Казахстан.

Наряду с увеличением производства аммиачной селитры одновременно повысились и требования к ее качеству. Одной из проблем использования аммиачной селитры в сельском хозяйстве является ее склонность к слеживанию в процессе хранения и транспортировки [5].

Поскольку минеральные удобрения являются препаратами сезонного применения (обработка полей ведется в основном весной во время начала посевной компании), а химические комбинаты работают круглый год, то приходится хранить продукцию в течение 5–6 месяцев.

При таком длительном хранении тонко-дисперсные минеральные удобрения слеживаются, что является их одним из основных недостатков,

влияющих на их качество и практическое применение. Особенно этот недостаток отрицательно влияет на объемы экспорта удобрений зарубежным странам.

В связи с этим решение проблемы слеживаемости азотных, калийных и фосфорных удобрений является на сегодняшний день актуальной задачей для Республики Узбекистан.

У минеральных удобрений различают понятие рассыпчатости. О сыпучести судят по слежалости, которая измеряется разрушающим усилием, приходящимся на единицу площади образца (МПа) или по количеству удобрения, просыпающегося через единицу площади горизонтального отверстия в кг/см².

Основными причинами слеживаемости аммиачной селитры являются ее высокая гигроскопичность, хорошая растворимость в воде и наличие полиморфных превращений [1].

Анализ литературы показывает, что для снижения слеживаемости применяются различные способы обработки поверхности гранул аммиачной селитры. Это могут быть способы механической обработки [6], а также обработки гранул различными химическими веществами, например, солями [7], оксидами металлов [8], кремнийсодержащими соединениями [9]. Для снижения слеживаемости также используют опудривание гранул порошкообразными тонкодисперсными веществами, например, бентонитом [10].

Известны также такие способы, как обработка гранул поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными образовывать гидрофобные пленки [11], например, ПАВ на основе сульфокислот нафталина с водным раствором формальдегида [12].

Гидрофобизирующее действие на гранулированные минеральные удобрения оказывают также аминокислотосодержащие соединения [13].

Показано, что аммиачная селитра, обработанная алифатическими аминами с числом углеродных атомов C₁₇-C₂₀ сохраняет 100%-ную рассыпчатость в течении трех и шести месяцев [12].

Наиболее перспективными известными антислеживающими агентами для аммиачной селитры являются ПАВ на основе смесей аминов с минеральными маслами [14]. Примером такого агента является коммерческий препарат «Novoflow» голландской компании Holland Novochem GmbH [15].

Важным обстоятельством при разработке препарата-антислеживателя (для его применения в производстве и при длительном хранении аммиачной селитры) является также вопрос снижения себестоимости конечного продукта и повышения его конкурентоспособности путем замены импортных ПАВ-гидрофобизаторов на ПАВ из местного химического сырья.

В настоящее время аммиачная селитра производится на трех химических комбинатах республики: АО «Максам-Чирчик», АО «Навои-Азот», АО «Фергана-Азот», в общем объеме более 1 млн т/год. При этом для предотвращения слеживаемости аммиачной селитры закупается в год более 1000 т антислеживателя голландской компании Holland Novochem GmbH по цене 4 евро/кг, то есть в сумме на 4 млн евро/год.

В связи с этим необходим поиск новых материалов и компонентов среди органического сырья химической и перерабатывающей промышленности республики, а также разработка новых технологических приемов получения ПАВ в промышленном масштабе.

Перед учеными-химиками была поставлена задача:

- разработка способа и в последующем промышленной технологии производства антислеживателя из местного органического сырья;
- замена импортного реагента голландской компании Holland Novochem GmbH на местный ПАВ;
- расширение ассортимента продукции в системе компании «Узкимёсаноат»;
- обеспечение снижения себестоимости аммиачной селитры.

Таким образом, цель настоящего исследования состояла в разработке технологии, подборе состава и рецептуры компонентов и установлении оптимальных условий синтеза антислеживателя для аммиачной селитры на основе местного вторичного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные предварительные исследования показали, что в состав импортного препарата входят ионогенное ПАВ, минеральное масло и парафин. С целью подбора необходимых компонентов для получения антислеживателя для аммиачной селитры мы осуществили изучение местного органического сырья химических и масложировых заводов [16–18] и отобрали в качестве сырья для синтеза кубовый остаток дистилляции жирных кислот (КО ДЖК) хлопковых соапстоков, продукты нефтепереработки, аминосоединения, вторичные продукты производства ацетилен. КО ДЖК – это кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков, в своем составе содержит предельные и непредельные жирные кислоты, а также продукты превращения госсипола – псевдополимеры (перешедшие из низкомолекулярного в высокомолекулярное соединение [19–22]) (табл. 1).

В качестве компонента с аминогруппами был использован отработанный моноэтаноламин, детали его получения описаны в следующем разделе.

В качестве минерального масла использовали индустриальное масло (Ферганский НПЗ, Узбекистан). В качестве стабилизатора применяли натриевую соль пальмитиновой кислоты, приготовленную из гидроксида натрия и пальмитиновой кислоты местного производства (Ургенческий масложирокомбинат, Узбекистан), в качестве отвердителя использовали Церезин (Ферганский НПЗ, Узбекистан).

Поверхностное натяжение раствора ПАВ определяли сталагмометрическим методом счета капель при 25°C, условную вязкость ПАВ определяли при 40°C с помощью стандартного полевого вискозиметра (СПВ-5) по времени истечения жидкости в сек.

Таблица 1. Физико-химические свойства и состав КО ДЖК**Table 1.** Physic-chemical properties of waste distilled fatty acid

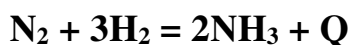
Показатель	Первый вид	Второй вид
Внешний вид	Однородная масса	Вязкотекучая
Цвет	От темно-коричневого	До черного
Кислотное число, мг КОН	70–100	50–70
Содержание золы, %	1,0	1,2
Содержание влаги и летучих веществ, %	4,0	4,0
Растворимость в ацетоне, %	80	70
Удельная масса, г/см ³	0,98–0,99	
Число омыления, мг КОН	от 80 до 130	
Примерный состав госсиполовой смолы, %		
Жирные и оксигирные кислоты	56	52
Продукты превращения госсипола	32	36
Азотсодержащие соединения	12	12

Температуру плавления компонентов ПАВ определяли методом фиксирования температуры плавления ПАВ по стеканию его капли из расширенной капиллярной трубочки в узкую часть. Температуру вспышки определяли термометром в открытом тигле, плотность определяли ареометром, температуру застывания определяли по ГОСТ 4255-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры плавления по Жукову.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для синтеза антислеживателя типа ПАВ в качестве компонента с аминогруппами был использован отработанный моноэтаноламин, который вырабатывается на том же самом предприятии, где производятся аммиачная селитра на основе аммиака (АО «Максам-Чирчик», Узбекистан).

Промышленный синтез аммиака проводится по следующей реакции, которая протекает с выделением тепла:



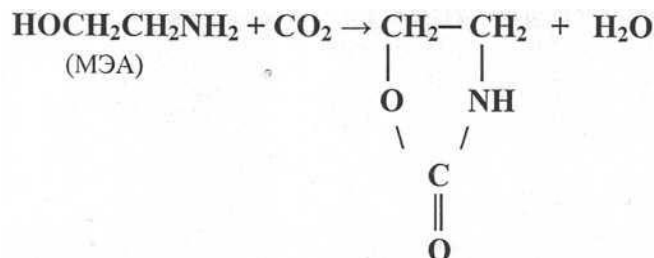
В крупнотоннажном производстве аммиака азот, необходимый для азотно-водородной смеси, получают физическим разделением воздуха, а водород – конверсией метана природного газа с последующей конверсией оксида углерода. Процесс конверсии метана с водяным паром протекает также с выделением тепла:



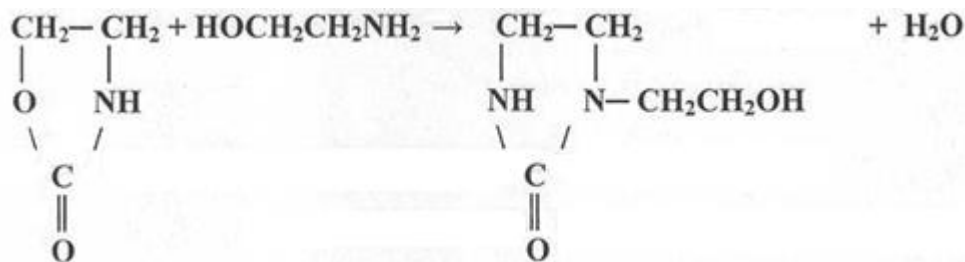
Очистку водорода от CO₂ обычно проводят путем обработки раствором моноэтаноламина (МЭА). При взаимодействия МЭА и CO₂, помимо основной реакции, протекает ряд побочных, которые ведут к образованию нежелательных нерегенерируемых и коррозионно-активных соединений (муравьиная кислота, формамид, и др.). Постепенное накопление этих веществ

в рабочем растворе МЭА вызывает коррозию оборудования и потери абсорбента. При нарастании коррозионной активности рабочий раствор МЭА меняет свой цвет от бесцветного до черного.

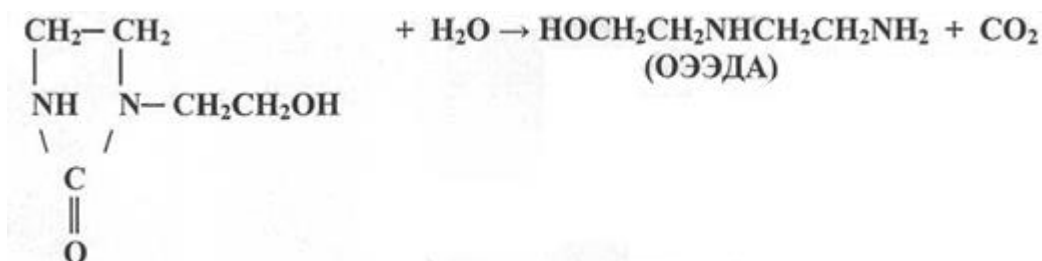
При повышенных температурах при регенерации МЭА образуется оксазолидон-2:



С целью снижения скорости образования оксазолидона-2 в рабочий раствор МЭА добавляют каустическую соду, повышающую pH раствора. Образовавшийся оксазолидон-2 реагирует со второй молекулой МЭА с образованием 1-(2-оксиэтил)-имидазолидона-2:



Далее 1-(2-оксиэтил)-имидазолидон-2 подвергается гидролизу с образованием N-(2-оксиэтил)-этилендиамина и выделением углекислого газа по реакции:



В результате, рабочий раствор абсорбента с накопленными нерегенерируемыми компонентами и коррозионно-активными соединениями приходится периодически выводить из процесса и заменять свежим.

Отработанный кубовый остаток моноэтаноламина складировать и периодически утилизировать, сжигая в печах. При этом продукты сгорания (сложная смесь токсичных оксидов азота) в виде «лисьего хвоста» с характерным желто-коричневым цветом распространяются в атмосфере, создавая неблагоприятную экологическую ситуацию.

Лабораторные исследования показали, что в отработанном МЭА содержатся первичные, вторичные и третичные амины. После проведения ряда реакций с целью увеличения содержания первичных аминов, полученный продукт был испытан в качестве компонента для получения ПАВ в виде амида

жирной кислоты.

С целью регенерации МЭА создана лабораторная установка по адсорбции смолистых веществ из отработанного МЭА. На этой установке в стационарном режиме проведены опыты по адсорбции смолистых веществ местными глинами Келесского месторождения. В результате был получен МЭА 97%-ной концентрации, который был далее использован в синтезе ПАВ.

На следующем этапе был осуществлен подбор состава и рецептуры антислеживателя на основе местного вторичного сырья: КО ДЖК и отработанного моноэтаноламина.

В состав композиции ПАВ были включены следующие пять компонентов, на основе местного сырья химической промышленности республики: дистиллированные жирные кислоты из хлопковых соапстоков (отход масложирового комбината), отработанный кубовый остаток моноэтаноламина (КО МЭА), минеральное масло, отвердитель и стабилизатор [23–28].

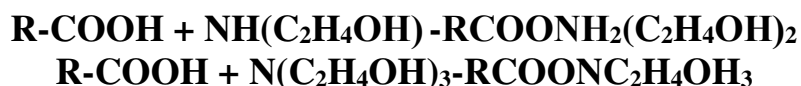
Присутствие других компонентов в композиции также играет очень важную роль. Так, реакцию получения аминсоединения проводят в присутствии стабилизатора ПАВ, представляющего собой натриевую соль предельной карбоновой (пальмитиновой) кислоты. Введение стабилизатора помогает стабилизировать и гомогенизировать композицию ПАВ, уменьшить энергетические затраты на перемешивание и ускорить процесс получения продукта [29]. Дополнительный ввод стабилизатора обеспечивает взаимодействие жирных кислот с моноэтаноламином с образованием алкилоламида. Минеральное масло в композиции служит дисперсной средой для ПАВ и способствует распространению пленки ПАВ, увеличивая охват площади и объема аммиачной селитры.

Применение отвердителя (церезин) в разработанной рецептуре улучшает гидрофобизацию, обеспечивает термостойкость образующейся пленки ПАВ. Кроме того, отвердитель предотвращает смывание пленки ПАВ при высоких температурах, а также помогает образованию скользящей твердой гидрофобной пленки.

Суть разработанного способа получения ПАВ заключается в следующем. В реактор помещают ДЖК и нагревают до температуры 70–75°C. К расплавленной массе при перемешивании, постепенно, в течение 25–30 мин, приливают кубовый остаток (полученный после абсорбционной очистки отходящих газов) моноэтаноламина в расчетном соотношении. Отбирают пробу полученного ПАВ для определения степени готовности (по основным показателям). Далее повышают температуру до 100–110°C при интенсивном перемешивании реакционной массы. Через 30 мин в реактор подают отвердитель и стабилизатор. После 10–15 мин перемешивания ПАВ для коллоидного раствора антислеживателя готов.

Взаимодействие жирных кислот с аминспиртами различной степени замещенности (моно-, ди-, три-этаноламины) происходит с образованием комплексных солей в соответствии с реакциями:





Свободные жирные кислоты, присутствующие в составе ДЖК, взаимодействуют с МЭА, находящемся в кубовом остатке, что ведет к образованию комплексной соли жирной кислоты по реакции:



В результате получают композицию ПАВ на основе ДЖК и МЭА с добавками индустриального масла, парафина, церезина, которая при нанесении путем распыления на гранулы аммиачной селитры образует тонкую, гидрофобизирующую пленку, способствующую антислеживанию.

Оптимальное соотношение исходных компонентов ПАВ подбирали по значениям поверхностного натяжения полученного конечного продукта.

На рисунках 1 и 2 приведены значения поверхностного натяжения полученного ПАВ в зависимости от содержания в конечной композиции дистиллированных жирных кислот и моноэтаноламина – в чистом виде (рис. 1) и в виде кубового остатка (рис. 2).

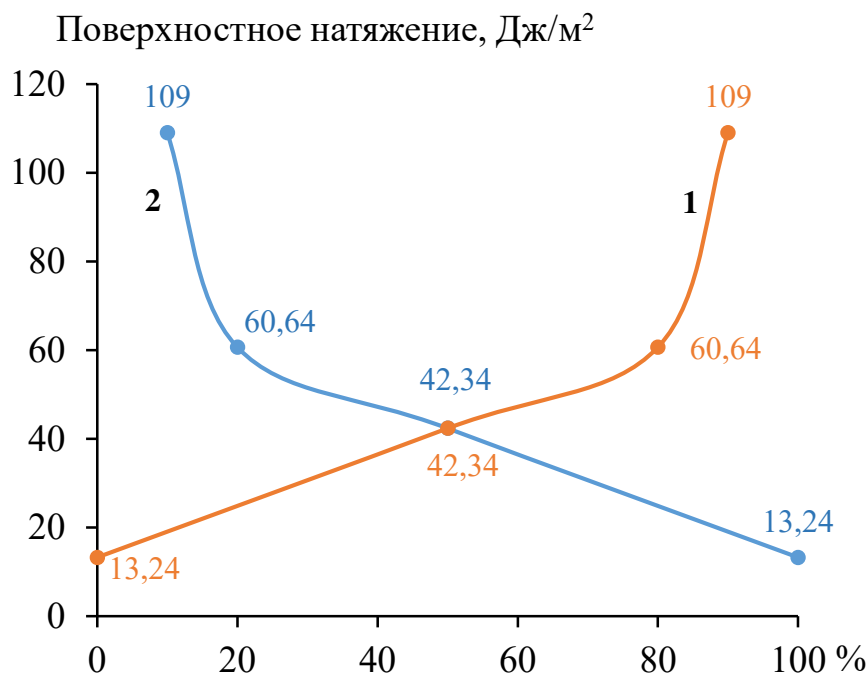


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от содержания в композиции ДЖК (1) и чистого МЭА (2).

Fig. 1. Dependence of surface tension of surfactant on content of distilled fatty acids (1) and pure monoethanolamine (2).

Как видно из рисунка 1, при соотношении ДЖК : МЭА = 90 : 10 поверхностная активность нового ПАВ возрастает практически в 10 раз по сравнению с чистым МЭА. Увеличение концентрации МЭА в синтезированных нами ПАВ снижает и поверхностную активность.

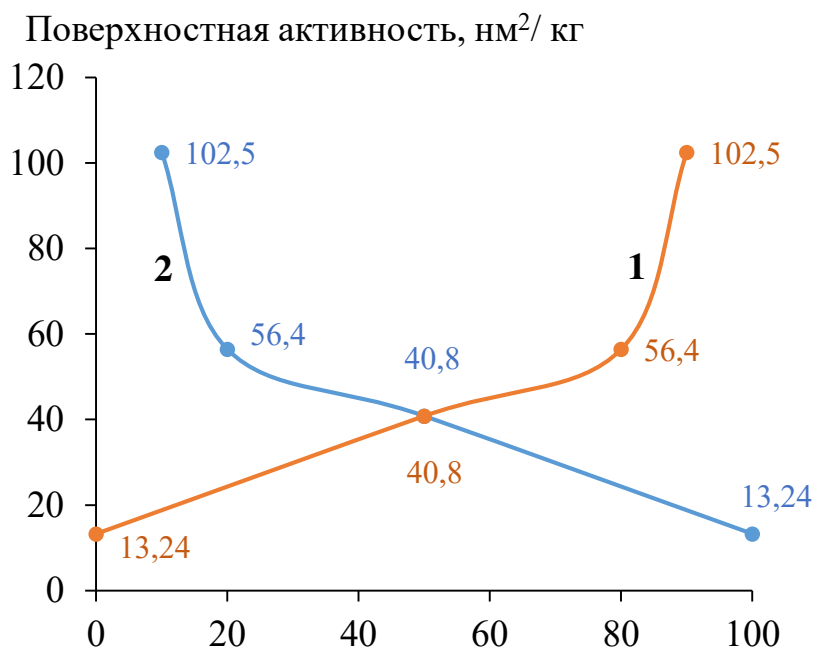


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от содержания в композиции ДЖК (1) и отработанного МЭА (2).

Fig. 2. Dependence of surface tension of surfactant on content of distilled fatty acids (1) and stillage residue of monoethanolamine (2).

Кроме того, сравнение рисунков 1 и 2 свидетельствует о том, что полученные результаты поверхностного натяжения конечного ПАВ при использовании чистого и отработанного МЭА близки (109,0 и 102,5 Дж/м²). Отсюда можно сделать вывод о том, что при синтезе ПАВ вместо химически чистого МЭА вполне можно использовать КО МЭА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение свойств дисперсных систем в присутствии ПАВ, как правило, обусловлено адсорбционным закреплением молекул вводимого вещества на поверхности дисперсной фазы. Это явление, по-видимому, зависит не только от состояния молекул добавки в растворе, определяемого гидрофобно-липофильным балансом и гидрофобными взаимодействиями углеводородной части молекулы ПАВ с дисперсной средой, но и является функцией концентрации вводимого вещества, а также его физико-химических свойств.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что с увеличением количества МЭА в составе нового ПАВ работа адсорбции уменьшается и, соответственно, уменьшается поверхностная активность ПАВ. При оптимальном соотношении исходных реагентов поверхностное натяжение раствора ПАВ увеличивается более чем в 10 раз по сравнению с чистым МЭА. Образование мицелл в растворе ПАВ начинается при концентрации 0,1 кг/м³ после достижения предельного насыщения адсорбционного слоя.

Как известно двухмерное давление адсорбированных слоев ПАВ коррелирует с поверхностной активностью, чем выше активность, тем больше максимальная величина давления в двухмерном пространстве.

В данном случае мицеллы ПАВ можно рассматривать как коллоидные образования – мицеллярные растворы, термодинамически устойчивые коллоидные растворы, в которых устанавливается равновесие между адсорбционными слоями ПАВ на поверхности раствора и мицеллами ПАВ в объеме раствора. В динамическом равновесии с ними находятся одиночные молекулы ПАВ, способные обмениваться местами с молекулами ПАВ на поверхности раствора и в объеме мицелл.

В таблице 2 приведены основные физико-химические параметры разработанного нами гидрофобного поверхностно активного вещества – антислеживателя аммиачной селитры. В качестве оптимального принято следующее соотношение компонентов ДЖК : МЭА : минеральное масло : отвердитель : стабилизатор = 9,0 : 1,0 : 66,0 : 18,0 : 1,4 (масс. ч.).

Таблица 2. Физико-химические свойства нового ПАВ

Table 2. Physico-chemical characteristics of new SAS

Наименование показателей	Характеристика
Внешний вид	Воскообразная паста с характерным запахом
Цвет	При температуре выше 50°C – мутная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Температура вспышки, С, не менее	240
Массовая доля ароматических соединений, не более, %	5,0
Плотность (при 20°C) г/см ³	0,90–0,95
Вязкость (при 40°C) сПз не менее	40–60
Механические примеси, не более, %	0,5
Температура застывания по ГОСТ 4255-75 (°C)	45–55
Содержание воды, не более %	0,3

Перед использованием композицию ПАВ необходимо расплавлять путем нагрева до 50–60°C.

На опытно-промышленной установке была произведена первая опытная партия разработанного ПАВ (250 кг) и применена для обработки аммиачной селитры на комбинате АО «Максам-Чирчик» методом опрыскивания 10 т готового удобрения на транспортируемой ленте перед отправкой удобрения на склад, исходя из расчета 500 г ПАВ на 1 тонну нитрата аммония.

Затем с интервалом 15 дней в течении 2-х месяцев испытали 3 других опытных образца, которые оставили на контрольное хранение. Через 6 месяцев

хранения из контрольных партий были взяты пробы, которые показали эффективность нового антислеживателя, т.е. образцы не слежались и были рассыпчаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана технология синтеза и определен состав композиции ПАВ, предназначенного для предотвращения слеживаемости аммиачной селитры. Для синтеза использовано местное сырье – отработанные отходы химического производства – кубовый остаток дистиллированных жирных кислот хлопковых соапстоков и отработанный моноэтаноламин, а также стабилизатор, минеральное масло и отвердитель, взятые в определенных соотношениях.

В зависимости от величины поверхностного натяжения раствора полученного ПАВ подобраны оптимальные условия синтеза: время реакции, температура, соотношение компонентов и порядок их введения в процесс, а также соотношение компонентов. Оптимальное соотношение ДЖК и КО МЭА обеспечивает 10-кратное повышение поверхностного натяжения конечного ПАВ. Показано, что использование кубового остатка МЭА дает такие же значения поверхностного натяжения ПАВ, как при использовании чистого МЭА, что позволяет сделать вывод об использовании в синтезе ПАВ вторичного аминоксодержащего компонента.

Проведенные испытания подтвердили, что полученный при оптимальном соотношении компонентов антислеживатель при обработке аммиачной селитры методом опрыскивания обеспечивает сохранение требуемой рассыпчатости гранулированных форм удобрения (при времени наблюдения 6 месяцев). Объем имеющегося вторичного сырья и остальных компонентов разработанной композиции достаточен для организации промышленного производства ПАВ.

Реализация предлагаемой технологии получения гидрофобизирующего ПАВ актуальна, поскольку позволяет не только получить новый полезный продукт и решить проблему слеживаемости аммиачной селитры, но и утилизировать имеющиеся в Республике Узбекистан отходы, содержащие ценные компоненты для получения этого продукта.

Список литературы:

1. *Аммиачная селитра: свойства, производство, применение* (2009). Под ред. Б.В. Левина, А.В. Туголукова. М.: ЗАО Инфохим.
2. Волкова А.В. (2019). *Рынок минеральных удобрений*. М.: Институт «Центр развития», НИУ ВШЭ. С. 12.
3. *Fertilizer use by crop in Uzbekistan* (2003). Rome: FAO, pp. 15 - 19.
4. <https://knoema.com/atlas/topics/Agriculture/Fertilizers-Production-Quantity-in-Nutrients/Ammonium-nitrate-production#:~:text=The%20world's%20total%20ammonium%20nitrate,6.61%20million%20tonnes%20in%202018> (дата обращения 30.10.2020).
5. Babrauskas V. (2016). Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 134 - 149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.040>

6. Складнов В.И., Семькин Е.С. (2020). Борьба со слеживаемостью аммиачной селитры и механизированное зарядание игданитом #П подземных зарядных машин на дневной поверхности. *Горная промышленность*, 1, 164 - 167.
7. Диденко Т.Л., Тахавиева Д.Р. (2018). Влияние нитрата цезия на технологические характеристики аммиачной селитры. *Вестник Технологического университета*, 21(1), 51 - 54.
8. Диденко Т.Л., Сысоева А.М. (2017). Взаимодействие аммиачной селитры с оксидом никеля. *Вестник Технологического университета*, 20(2), 41 - 43.
9. Gezerman A.O. (2020). A novel industrial-scale strategy to prevent degradation and caking of ammonium nitrate. *Heliyon*, 6, e03628. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03628>
10. Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. (2016). Неслеживающаяся аммиачная селитра с добавкой бентонитовой глины Навбахорского и Лагонского месторождений. *Химическая промышленность сегодня*, 8, 36 - 43.
11. Elzaki B.I., Zhang Y.J. (2016). Coating Methods for Surface Modification of Ammonium Nitrate: A Mini-Review. *Materials*, 9, 502. <https://doi.org/10.3390/ma9070502>
12. Турдалиев У.М. (2018). Технология получения неслеживающей и взрывобезопасной аммиачной селитры на основе ее плава и бентонита. Дисс. ... д-ра техн. наук., Ташкент: ИОНХ АН РУз, С. 22 - 38.
13. Tys A., Niewes D., Penkala S., Grzesik R., Hoffmann K., Hoffmann J. (2020). Influence of anti-caking agents on the highly effective organic coatings for preventing the caking of ammonium nitrate fertilizers. *Coatings*, 9(11), 1093. <https://doi.org/10.3390/coatings10111093>
14. Москаленко Л.В., Василенко Е.З. (2014). Влияние поверхностных модификаторов на качество гранул удобрения. *Международный научно-исследовательский журнал*, 5-1, 92 - 95.
15. www.hollandnovochem.com (дата обращения 30.09.2020).
16. Кадыров А.А., Кадыров Н.А. (2015). *Поверхностно-активные вещества (получение, свойства, применение)*. Монография, Ташкент: ТГТУ.
17. Ишбеков И.Д. (2001). Технология получения пленкообразователя из хлопкового и соевого масла. *Химия природных соединений АН РУз, Ташкент*, спец. выпуск, 117 - 120.
18. Кадыров Н.А., Махмудов О.С., Шералиева О.А., Щербакова Л.Н. (2012). Изучение коллоидно-химических свойств ПАВ на основе госсиполовой смолы. *Вестник Всероссийского НИИ жиров*, 1, 25 - 28.
19. Negmatova K.S., Salimsakov Yu.A., Sharifov G.N., Rakhimov Kh.Y., Kobilov N.S. (2009). Composite polymeric material is a multifunctional effective chemical agent for drilling fluids. *Proceedings of Republican scientific and technical conference "Technology and processing of local raw materials and products"*, Tashkent, October 22-23, 2009. Tashkent: TKhTI, pp. 114 - 115.
20. Negmatova K.S. (2009). Effective composite chemical reagent for stabilizing drilling fluids. *Composite materials*, Tashkent, 4, 68.
21. Negmatova K.S. (2010). The study of the physical-chemical properties of composite materials in relation to the production and stabilization of drilling fluids. *Composite materials*, 4, 70 - 73.
22. Негматова К.С., Рахимов Х.Ю., Собиров Б.Б., Рахмонов Б.Ш., Негматов С.С., Салимсаков Ю.А. (2011). Технология получения порошкообразной госсиполовой смолы многофункционального назначения. *Академический журнал Западной Сибири*, 2, 64 - 65.
23. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С. (2017). Состав и реологические свойства аммофосфатных пульп на основе забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов. *Химическая промышленность сегодня*, 5, 17 - 24.
24. Ortikova S.S., Namazov Sh. S., Seytnazarov A.R., Mirsalimova S.R. (2018). Single phosphoric fertilizer based on phosphorus acid activation of the balanced phosphorite ore of Central Kyzylkum. *International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research*,

4(2), 1 - 7.

25. Ortikova S.S, Namazov Sh.S. (2018). Composition and physicochemical properties of nitrogen-phosphorus-sulphur- calcium containing fertilizers. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 7-8, 54 - 58.
26. Negmatova K.S., Negmatov S.S., Salimsakov Y.A., Rakhimov Y.K., Negmatov J.N., Isakov S.S., Kobilov N.S., Sharifov G.N., Negmatova M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302.
<https://doi.org/10.1063/1.4738476>
27. Negmatova K., Negmatov S., Salimsakov Y. (2013). Research and development of surface-active powder composite material based on viscous-flow waste of oil and fat production. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, P. 254.
28. Negmatova K., Negmatov S., Rajabov A. (2013). Research and development of composite powder materials based on industrial wastes for use in drilling of oil and gas wells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, pp. 475 - 480.
29. Negmatova K., Negmatov J., Negmatov S. (2015). Technology of obtaining the powder composite chemical reagents. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2015, Turkey*, P. 23.

References:

1. *Ammonium nitrate: properties, production, application* (2009). Ed. by B.V. Levin, A.V. Tugolukov. M.: ZAO Infokhim (in Russ.).
2. Volkova, A.V. (2019). *Mineral fertilizers market*. M.: Institute "Development Center", Higher School of Economics. P. 12 (in Russ.).
3. *Fertilizer use by crop in Uzbekistan* (2003). Rome: FAO, pp. 15 - 19.
4. <https://knoema.com/atlas/topics/Agriculture/Fertilizers-Production-Quantity-in-Nutrients/Ammonium-nitrate-production#:~:text=The%20world's%20total%20ammonium%20nitrate,6.61%20million%20tonnes%20in%202018> (accessed 30.10.2020).
5. Babrauskas, V. (2016). Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 134 - 149.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.040>
6. Sklyanov, V.I., & Semylin, E.S. (2020). The fight against caking of ammonium nitrate and the mechanized loading with Igdanite-P of underground charging machines on the day surface. *Gornaya Promyshlennost' = Russian Mining Industry*, 1, 164 - 167 (in Russ.).
7. Didenko, T.L., & Takhavieva, D.R. (2018). Influence of cesium nitrate on the technological characteristics of ammonium nitrate. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 21(1), 51 - 54 (in Russ.).
8. Didenko, T.L., & Sysoeva, A.M. (2017). Reaction of ammonium nitrate with nickel oxide. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 20(2), 41 - 43 (in Russ.).
9. Gezerman, A.O. (2020). A novel industrial-scale strategy to prevent degradation and caking of ammonium nitrate. *Heliyon*, 6, e03628. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03628>
10. Turdialiev, U.M., Namazov, Sh.S., Reimov, A.M., Seitnazarov, A.R., & Beglov, B.M. (2016). Non-caking ammonium nitrate with the addition of bentonite clay from the Navbakhor and Lagon deposits. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya = Chemical Industry Today*, 8, 36 - 43 (in Russ.).
11. Elzaki, B.I., & Zhang, Y.J. (2016). Coating Methods for Surface Modification of Ammonium Nitrate: A Mini-Review. *Materials*, 9, 502. <https://doi.org/10.3390/ma9070502>

12. Turdialiev, U.M. (2018). Technology for producing non-caking and explosion-proof ammonium nitrate based on its melt and bentonite (Doctoral dissertation). Tashkent: Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.
13. Tyc, A., Niewes, D., Penkala, S., Grzesik, R., Hoffmann, K., & Hoffmann, J. (2020). Influence of anti-caking agents on the highly effective organic coatings for preventing the caking of ammonium nitrate fertilizers. *Coatings*, 9(11), 1093. <https://doi.org/10.3390/coatings10111093>
14. Moskalenko, L.V., & Vasilenko, E.Z. (2014). Influence of surface modifiers on the quality of granules fertilizers. *Mezhdunarodnyi Nauchno-issledovatel'skiy Zhurnal = International Research Journal*, 5-1, 92 - 95 (in Russ.).
15. www.hollandnovochem.com (accessed 30.09.2020).
16. Kadyrov, A.A., & Kadyrov, N.A. (2015). *Surfactants (preparation, properties, application)*. Tashkent: TGTU (in Russ.).
17. Ishbekov, I.D. (2001). Technology of obtaining a film former from cottonseed and soybean oil. *Khimiya prirodnikh soedineniy AN RUz = Chemistry of Natural Compounds of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent*, Special issue, 117 - 120 (in Russ.).
18. Kadirov, N.A., Makhmoudov, O.S., Sheralieva, O.A., & Scherbakova, L.N. (2012). Research of colloid and chemical properties of surfactants based on gossypol gum. *Vestnik Vserossiskogo NII Zhyrov = Bulletin of the All-Russian Scientific Research Institute of Fats*, 1, 25 - 28 (In Russ.).
19. Negmatova, K.S., Salimsakov, Yu.A., Sharifov, G.N., Rakhimov, Kh.Y., & Kobilov, N.S. (2009). Composite polymeric material is a multifunctional effective chemical agent for drilling fluids. *Proceedings of Republican scientific and technical conference "Technology and processing of local raw materials and products"*, Tashkent, October 22-23, 2009. Tashkent: TKhTI, pp. 114 - 115. (in Russ.).
20. Negmatova, K.S. (2009). Effective composite chemical reagent for stabilizing drilling fluids. *Composite materials*, Tashkent, 4, 68.
21. Negmatova K.S. (2010). The study of the physical-chemical properties of composite materials in relation to the production and stabilization of drilling fluids. *Composite materials*, 4, 70 - 73.
22. Negmatova, K.S., Rakhimov, Kh.Yu., Sobirov, B.B., Rakhmonov, B.Sh., Negmatov, S.S., & Salimsakov, Yu.A. (2011). Technology for obtaining powdered gossypol resin for multifunctional purposes. *Akademicheskii Zhurnal Zapadnoi Sibiri = Academic Journal of Western Siberia*, 2, 64 - 65 (in Russ.).
23. Ortikova, S.S., Alimov, U.K., & Namazov, Sh.S. (2017). Composition and rheological properties of ammophosphate pulps based on off-balance ore of phosphorites of the Central Kyzyl Kum. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya = Chemical Industry Today*, 5, 17 - 24 (in Russ.).
24. Ortikova, S.S., Namazov, Sh. S., Seytnazarov, A.R., & Mirsalimova, S.R. (2018). Single phosphoric fertilizer based on phosphorus acid activation of the balanced phosphorite ore of Central Kyzylkum. *International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research*, 4(2), 1 - 7.
25. Ortikova, S.S., & Namazov, Sh.S. (2018). Composition and physicochemical properties of nitrogen-phosphorus-sulphur- calcium containing fertilizers. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 7-8, 54 - 58.
26. Negmatova, K.S., Negmatov, S.S., Salimsakov, Y.A., Rakhimov, Y.K., Negmatov, J.N., Isakov, S.S., Kobilov, N.S., Sharifov, G.N., & Negmatova, M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302. <https://doi.org/10.1063/1.4738476>
27. Negmatova, K., Negmatov, S., & Salimsakov, Y. (2013). Research and development of surface-active powder composite material based on viscous-flow waste of oil and fat production. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, P. 254.
28. Negmatova, K., Negmatov, S., & Rajabov, A. (2013). Research and development of

composite powder materials based on industrial wastes for use in drilling of oil and gas wells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, pp. 475 - 480.

29. Negmatova, K., Negmatov, J., & Negmatov, S. (2015). Technology of obtaining the powder composite chemical reagents. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2015, Turkey*, P. 23.

Утилизация и биodeградация отходов

УДК 661.179, 678.742.3, 678.065

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18019

Экорешение: композиты из вторичного полипропилена, модифицированного термоэластопластами и дисперсными наполнителями***В. В. Мясоедова✉, А. В. Лушкова***

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия e-mail: veravm777@gmail.com

Поступила в редакцию: 29.09.2020 г., после доработки: 02.11.2020 г., принята в печать: 10.12.2020 г.

Аннотация – Решение проблем устойчивого развития, химической безопасности и циклической экономики основано, в значительной мере, на актуальной в научно-практическом плане переработке сортированных вторичных полимеров. Представлены результаты впервые проведенных исследований полимерных смесей на основе материалов отечественного производства, а именно вторичного полипропилена (ВтПП) из сортированных промышленных твердых отходов с термоэластопластами (ТЭП) двух видов: полиолефинового и стирольного типа (5–10% от массы ВтПП), а также композиций на основе этих смесей и высокодисперсных наполнителей в виде активного дисперсно-девулканизированного порошка резины изношенных шин и резиновой крошки противоголозов (2% от массы ВтПП). Образцы смесей были получены методом экструзии и термопрессования. Обнаружена хорошая совместимость ВтПП и ТЭП в изученной области составов при переработке смесей полимеров в условиях сдвиговой деформации методом экструзии. Свойства полученных смесей изучены совокупностью физико-химических методов (Фурье-ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа), определены зависимости напряжения от относительного удлинения при разрыве. Проявлений химического взаимодействия между компонентами в изученных полимерных смесях не выявлено. Показано, что предложенные для модификации ВтПП сополимеры этилен-октена и стирол-этилен-бутилен-стирола обусловили пластификацию ВтПП вследствие уменьшения степени кристалличности, а также выполнили функцию компатибилизаторов при получении композитов путем введения в смеси высокодисперсных наполнителей типа порошков резины противоголозов и девулканизированной резины шин.

Ключевые слова: экорешение, вторичный полипропилен, термоэластопласты, экструзия, термопрессование, высокодисперсные наполнители, полимерные смеси, композиты.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 661.179, 678.742.3, 678.065

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18019

Ecosolution: composites based on recycled polypropylene modified by thermoplastic elastomers and dispersed fillers

Vera V. Myasoedova✉, and *Anna V. Lushkova*

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia, e-mail: veravm777@gmail.com

Received: September 29, 2020, Revised: December 2, 2020, Accepted: December 10, 2020

Abstract – A comprehensive solution to the problems of sustainable development, chemical safety and circular economy can be found, to a large extent, in the processing of sorted recycled polymers which is relevant in scientific and practical terms. The article presents the results of the first study of polymer mixtures based on domestically produced materials, namely, recycled polypropylene (recPP) obtained from sorted industrial solid waste, with thermoplastic elastomers (TPE) of two types: polyolefin and styrene based copolymers (5–10% wt of recPP) as well as compositions prepared from these mixtures and highly dispersed filler in the form of an active dispersed-devulcanized rubber powder of worn-out tires and rubber crumb of gas masks (2% wt of recPP). The studied samples of mixtures have been obtained by extrusion and heat pressing. Good compatibility of recPP and TPE is observed in the studied range of compositions during processing of polymer mixtures under shear deformation by extrusion. The properties of the resulting mixtures have been studied using a combination of physicochemical analysis methods (Fourier-IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis), and the stress-elongation dependences have been determined. No evidence of chemical interaction between the components of the studied polymer mixtures is revealed. It has been shown that the copolymers of ethylene-octene and styrene-ethylene-butylene-styrene proposed for modification of recPP caused the plasticization of the recPP due to a decrease in the degree of crystallinity, while TEPs perform the function of compatibilizers in the preparation of composites after introducing into the mixture a highly dispersed filler such as rubber powder derived from used gas masks and devulcanized tire rubber.

Keywords: ecosolution, recycled polypropylene, thermoplastic elastomers, extrusion, thermopressing, dispersed fillers, polymer blends, composites.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во всем мире наблюдается интенсивный рост потребления полимерной тары и упаковки, а также увеличение количества твердых коммунальных отходов (ТКО) и отходов автокомпонентов, поэтому все больше внимания уделяется вопросам, связанным с их утилизацией и получением новой продукции с использованием отходов [1, 2]. Пути решения этой проблемы раскрывают новые сегменты для целого научного кластера, который, в частности, включает в себя проведение разработок, направленных на изыскание способов совместной переработки использованной полимерной продукции, ТКО и отходов автокомпонентов и создание на их основе новых композиций с полезными свойствами [3, 4].

В связи с этим такие разработки являются актуальными как в научном, так и в практическом плане. Научная актуализация связана с тем, что появляются возможности создания композиций с широким спектром функциональных свойств в результате совместной переработки вторичных полиолефинов, термоэластопластов [5], высокодисперсных наполнителей путем подбора и нахождения оптимальных рецептур, а также концентрационно-

температурных режимов переработки [6–8]. В практическом плане актуальность обусловлена тем, что применение разработанных способов совместной переработки твердых полимерных промышленных и бытовых отходов на основе полиолефинов и наполнителей дисперсного типа будет снижать экологическую нагрузку в стране. При этом особое внимание, на наш взгляд, следует обратить на использование в качестве наполнителя вторичного материала из измельченных изношенных шин и других использованных резиновых изделий [9–11]. Кроме того, для пластификации, повышения совместимости и улучшения условий совместной переработки вторичных материалов, введения высокодисперсных наполнителей и улучшения свойств конечной продукции целесообразно ввести в процесс новые отечественные промышленно выпускаемые компатибилизаторы термоэластопластичного типа, что позволит создать на их основе удобные, новые материалы с широким набором свойств, пригодных для практического использования.

Таким образом, цель настоящего исследования – изучение закономерностей влияния состава композиций из вторичного полипропилена (ВтПП), термоэластопластичных компатибилизаторов и дисперсных наполнителей, а также концентрационно-температурных условий их переработки экструзионно-ламинаторным методом в условиях сдвиговой деформации и термопрессованием на повышение совместимости компонентов и особенности физико-химических и механических свойств смесей. Полученные композиты и изделия на их основе предполагается использовать в легкой, автомобильной и строительной отраслях промышленности.

В настоящем исследовании на первом этапе работы была поставлена задача подбора компонентов и нахождения областей составов смесей ВтПП с полимерами, с одной стороны, обладающими хорошей совместимостью с ВтПП, а, с другой стороны, пригодными для переработки в формованные изделия на том же оборудовании, которое применяется и для термопласта ВтПП (экструдеры, термопластавтоматы, термопрессы). Выбор промышленных термоэластопластов (ТЭП) стирольного и полиолефинового типа был нами сделан, исходя из необходимых для переработки полимерной смеси параметров: значения индекса показателя текучести расплава (ПТР) у сополимеров этилен-октена и стирол-этилен-бутилен-стирола (5 г/10 мин) близки к ПТР термопласта - вторичного полипропилена (6 г/10 мин). Это обусловило возможность использования тех же видов оборудования, метода и условий переработки, как и для полиолефинового термопласта. При этом для адаптации к способу переработки и его температурным режимам и с целью достижения необходимых морфологических признаков полимерных смесей (таких, как размеры частиц, соотношение аморфной и кристаллической областей, образование со-непрерывной фазы с их химическими и морфологическими характеристиками, определяющими эксплуатационные характеристики), оказалось необходимым и полезным добавление «второстепенного» компонента, который, обладая пластифицирующим действием, как выяснилось, играет определяющую роль в физической модификации ВтПП.

Следует отметить, что подобно ПП, вторичный ПП имеет совместимость с весьма ограниченным числом полимеров. Дополнительным аргументом в пользу выбора ТЭП как резиноподобных материалов явилось то обстоятельство, что в отличие от обычных вулканизированных каучуков, они могут быть переработаны и рециклированы подобно термопластичным материалам, к которым относятся ВтПП. Процесс плавления и отверждения ВтПП и ТЭП стирольного и полиолефинового типа является обратимым, в связи с чем, как отходы полимерного производства, так и использованные изделия пригодны для повторной переработки. Следует еще раз подчеркнуть, что существенным обстоятельством при выборе вышеперечисленных эластификаторов в качестве компонентов в смесях с ВтПП явился тот факт, что их можно перерабатывать теми же методами (экструзии, литья под давлением и др.) и на том же выбранном оборудовании [6, 12], что и термопласт ВтПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Для исследований использовались материалы, представляющие собой гранулы и высокодисперсные порошки, а именно: вторичный полипропилен (ВтПП), полученный из лотков и ведер (производства ООО «ЭкоТехноМенеджмент», г. Кострома, Россия). Фото гранул ВтПП представлено на рисунке 1: размер гранул варьируется от 3 до 5 мм.



Рис. 1. Фото гранул вторичного полипропилена, полученного из лотков и ведер, производства ООО «ЭкоТехноМенеджмент», г. Кострома, Россия.

Fig. 1. Photo of recycled polypropylene granules obtained from trays and buckets, produced by company EcoTechnologies, Kostroma, Russia.

В качестве модификаторов использовали компатибилизаторы класса термоэластопластов полиолефинового (POE SOLUMER 875L) и стирольного (MASFLEX 60112BLK9010U) типов. Компатибилизатор POE SOLUMER 875L (производства ООО «Руспласт», Россия) – это этилен-октеновый сополимер сверхнизкой плотности, полученный по технологии Nexlene бренда SK Global. Отличительной особенностью этого материала является превосходная ударопрочность в сочетании с другими полимерами [13]. Компатибилизатор MASFLEX (марки MASFLEX 60112BLK9010U, ООО «Руспласт», Россия) – сополимер на основе стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС). Выбранная марка представляет собой композиционный материал, содержащий в составе добавок к сополимеру минеральные масла и термостабилизаторы для процессинга, придающие повышенную светостойкость и стойкость к отрицательным

температурам, материал обладает твердостью 90 ед. и плотностью 1,15-1,22 г/см [14].

В качестве дисперсных наполнителей применяли наполнители отечественного производства – активный порошок девулканизированной резины использованных шин (АПДДРШ) и порошок из резины противогозов, полученные измельчением на промышленном оборудовании - роторном диспергаторе, конструкция которого разработана к.х.н. В.В. Никольским, и предоставленные сотрудниками лаборатории ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН [15, 16].

Получение полимерных смесей и композиций на их основе

Принимая во внимание использование для улучшения совместимости перечисленных компатибилизаторов, и учитывая возможность вторичной переработки, а также морфологические и гранулометрические характеристики материалов, нами был выбран способ переработки смесей перечисленных полимеров и дисперсных наполнителей методом экструзионного ламинирования [17] и термопрессования с целью последующего возможного применения данной технологии в легкой промышленности.

Перед экструзией проводили экспериментальное определение такого параметра, как предел текучести расплава (ПТР) [18, 19] ВтПП. Определение ПТР целесообразно, так как величина ПТР является параметром, определяющим выбор способа переработки термопласта ВтПП и его смесей. Сравнив полученный результат: ПТР при 190°C, равный 6 г/10 мин (плотность 0,96-0,99 г/см³), с данными индекса показателя текучести расплава первичного полипропилена, мы убедились в возможности переработки выбранных образцов ВтПП методами экструзии и термопрессования, а также литья под давлением. Полученные из ВтПП методами экструзии и термопрессования лабораторные образцы оценивали физико-химическими методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), подвергали исследованию на прочностные и деформационные характеристики, как описано далее.

Поскольку некоторые из исследованных наполнителей и компатибилизаторов являются по своей химической природе гидрофильными, а именно сополимер этилен-октена марки POE SOLUMER 875L [13], была выполнена предварительная пред-подготовка исходных полимерных компонентов и композиций на их основе путем подсушивания в вакуумном сушильном шкафу (марка ШСВ-65/5,0 с тремя съемными полками, температура нагрева 50°C, создаваемый вакуум 0,05 мм рт. ст.) для того, чтобы в процессе получения опытных образцов, незначительное содержание влаги в структуре материала не оказывало влияние на технологический процесс экструзии и прессования и не ухудшало бы качество получаемых изделий.

Ранее нами были проведены исследования совместимости изотактического ПП марки «Каплен ТУ 221-015-00203521-99» (Московский НПЗ, Россия) с термоэластопластами производства RAVATEK (PlasticComp, Турция) [20, 21]. Лабораторные образцы смесей получали экструзионным

методом при варьировании количества ТЭП, добавляемого к ПП, в диапазоне от 5 до 30% от массы ПП. Было показано, что наилучшие результаты по физико-механическим параметрам пленочных изделий из полимерных композиций были получены при соотношении компонентов ПП/SEBS SL-161-60A в диапазоне 10–15% масс. от массы ПП, соответственно.

При выборе способа получения композитов из компонентов приготавливаемой полимерной смеси (ВтПП, представляющего собой термопласт, сополимеров стирола, являющихся термоэластопластами и компатибилизаторами) и дисперсных наполнителей типа измельченной резины использованных шин [16], было принято решение воспользоваться лабораторным двухшнековым экструдером при температурном режиме в диапазоне 175–195°C, с использованием шнеков $D = 20$ мм, длина $L = 25D$ с вращением навстречу. Изготовление образцов осуществляли в лаборатории НТЦ Московского политехнического университета под руководством одного из авторов данной статьи, в процессе переработки подбирали температурно-концентрационные режимы, получая композиции в виде стренг с последующей технологической операцией дробления в гранулирующем бункере для получения гранул для их последующей переработкой в пленки в виде лент. На выходе из двухшнекового экструдера получали однородные по структуре, тактильности и визуальным характеристикам стренги. После того, как стренги были перегранулированы, гранулы исследуемых композиций засыпались в бункер одношнекового экструдера с барьерным шнеком и плоскощелевой экструзионной головкой. На выходе расплав подавали на валковое приемное устройство для изготовления образцов в виде пленочных лент из гранулированных композиций на основе смесей ВтПП с добавками 5–10% масс. этилен-октенового и стирольного сополимеров и 2% масс. высокодисперсных наполнителей.

Изготовление образцов на термопрессе в лаборатории ФИЦ ХФ РАН производили при температуре 175–180°C. Фото полученных образцов представлены на рисунке 2.



Рис. 2. Лабораторные образцы пленок на основе смеси ВтПП и POE SOLUMER 875L (10% масс.), полученные методом экструзии (а) и композита на основе ВтПП/MASFLEX (10% масс.) и АПДДРШ (2% масс.), полученного методом термопрессования (б) в масштабе 1 : 1.

Fig. 2. Experimental samples of films of mixture of recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%) obtained by extrusion (a), and samples of composites of recycled PP/MASFLEX (10%)/filler (2%) obtained by thermal compression (b) on 1 : 1 scale.

Наилучшими по однородности были пленочные образцы, приготовленные из композиции, содержащей в своем составе 10% масс. компатибилизаторов – сополимеров полиолефинового и стирольного типа, а также 2% масс. дисперсных наполнителей от массы ВтПП [21, 22].

Оборудование и методика измерения ПТР

Перед приготовлением смесей проводили определение предела текучести расплава (ПТР) термопластов на приборе определения измерителя индекса расплава термопластов типа ИИРТ-автомат лаборатории испытаний полимерных пленок НТЦ Московского политехнического университета. Измерения проводились согласно ГОСТ 11645-73 [18, 19]. Вторичный ПП охарактеризован значением индекса предела текучести расплава 6 г/10 мин при 190°/2,16 кг.

Оборудование и методика измерения физико-механических свойств

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 [23] «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение». Для испытаний применялись образцы в виде лент, вырезанных из пленок, а также стренг. У отобранных образцов каких-либо видимых дефектов не наблюдалось, края образцов были ровными и гладкими.

Испытания по определению разрывного усилия и деформационных свойств проводили на разрывной машине РМ-50 с шаговым двигателем с максимальной нагрузкой в 50 кг, оснащенной компьютерным интерфейсом. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал $\pm 1\%$ измеряемой нагрузки. Зажимы испытательной машины обеспечивали надежное крепление образцов, совпадение продольной оси образца с направлением образца и не вызывали разрушения образца.

Методика измерения ТГА/ДСК и ИК-спектроскопии представлены в описании статьи [24]. Данные синхронного ТГА/ДСК анализа получены на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) со скоростью нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований был рассмотрен вопрос совместимости компонентов смесей ВтПП с выбранными ТЭП: сополимером марки MASFLEX 60112BLK9010U и POE SOLUMER 875L. Подтверждение хорошей совместимости ВтПП с термоэластопластами было получено методом Фурье-инфракрасной спектроскопии на основе отсутствия смещения характеристических полос поглощения и ВтПП, и ТЭП при введении добавок предложенных ТЭП, как будет показано ниже при обсуждении ИК-спектров композиций.

Далее был проведен цикл комплексного исследования физико-химических свойств полученных смесей современными методами анализа.

Результаты термогравиметрического анализа исходных образцов – полимерных компонентов: ВтПП, POE SOLUMER 875L, MASFLEX

60112BLK9010U, а также их смесей и композиций на их основе представлены на рис. 3. В случае вторичного ПП ТГА-кривая (3) синего цвета характеризует отсутствие потери массы у ВтПП в процессе нагревания до 200°C. Очевидно, что для образца ВтПП начало потери массы проявляется при температуре 325°C, а для смесей вторичных полиолефинов с ТЭП-компатибилизаторами полиолефинового и стирольного типа незначительно понижается. Таким образом, введение добавок термоэластопластичных модификаторов привело к некоторому снижению температур перехода смесей полимеров в вязкотекучее состояние, что благоприятно сказалось на выборе температурного режима переработки смесей и экономии при этом энергозатрат, а это, в свою очередь, может положительно повлиять на энергосбережение и экономичность всего процесса.

Следует отметить, что, судя по форме кривых 1–4, зависимости исходных компонентов, а также смесей ВтПП и MASFLEX 60112BLK9010U различного состава имеют классический вид зависимости потери массы от температуры. После площадки, характерной для отсутствия потери массы, компонентов и смесей ВтПП с MASFLEX 60112BLK9010U до определенных температур, после точки перегиба (он-сет) все зависимости характеризуются плавными кривыми потери массы от температур (без перегибов и уступов, что, как правило, свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изученных смесях и подтверждает однофазный характер смеси, а также подтверждает факт хорошей совместимости ВтПП и ТЭП в изученной области концентраций (вследствие пластификации вторичного термопласта термоэластопластом).

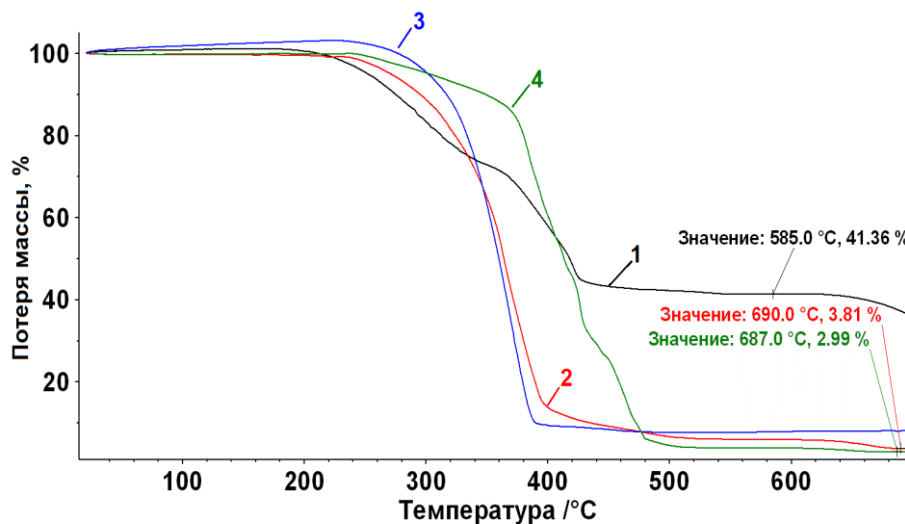


Рис. 3. ТГА-кривые MASFLEX 60112BLK9010U (1), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), ВтПП (3), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (5%) (4). Данные получены на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) [24] со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере воздуха.

Fig. 3. TGA curve for MASFLEX 60112BLK9010U (1), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), recycled PP (3), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (5%) (4). Results obtained using NETZSCH Jupiter instrument (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) [24] at heating rate 10°C/min in air atmosphere.

С целью подтверждения правильности выбора составов, изучения совместимости компонентов полимерных смесей и создания рецептур новых композиционных материалов в работе изучены ИК-спектры исходного ВтПП и его смесей с сополимерами стирольных и полиолефиновых термоэластопластов, полученные в соответствии с ГОСТ Р57941-2017 [25]. Интерпретация ИК-спектров полипропилена возможна на базе характеристических частот валентных колебаний СН-группы, симметричного деформационного колебания СН-группы (полоса 1435 см^{-1}), антисимметричного деформационного колебания CH_3 -группы (1435 см^{-1} и 1640 см^{-1}) и симметричного деформационного колебания CH_3 -группы (полоса 1378 см^{-1}).

Наличие полос поглощения в области 3000 см^{-1} у исследованных нами образцов ВтПП серого цвета, фото которых представлено выше на рисунке 1, может свидетельствовать о присутствии в смеси добавок амидного типа, например, красителей.

Такое заключение нами сделано на основании сравнения полос поглощения в образцах сырья ВтПП от разных производителей [24]: мы наблюдали следующие полосы поглощения, например, для ВтПП марки «Бален» (см^{-1}): 1462 ($-\text{CH}_2-$), 2960 и 2880 (CH_3-), 860 ($\text{RRC}=\text{CH}_2$), а для ВтПП марки «ПП 350 дробл. Октябрьск.»: 2960 и 288 (CH_3-), 2340 (Р-Н), 3000 ($-\text{CONHR}$), 860 ($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$), 1740 ($(\text{RO})_2\text{CO}$), 1500 ($\text{N}=\text{O}$), 3750 , 1170 и 1340 (ArOH). Установлено, что содержание пероксидных и гидропероксидных групп в исследуемых нами образцах незначительное.

На рисунке 4 представлены ИК-спектры исходных образцов ВтПП и сополимера стирол-бутилен-этилен-стирола (СЭБС) марки MASFLEX 60112BLK9010U, а также смесей ВтПП с 5 и 10% масс. термоэластопласта. Полярные группы СЭБС - это, главным образом, карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы. В ИК-спектрах гидроксильным группам соответствуют колебания растяжения и вибрационные колебания, которые в основном наблюдаются в области $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. В этой же области при 3030 см^{-1} проявляются колебания ароматической группы бензольного кольца. К карбоксильным группам мы относим полосы в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которые являются в принципе индикаторами отсутствия функциональных изменений, в данном случае – при образовании полимерных смесей (сополимера стирол-бутилен-этилен-стирола с ВтПП). В литературных источниках вибрационные колебания, соответствующие области гидроксильных групп в диапазоне 3300 и 3500 см^{-1} , центрированные при характеристической частоте 3430 см^{-1} , конкретно соответствуют гидроксильным группам СЭБС, по которым, как правило, судят о трансформации в результате химической модификации в результате взаимодействия СЭБС с другими полимерами или его старения, например, по причине термодеструкции. Характеристические полосы в области спектра $2000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ являются результатом проявления присутствия карбоксильных групп в сополимере стирол-бутилен-этилен-стирола. Полосы 967 и 1027 см^{-1} соответствуют внеплоскостным и деформационным СН-колебаниям и СН-колебаниям бензольного кольца. Присутствие карбоксильных

групп подтверждается, в том числе, появлением полос поглощения в диапазоне $1750\text{--}965\text{ см}^{-1}$. Карбоксильные группы проявляют свое присутствие полосой $1650\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ (которая соответствует анти-симметричным деформационным колебаниям групп COO-), а отсутствие появления пиков в области $1400\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии образования метилкетонов или альдегидов, что подтверждает высказанное предположение о том, что СЭБС в смесях с ВтПП не подвергся ни химической модификации, ни деструкции.

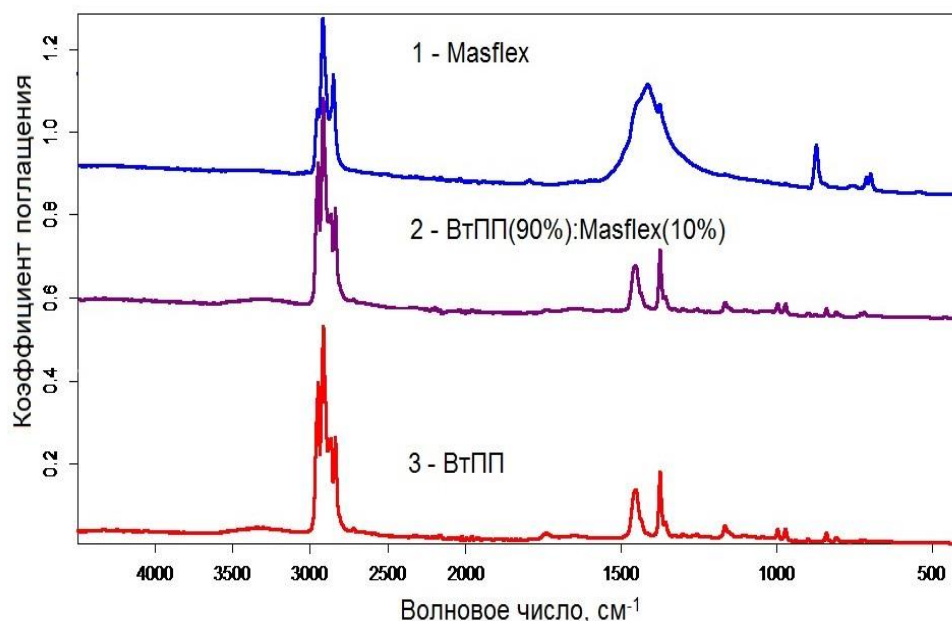


Рис. 4. ИК-спектры MASFLEX 60112BLK9010U (1), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2) и ВтПП (3), полученные на ИК-спектрометре VERTEX 70 (Bruker Corporation, США) в диапазоне волновых чисел $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Fig. 4. IR spectra for MASFLEX 60112BLK9010U (1), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), and recycled PP (3) using IR spectrometer Vertex 70 (Bruker Corporation, USA) in $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ region.

Как видно из данных ИК-спектров, представленных на рисунке 4, при введении стирола в ВтПП характеристические полосы полипропилена, перечисленные выше, в частности, CH_2 -групп (при 1450 и 1378 см^{-1}) остаются при тех же значениях частот, что и в исходном ВтПП, и не обнаруживают явных признаков изменения формы (например, смещения или появления асимметрии или плеч).

Анализ ИК-спектров для смесей ВтПП с другим компатибилизатором – POE SOLUMER 875L при введении последнего в количестве $5\text{--}10\%$ также не показал смещения положения характеристических полос поглощения CH_2 -групп, что подтверждает отсутствие признаков заметного химического или другого типа взаимодействия между этими компонентами смесей.

Таким образом, полученные результаты спектрального исследования образцов смесей и их исходных компонентов свидетельствуют о том, что химическое взаимодействие или другое сильное взаимодействие между исходными компонентами в изученных полимерных смесях отсутствует. В действительности, наблюдается простая аддитивность спектральных

проявлений свойств компонентов, то есть, полосы, наиболее характерные для исследованных термоэластопластов – POE SOLUMER 875L, а также MASFLEX 60112BLK9010U в смесях с ВтПП также не меняют своего положения или формы, а лишь демонстрируют увеличение своей интенсивности пропорционально увеличению их процентного содержания в смеси.

Полученные образцы на основе смесей ВтПП с термоэластопластами были также охарактеризованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве примера на рисунке 5 представлены кривая ДСК смеси ВтПП с 10% масс. термоэластопласта POE SOLUMER 875L.

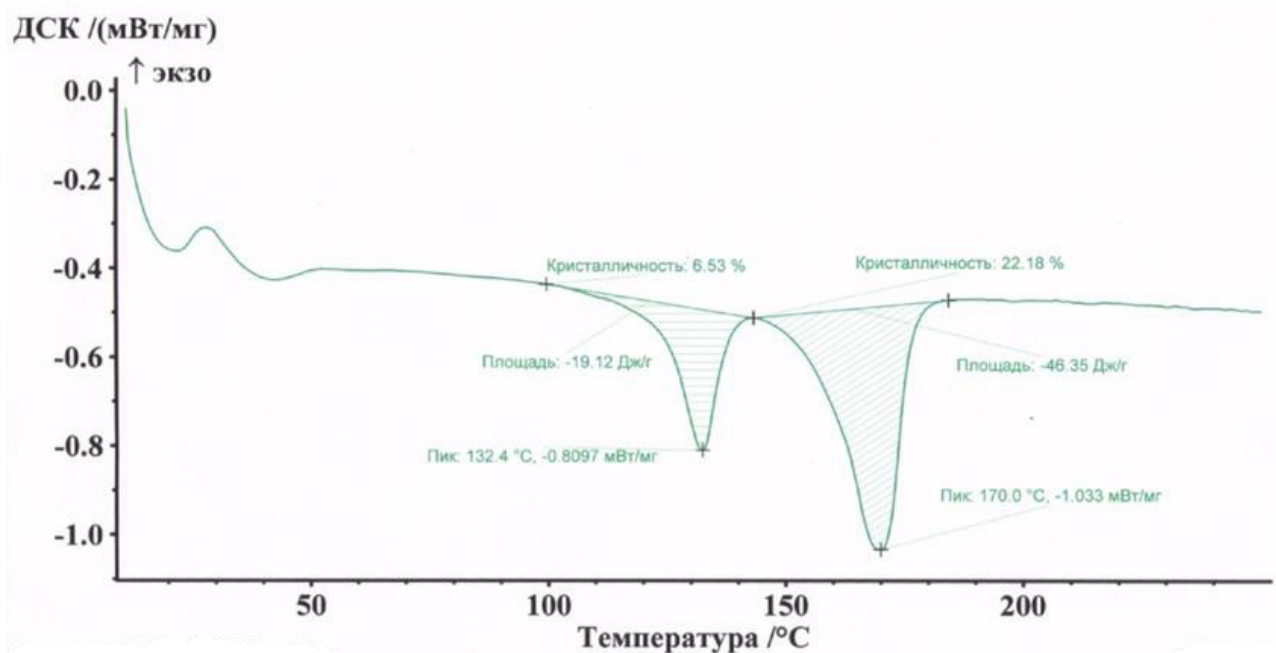


Рис. 5. ДСК-кривая образца смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (5%).

Fig. 5. DSC-curve for mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%).

Анализ термограммы плавления смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L показывает, что для этой композиции характерно существование двух кристаллизующихся фаз – фазы вторичного ПП с пиком плавления при температуре 168–170°C, что соответствует температуре плавления первичного ПП, а также пик плавления фазы второго компонента – POE SOLUMER 875L сополимера полиолефинового типа, соответствующий температуре 132°C. Общая степень кристалличности композиций находится в диапазоне 25–29%, тогда как средняя степень кристалличности ПП и ВтПП варьируется в диапазоне 50–75%.

Завершающий этап данного исследования посвящен определению физико-механических характеристик полученных полимерных смесей и композитов на их основе.

Как видно на представленных графических зависимостях напряжения от относительного удлинения (рис. 6), все три образца пленок, представляющих собой смесь ВтПП с 10% масс. POE SOLUMER 875L, имеют ярко выраженные

участки предела текучести и предела прочности, характерные для классической кривой зависимости напряжения от относительного удлинения для ПП.

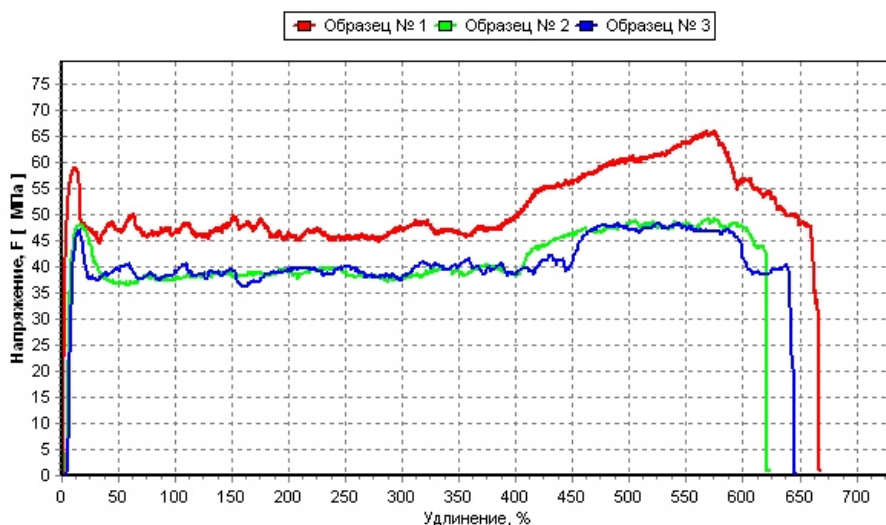


Рис. 6. График зависимости напряжения от относительного удлинения для 3-х пленочных образцов смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (10%).

Fig. 6. Stress-elongation curves for 3 film samples of mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%).

Полученные экспериментальные данные также свидетельствуют о том, что смеси ВтПП и термоэластопластов (POE SOLUMER 875L и MASFLEX 60112BLK9010U), имеют относительное удлинение в шесть раз выше по сравнению с исходным образцом ВтПП для первого случая и в пять раз выше для второго случая.

К настоящему времени начато изучение 3-х компонентных систем композитов: ВтПП + ТЭП (5–10%) + наполнитель (2% от массы ВтПП), получены предварительные результаты испытаний физико-механических свойств, проведенных по ГОСТУ 14236-81 [23]. Отмечена воспроизводимость данных по прочности образцов композитов, что говорит о совместимости и равномерной гомогенизации компонентов, что благоприятно влияет на однородное распределение наполнителя разной химической природы в структурной матрице вторичного полимера при переработке композиций на основе смесей полимеров и наполнителя. В то же время однородность структуры композиции оказывает влияние и на прочностные характеристики самой композиции, что демонстрируют представленные на рисунке 7 кривые зависимостей напряжения от относительного удлинения. Характерным является факт воспроизводимости полученных зависимостей, что свидетельствует о достоверности проведенного эксперимента и характеризует точность его выполнения [23, 26].

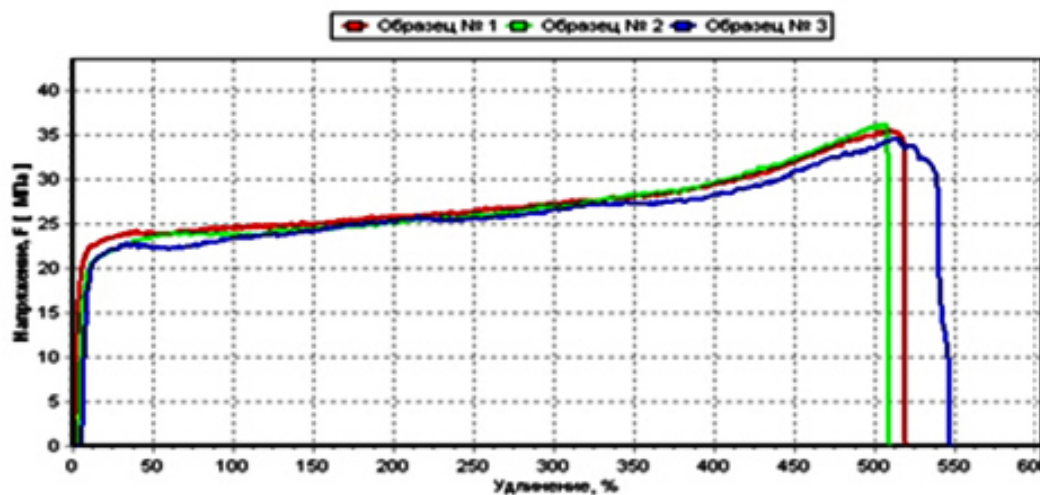


Рис. 7. График зависимости напряжения от относительного удлинения для пленочных образцов композитов на основе смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (10%) и наполнителя – порошка резины противогазов (2% мас.).

Fig. 7. Stress-elongation curves for film samples of composite based on mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%) and filler – gas mask rubber powder (2%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ методами экструзионного ламинирования и термопрессования получены опытные образцы пленочных изделий на основе ВтПП, полученного из сортированных твердых коммунальных отходов, смесей ВтПП с 5–10% термоэластопластов, а также композиций указанных смесей с дисперсными наполнителями (2% от ВтПП). В качестве ТЭП использовали сополимер полиолефинового типа на основе октена и этилена (POE SOLUMER 875L) и сополимер стирол-этилен-бутилен-стирольного типа (MASFLEX 60112BLK9010U), а в качестве наполнителя – порошок резины противогазов и девулканизированной резины использованных шин. Подобраны составы композиций и найдены технологические температурно-концентрационные режимы их получения. Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и физико-механических параметров образцов исходных компонентов, их смесей и композиций, содержащих указанный наполнитель.

Полимерные компоненты смесей (ВтПП, вышеперечисленные термоэластопласты) и смеси идентифицированы и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Рассмотрено влияние состава изученных смесей на термостабильность (методом термогравиметрического анализа, ТГА) и тепловой поток при нагревании (методом дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК). Проведена предварительная работа по определению индекса ПТР ВтПП, а после получения смесей и композитов – комплекс испытаний по определению физико-механических характеристик, а именно разрывного усилия и деформационных параметров.

На основе изучения полученных лабораторных образцов совокупностью методов ИКС, ТГА и ДСК анализа доказано, что хорошая совместимость между

ВтПП и модификаторами при определенных значениях сдвиговой деформации при выбранных температурно-концентрационных условиях экструзии достигается за счет пластификации ВтПП изученными сополимерами этилен-октена и стирол-бутилен-этилен-стирола вследствие изменения морфологического состояния композиций в результате уменьшения степени кристалличности и увеличения аморфных областей в смесях полимеров. Установлено, что модификация ВтПП изученными сополимерами: октен-этилена и стирол-бутадиен-этилен-стирола происходит не за счет химического взаимодействия, а вследствие изменения морфологической структуры при эластификации систем.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные полимерные смеси и композиты на основе ВтПП и термоэластопластов полиолефинового типа POE SOLUMER 875L, а также стирольного типа MASFLEX 60112BLK9010U могут быть рекомендованы для изготовления изделий для текстильной промышленности, автокомпонентов, тары и упаковки, напольных плиток, формованных изделий типа уплотнителей и заглушек, чехлов для гаджетов. Этому будут способствовать такие преимущества полученных композиционных материалов, как легкость (низкий удельный вес основного компонента ВтПП) изделий, хорошая каркасность, стойкость к растрескиванию и высокие параметры линейного удлинения при разрыве.

Работа выполнена при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов» Госзадание: «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных, и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008».

Выражаем благодарность за участие в подготовке образцов аспиранту Московского политехнического университета И.Ю. Васильеву, а также с.н.с. ФИЦ ХФ РАН Грачеву А.В. за исследования методами ТГА и ДСК

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Program 35 of the Presidium of Russian academy of sciences “Scientific basis for creation of new functional materials”, the state assignment: “Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications No. АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008”.

The authors are grateful to I. Yu. Vasiliev for samples preparation support and to senior scientific researcher A. V. Grachev for TGA and DSC experimental support.

Список литературы:

1. Domingues J., Marques T., Mateus A., Carreira P., Malca C. (2017). An additive manufacturing solution to produce big green parts from tires and recycled plastics. *Procedia Manufacturing*, 12, 242 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.028>

2. Okan M., Aydin H.M., Barsbay M. (2019). Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(1), 8 - 21. <https://doi.org/10.1002/jctb.5778>
3. Sienkiewicz M., Janik H., Borzędowska-Labuda K., Kucińska-Lipka J. (2017). Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production*, 147, 560 - 571. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121>
4. Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., Tolstov A.L., Starostenko O.M., Karger-Kocsis J. (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3), 659 - 671. <https://doi.org/10.1002/app.21177>
5. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. (2011). *Термопласты*. Пер. с англ. 3-го издания. Под ред. Б.Л.Смирнова. СПб.: ЦОП «Профессия».
6. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. (2009). *Полимерные смеси. Т. 2, Функциональные свойства*. Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии.
7. Luo T., Isayev A.I. (1998). Rubber/plastic blends based on devulcanized ground tire rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 30(2), 133 - 160. <https://doi.org/10.1177/009524439803000204>
8. Базунова М.В., Ишъярова Г.Р., Шарипова Г.М., Захаров В.П. (2018). Исследование возможности использования вторичного полипропилена в составе композиционных материалов. *Доклады Башкирского университета*, 3(1), 18 - 26.
9. Трофименко Ю.В., Воронцов Ю.М., Трофименко К.Ю. (2014). Переработка и использование изношенных шин. *Твердые бытовые отходы*, 3(93), 42 - 49.
10. Лебедев А.Н., Клиндухов Н.С., Лебедев С.А., Овчинникова И.В. (2009). Техно-экономические и экологические проблемы рециклинга изношенных автомобильных покрышек. *Экология промышленного производства*, 3, 50 - 54.
11. Пат. 2697865 РФ, 2019.
12. Мойсеев В.В. (1985). *Термоэластопласты*. М.: Химия.
13. <https://rusplast.com/catalog/poliolefinovyy-elastomer-poe-poe/18595/> (Дата обращения 25.09.2020).
14. <https://rusplast.com/catalog/butadiene-tec-injection-brand/13789/> (Дата обращения 25.09.2020).
15. Никольский В.Г. (1999). Резиновые порошки с высокой химической активностью: получение, структура, свойства. Материалы научной конференции института химической физики РАН. М.: ИХФ РАН. С. 29.
16. Никольский В.Г. (2002). Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов. *Вторичные ресурсы*, 1, 48.
17. Sasimowski E., Majewski L., Grochowicz M. (2019). Influence of the conditions of corotating twin-screw extrusion for talc-filled polypropylene on selected properties of the extrudate. *Polymers*, 11(9), 1460. <https://doi.org/10.3390/polym11091460>
18. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
19. Barbosa L.G., Dalberto C.R., Franceschetti E.L. (2020). Obtaining an empirical equation for correcting the melt flow index of virgin and recycled polypropylene mixtures and analysis of mechanical properties of the blends. *Global Journal of Researches in Engineering*, 20(5), 27 - 34. <http://dx.doi.org/10.34257/GJREJVOL20IS5PG27>
20. Васильева А.В. Выпускная квалификационная работа. *Упаковочные материалы на основе смесей полиолефинов*. М.: МГУПБ, 2011.
21. Мясоедова В.В. (2020). *Химия энергоемких полимерных нанокомпозитов*. М.: ИД Академии Жуковского.
22. Myasoedova V.V., Taran I.A., Lushkova A.V. (2019). Physical and chemical properties of composites produced on the basis of disperse-filled blends of polymers. *Polymer Science Series D*, (2), 203 - 206. <https://doi.org/10.1134/S1995421219020151>
23. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.

24. Ахметов С.Н., Мясоедова В.В., Грачев А.В. (2020). Бесхлорные полимерные композиции на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и сополимера стирола. *Химическая безопасность*, 4(1), 183 - 196. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17013>
25. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ.
26. Zdiri K., Elamri A., Hamdaoui M., Harzallah O., Khenoussi N., Brendlé J. (2018). Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(3), 296 - 311. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1491645>

References:

1. Domingues, J., Marques, T., Mateus, A., Carreira, P., & Malca, C. (2017). An additive manufacturing solution to produce big green parts from tires and recycled plastics. *Procedia Manufacturing*, 12, 242 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.028>
2. Okan, M., Aydin, H.M., & Barsbay, M. (2019). Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(1), 8 - 21. <https://doi.org/10.1002/jctb.5778>
3. Sienkiewicz, M., Janik, H., Borzędowska-Labuda, K., & Kucińska-Lipka, J. (2017). Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production*, 147, 560 - 571. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121>
4. Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., & Karger-Kocsis, J. (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3), 659 - 671. <https://doi.org/10.1002/app.21177>
5. Holden, G., Kricheldorf, H.R., & Quirk, R.P. (2004). *Thermoplastic Elastomers*. 3rd Ed. Hanser Gardner Publications.
6. Paul D.R., & Bucknall, C.B. (2000). *Polymer blends: formulation and performance*. New York: Wiley.
7. Luo, T., & Isayev, A.I. (1998). Rubber/plastic blends based on devulcanized ground tire rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 30(2), 133 - 160. <https://doi.org/10.1177/009524439803000204>
8. Bazunova, M.V., Ishyarova, G.R., Sharipova, G.M., & Zakharov, V.P. (2018). Investigation of the possibility of using secondary polypropylene in composite materials. *Doklady Bashkirskogo Universiteta = Reports of Bashkir University*, 3(1), 16 - 28 (in Russ.).
9. Trofimenko, Yu.V., Vorontsov, Yu.M., & Trofimenko, K.Yu. (2014). Recycling and use of worn tires. *Tverdye bytovye otkhody = Municipal Solid waste*, 3(93), 42 - 49 (in Russ.).
10. Lebedev, A.N., Klindukhov, N.S., Lebedev, S.A., & Ovchinnikova, I.V. (2009). Technical-and-economic and ecological problems of used tyre recycling. *Ekologia promyslennogo proizvodstva = Industrial ecology*, 3, 50 - 54 (in Russ.).
11. Pat. 2697865, Russian Federation, 2019.
12. Moiseev, V.V. (1985). *Thermoplastics*. M.: Khimiya (in Russ.).
13. <https://rusplast.com/catalog/poliolefinovyy-elastomer-poe-poe/18595/> (accessed 25.09.2020).
14. <https://rusplast.com/catalog/butadiene-tec-injection-brand/13789/> (accessed 25.09.2020).
15. Nikolsky, V.G. (1999). Rubber powders with high chemical activity: preparation, structure, properties. *Proceedings of scientific conference of Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences*. M.: Semenov Institute of Chemical Physics RAS. P. 29 (in Russ.).
16. Nikolsky, V.G. (2002). Modern technologies for processing worn tires and other rubber waste. *Vtorichnye resursy = Secondary resources*, 1, 48 (in Russ.).
17. Sasimowski, E., Majewski, L., & Grochowicz, M. (2019). Influence of the conditions of corotating twin-screw extrusion for talc-filled polypropylene on selected properties of the extrudate. *Polymers*, 11(9), 1460. <https://doi.org/10.3390/polym11091460>
18. GOST (State Standard) 11645-73. *Plastics. Method for determining the melt flow rate of thermoplastics* (in Russ.).

19. Barbosa, L.G., Dalberto, C.R., & Franceschetti, E.L. (2020). Obtaining an empirical equation for correcting the melt flow index of virgin and recycled polypropylene mixtures and analysis of mechanical properties of the blends. *Global Journal of Researches in Engineering*, 20(5), 27 - 34. <http://dx.doi.org/10.34257/GJREJVOL20IS5PG27>
20. Vasilyeva, A.V. (2011). Final qualification work. *Packaging materials based on polyolefin mixtures*. M.: Moscow State University of Applied Biotechnology (in Russ.).
21. Myasoedova, V.V. (2020). *Chemistry of energy-intensive polymer nanocomposites*. M.: ID Akademii Zhukovskogo (in Russ.).
22. Myasoedova, V.V., Taran, I.A., & Lushkova, A.V. (2019). Physical and chemical properties of composites produced on the basis of disperse-filled blends of polymers. *Polymer Science Series D*, (2), 203 - 206. <https://doi.org/10.1134/S1995421219020151>
23. GOST (State Standard) 14236-81. Polymer films. Tensile test method (in Russ.).
24. Akhmetov, S.N., Myasoedova, V.V., & Grachev, A.V. (2020). Non-chlorinated polymer compositions based on acrylonitrile butadiene rubber and styrene copolymer. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 183 - 196 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17013>
25. GOST (State Standard) R 57941-2017. Polymer composites. Infrared spectroscopy. Qualitative analysis (in Russ.).
26. Zdiri, K., Elamri, A., Hamdaoui, M., Harzallah, O., Khenoussi, N., & Brendlé, J. (2018). Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(3), 296 - 311. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1491645>



Метод биотестирования для контроля качества молочного сырья при промышленных режимах термообработки

**Ю. В. Щербакова✉, Ю. В. Семенова, Г. Р. Багаутдинова, К. А. Насрулина,
Ф. Ю. Ахмадуллина**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
г. Казань, Россия, e-mail: balakirevajulia3@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.11.2020 г., после доработки: 12.12.2020 г., принята в печать: 16.12.2020 г.

Аннотация – Безопасность продуктов питания и контроль их качества приобретают все более важное значения для сохранения и поддержания здоровья человека на необходимом уровне, обеспечивающем способность сопротивления болезням и преждевременному старению. Представлены результаты исследований по изучению влияния ряда промышленных режимов пастеризации коровьего молока (65°C 30 мин, 76°C 5 мин, 90°C 20 с, 95°C 5 мин) на его антиоксидантную активность методом биотестирования, с использованием в качестве тест-объектов инфузорий *Paramecium caudatum*. В работе определяли стрессоустойчивость тест-объекта по времени обездвиживания инфузорий при воздействии на них оксидативного стресса. В качестве стрессора использовали пероксид водорода, который повреждает преимущественно липидную часть мембраны. Выявлены оптимальные режимы термообработки, обеспечивающие наибольшую сохранность антиоксидантной активности молока и, соответственно, более высокую стрессоустойчивость инфузорий *Paramecium caudatum*: 76°C 5 мин и 90°C 20 с.

Ключевые слова: биотестирование, молоко, пастеризация, антиоксидантная активность, инфузории *Paramecium caudatum*.

Chemical safety of food products

Biotesting approach for quality control of dairy raw materials under industrial heat treatment modes

**Yulia V. Shcherbakova✉, Yulia V. Semenova, Gulnaz R. Bagautdinova,
Kamilla A. Nasrulina, and Farida Yu. Akhmadullina**

Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education
«Kazan National Research Technological University», Kazan, Russia,
e-mail: balakirevajulia3@mail.ru

Received: November 1, 2020; Revised: December 12, 2020; Accepted: December 16, 2020

Abstract – Food safety and food quality control are becoming increasingly important factors for preserving and maintaining human health at the level which is necessary for ensuring human ability to resist diseases and premature ageing. The paper presents the results of studying the influence of a number of industrial modes of pasteurization of cow's milk (i.e. 65°C 30 min, 76°C 5 min, 90°C 20 sec, and 95°C 5 min) on milk antioxidant activity by applying a biotesting procedure with the use of ciliates *Paramecium caudatum*. In this work, the stress resistance of the test species has been determined judging by the time of immobilization of the ciliates exposed to oxidative stress. Hydrogen peroxide solution is used as a stressor, which damages mainly the lipid part of the membrane. Two optimal modes of the milk heat treatment have been revealed, which provide the highest preservation of the antioxidant activity of the milk and, accordingly, a higher stress resistance of the ciliates *Paramecium caudatum* (76°C for 5 min and 90°C for 20 sec).

Keywords: biotesting, milk, pasteurization, antioxidant activity, ciliates *Paramecium caudatum*.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что состояние здоровья человека, его работоспособность, поведение, творческая активность, сопротивляемость негативным влияниям окружающей среды в значительной степени зависят от полноценности его питания.

В настоящее время уже недостаточно обеспечить только лишь хорошие органолептические свойства и безопасность продуктов питания – они должны обладать профилактическим действием, предупреждать возникновение болезней, обусловленные отрицательным влиянием окружающей среды [1]. При этом следует учитывать антиоксидантную активность пищевых продуктов. Это важный показатель, который свидетельствует о наличии веществ, предотвращающих протекание свободнорадикальных реакций, повреждающих клетки и ткани организма.

Снижение антиоксидантного статуса организма может понизить иммунитет, привести к возникновению и развитию многих патологических процессов, таких как болезни желудочно-кишечного тракта, сердечнососудистой системы, глазные болезни, и стать причиной преждевременного старения. Кроме того, недостаточность антиоксидантов может привести к онкологическим заболеваниям.

В связи с этим, проблема повышения исследовательской активности в области скрининга изучения пищевых продуктов, богатых антиоксидантами является актуальной.

В первую очередь к таким продуктам следует отнести молоко, обладающее мощной антиоксидантной системой и являющееся незаменимым продуктом в пищевом рационе человека [2].

Однако молоко является скоропортящимся продуктом, поэтому оно подвергается обязательной тепловой обработке на молочных предприятиях. Согласно литературным данным, известно, что термообработка приводит к значительному изменению его качества, и, следовательно, антиоксидантной активности [3].

Поэтому встает вопрос о контроле качества молока после его термообработки.

На сегодняшний день существует достаточно много физико-химических методов для определения качественных показателей молока. Но известные методы анализа сложны и не всегда доступны при текущем производственном контроле, а также в массовых исследованиях, и, что самое главное, они определяют лишь индивидуальные показатели, не дающие общей картины [4].

Альтернативным методом комплексного исследования качества молока после его термообработки является биотестирование. В основе биотестов лежит оценка безопасности или иных свойств исследуемого объекта на организмах-моделях, и на основании полученных результатов осуществляется прогноз реакции организма человека и/или животных на этот объект [5]. Биотестирование позволяет определить качественные показатели исследуемого объекта, а также за короткий промежуток времени оценить интегральную токсичность содержащихся в нем вредных веществ. Следовательно, главное преимущество биологических объектов перед традиционными методами тестирования: они позволяют оценить воздействие вещества на уровне всего организма.

Практическое использование биологических тестов часто ставит перед исследователями задачу целенаправленного искусственного изменения порога реагирования тест-системы на внешние воздействия [6], с целью регулирования ее чувствительности [7]. Для этого могут быть использованы так называемые физиологические (функциональные) нагрузки (рисунок 1). Их роль заключается в искусственном изменении состояния тест-системы путем того или иного стрессового воздействия. Механизмы подобных воздействий на живую клетку могут быть достаточно разнообразными. В одних случаях клетка вынуждена компенсировать влияние нагрузки путем перестройки метаболизма и расходовать на это часть своих внутренних ресурсов. При этом снижаются возможности клетки для ответной реакции на исследуемое вещество и, соответственно, увеличивается чувствительность к нему. Другие факторы, изменяя транспортные возможности поверхностных структур клетки, облегчают проникновение исследованных веществ в цитоплазму, тем самым усиливая их влияние на клетку [8].

Кроме того, известно, что именно в условиях стресса сбалансированность питания антиоксидантами отвечает за «стабильную работу» организма, способствует стимуляции его защитной системы, направленной на поддержание в пределах нормы реакций организма [9].

Исследовательская активность в области применения биологических методов для оценки качества продукции в пищевой отрасли в основном связана с кормопроизводством, где они применяются для оценки токсичности и/или биологической ценности кормовых продуктов [10–14]. В литературе опубликовано мало исследований, посвященных применению методов биотестирования для контроля качества продуктов питания [15–19] и особенно – молока и молочных продуктов [20–24], хотя эти исследования показали успешные результаты. Однако пока еще не было исследований определения методами биотестирования качества молока после его тепловой обработки.

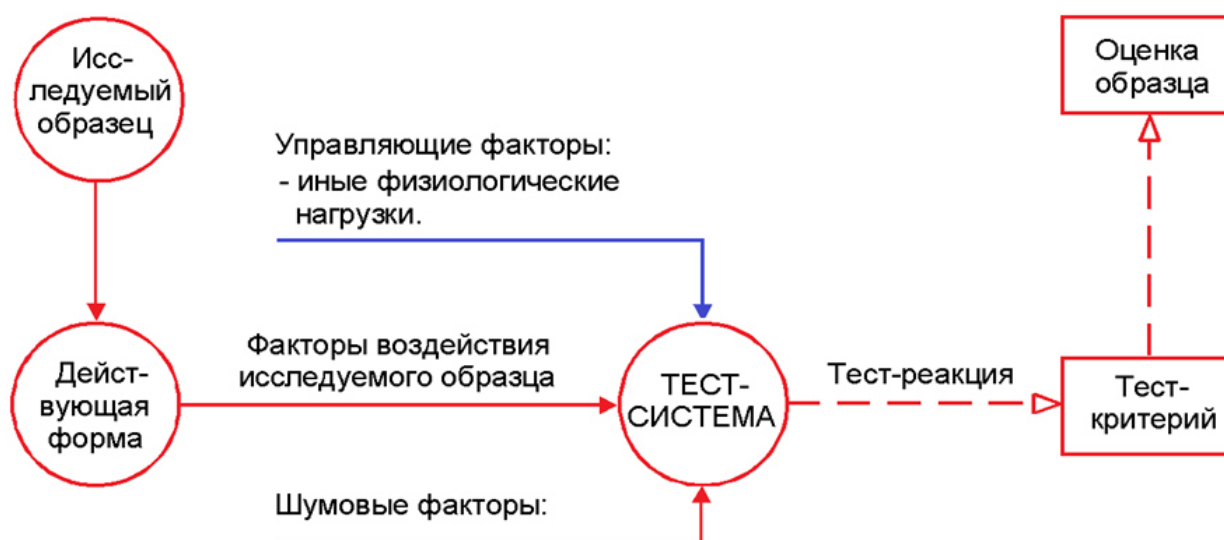


Рис. 1. Принципиальная схема биотестирования.

Fig. 1. Conceptual flow chart of biotesting approach.

В связи с этим целью настоящих исследований являлась оценка влияния молока, обработанного при наиболее широко распространенных промышленных режимах пастеризации, на стрессоустойчивость инфузорий *Paramecium caudatum*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка проб молока. Объектом исследования в работе служили пробы коровьего молока из частных хозяйств. Пробы брали от разных доноров, соответственно, молоко отличалось по жирности, содержанию белка и титруемой кислотности. Эти показатели для всех проб соответствовали нормам для сырого коровьего молока. Данные по ним не приводятся в работе, так как не было выявлено закономерностей по влиянию жирности, общего содержания белка и титруемой кислотности на стрессоустойчивость инфузорий. Нагрев молока осуществлялся до температуры пастеризации с соответствующей выдержкой таким образом, чтобы максимально возможно сократить время предварительного нагрева молока. Для этого работа проводилась с небольшими объемами молока (10 мл). Пробы молочного сырья погружали в водяную баню, нагретую до 100°C, и интенсивно перемешивали до достижения необходимой температуры термообработки (65°C, 76°C, 90°C, 95°C), после чего нагрев пробы молока продолжали на водяной бане с соответствующими значениями температуры воды (67–68°C, 78–80°C), за исключением проб, нагреваемых выше 90°C. Для каждой пробы молока время выдержки было различным: 65°C – 30 мин, 76°C и 95°C – 5 мин, 90°C – 20 с.

Подготовка культуры *Paramecium caudatum* к биотестированию [25]. В работе использовали 3-х суточную культуру инфузорий *Paramecium caudatum*. Инфузории культивировали в пробирках при комнатной температуре на среде Лозин-Лозинского, которая имеет следующий состав (г/л):

1. NaCl – 0,1

2. KCL – 0,01
3. CaCL₂ – 0,01
4. MgCL₂ – 0,01
5. NaHCO₃ – 0,02
6. Вода дистиллированная – 1000 мл.

Среду предварительно автоклавировали в течение 30 мин при давлении 1,5 атм. Субстратом для инфузорий во время культивирования служила суспензия хлебопекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, приготовленная на среде Лозин-Лозинского: брали 15–20 гранул сухих дрожжей на 10 см³ среды. Подкормку инфузорий осуществляли ежедневно по 1–2 капли дрожжевой суспензии на пробирку (10–12 мл). Показателем хорошего состояния культуры являлось образование парамециями «кольца» ниже мениска пробирки.

Определение стрессоустойчивости *Paramecium caudatum* [26].

В качестве стрессора был использован пероксид водорода, который является индикатором, повреждающим преимущественно липидную часть мембраны [26, 27]. В экспериментах 3-х суточную культуру инфузорий пересекали в пробирки со средой Лозин-Лозинского в количестве 20–40 особей (600–800 мкл). В пробирку каждый день вносили по 500 мкл исследуемого питательного раствора и культивировали инфузории в течение 3-х суток. Стрессоустойчивость инфузорий к 1,5%-ному раствору пероксида водорода проверяли на 3 (третьи) сутки (концентрацию стрессора подбирали опытным путем таким образом, чтобы время обездвиживания инфузорий составляло 1–2 минуты).

Приготовление питательных растворов для биотестирования. В качестве контроля использовали только дрожжевой субстрат: в бюксе смешивали 20 мкл дрожжевой суспензии с 3 мл среды Лозин-Лозинского. В остальные бюксы дополнительно вносили по 10 мкл исследуемого молока. Бюксы с питательными растворами хранили в холодильнике.

Для исследования стрессоустойчивости инфузорий использовали микроаквариум с лунками, который помещали на предметный столик микроскопа. Наблюдение за парамециями проводили с использованием микроскопа «МБС-9» при увеличении ×14. В лунку с помощью капиллярной пипетки помещали по 4–5 особей. При помещении тест-объекта количество культуральной жидкости в лунке не должно превышать 0,02 см.

В лунку с инфузориями при помощи дозатора со съемным стерильным наконечником наливали по 300 мкл раствора стрессора соответствующей концентрации и засекали время полного обездвиживания парамеций. Эксперимент проводили в 3-х кратной повторности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по влиянию добавления нативного молока на устойчивость инфузорий к повреждающему воздействию пероксида водорода представлены на рисунке 2.

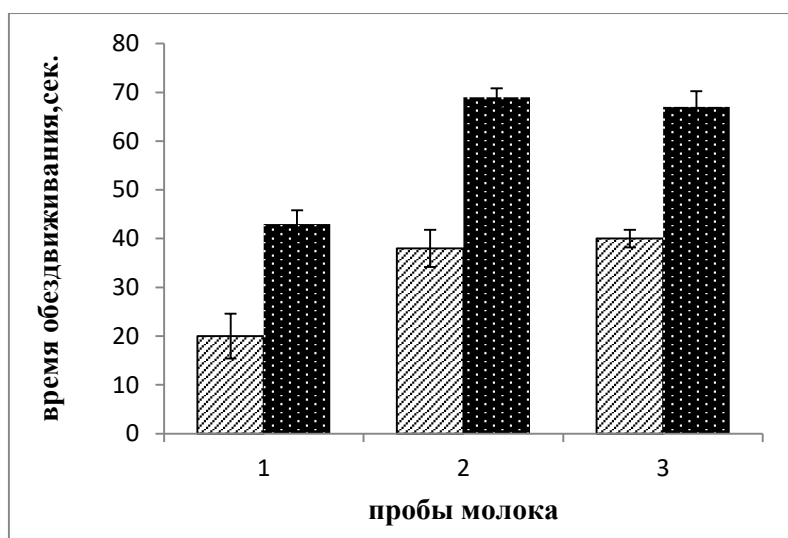


Рис. 2. Влияние добавления молока в среду культивирования на стрессоустойчивость *Paramecium caudatum* к повреждающему воздействию 1,5%-ного раствора пероксида водорода. Столбики серого цвета – среда культивирования без добавок (контроль), черные – с добавлением нативного молока; 1, 2, 3 – пробы молока от разных доноров.

Fig. 2. Effect of milk addition into cultivation medium on stress resistance of *Paramecium caudatum* to damaging effect of 1.5% hydrogen peroxide solution. Gray bars – culture medium without milk addition (control), black bars – with native milk addition; 1, 2, 3 – milk samples from different donors.

Как видно из рисунка, во всех экспериментах после добавления цельного необработанного коровьего молока в среду культивирования время обездвижения инфузорий под воздействием стрессора возросло, т.е. введение нативного молока привело к повышению стрессоустойчивости инфузорий к повреждающему воздействию пероксида водорода. Вероятно, это объясняется тем, что в молоке присутствуют антиоксиданты с различным механизмом действия, которые представлены: про-, жиро- и водорастворимыми витаминами, ферментными системами, белками, аминокислотами, пептидами и различными низкомолекулярными соединениями [28, 29].

Что касается антиоксидантного эффекта коровьего молока, обработанного при различных режимах тепловой обработки, результаты исследования представлены на рисунке 3.

Результаты, приведенные на рисунке 3, показывают, что наибольшей стрессоустойчивостью отличаются инфузории, культивированные с добавлением в среду Лозин-Лозинского коровьего молока, обработанного при режимах 76°C 5 мин и при 90°C 20 с. Это, по-видимому, обусловлено максимальной сохранностью в молоке при данных режимах тепловой обработки витаминов и выходом в плазму молока низкомолекулярных пептидов, аминокислот, которые играют роль дополнительных факторов роста, проявляющих антиоксидантные свойства [3]. Данные вещества могут препятствовать протеканию окислительных повреждающих процессов в клетке, тем самым увеличивая время выживания инфузорий.

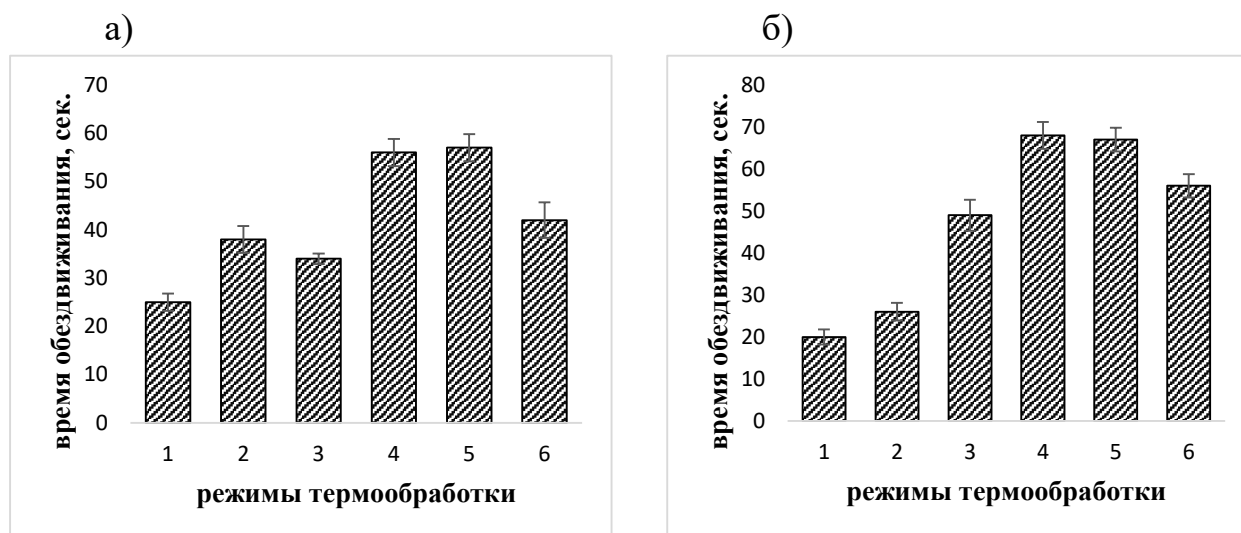


Рис. 3. Зависимость стрессоустойчивости к пероксиду водорода инфузорий *Parametium caudatum* от режима предварительной термообработки введенного молока: 1 – контрольная проба без молока; 2 – добавление молока без термообработки; 3–6 – добавление молока, обработанного при 65°C 30 мин (3); 76°C 5 мин (4); 90°C 20 с (5); 95°C 5 мин (6); а, б – пробы молока от разных доноров.

Fig. 3. Dependence of hydrogen peroxide stress resistance of ciliates *Parametium caudatum* on the preliminary heat treatment mode of added milk: 1 — control sample without milk; 2 – addition of milk without heat treatment; 3–6 – addition of milk treated at 65°C for 30 min (3); 76°C 5 min (4); 90°C 20 s (5); 95°C 5 min (6); a, b – milk samples from different donors.

Инкубация инфузорий в среде с добавлением коровьего молока, обработанного при более жестких режимах термообработки (65°C – 30 мин и 95°C – 5 мин), приводила к снижению их устойчивости к воздействию перекиси водорода в результате как более сильного разрушения антиоксидантов натурального молока, так и частичного разрушения биологически активных компонентов молочного сырья, выделяющихся в его плазму при пастеризации по сравнению с двумя вышеописанными режимами [28].

ВЫВОДЫ

1. Показано увеличение стрессоустойчивости инфузорий *Parametium caudatum* к повреждающему действию пероксида водорода при добавлении к питательной смеси нативного коровьего молока по сравнению с контролем.

2. Установлена высокая чувствительность выбранного тест-объекта к изменению антиоксидантных свойств молока, обработанного при различных режимах пастеризации.

3. Выявлены режимы термообработки, обеспечивающие наибольшую сохранность антиоксидантной активности коровьего молока и соответственно более высокую стрессоустойчивость инфузорий *Parametium caudatum*: 76°C 5 мин и 90°C 20 с.

Список литературы:

1. Гаврилова Б.Г., Абросимова С.В., Макарушин А.А. (2006). Перспективы развития молочных продуктов. *Переработка молока*, 10, 18 - 19.

2. Горбатова К.К. (2004). *Химия и физика молока. Учебник для вузов*. СПб.: ГИОРД.
3. Балакирева Ю.В. Ахмадуллина Ф.Ю., Лапин А.А., Лопухов Л.В. (2010). Влияние промышленных режимов пастеризации на интегральную антиоксидантную и витаминную активности коровьего молока. *Бутлеровские сообщения*, 19(2), 19 - 25.
4. Черемных Е.Г. Тихомирова Н.А., Игнатьева О.Н. (2009). Биотестирование пищевых добавок и молочных продуктов. *Молочная промышленность*, 10, 36 - 38.
5. Елисеева Л.Г., Юрина О.В, Улаханова Д.П., Алексеева А.А. (2014). *Анализ методов биотестирования общей токсичности и безопасности пищевых продуктов*. М.: Палеотип.
6. Виноходов Д.О. (2007). *Научные основы биотестирования с использованием инфузорий. Автореф. дисс. доктора биол. наук*. СПб.: СПГТУ.
7. Виноходов Д.О., Пожаров А.В. (2006). Методологические особенности токсикологических тестов с инфузориями. *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Биотехнические системы в медицине и экологии*, 14, 60 - 67.
8. Виноходов Д.О., Виноходов В.О., Гинак А.И. (1998). Биотестирование как метод научного исследования. *Тезисы докладов Международной заочной научно-практической конференции «Инфузории в биотестировании»*. СПб., с. 40 - 43.
9. Павловская Ж.И., Михайлова Р.В., Мороз И.В., Еремин А.Н. (2003). Устойчивость *Penicillium roseum* F-648 к действию пероксида водорода в условиях кратковременного и длительного окислительного стресса. *Прикладная биохимия и микробиология*, 39(1), 31 - 36.
10. Долгов В.А. (1992). *Методические аспекты и практическое применение ускоренной биологической оценки кормов, продуктов животноводства и других объектов ветеринарно-санитарного и экологического контроля*. Автореф. дис. докт. ветеринар. наук. М.: ВНИИВСТЭ.
11. Долгов В.А., Лавина С.А., Арно Т.С., Семенова Е.А., Козак С.С., Серегин И.Г., Михалева Л.П. (2014). Применение инфузорий тетрахимена пириформис для оценки качества и безопасности продуктов птицеводства. *Птица и птицепродукты*, 6, 50 - 52.
12. Лавина С.А. (2002). *Биотесты на основе ферментных систем для оценки токсического действия ксенобиотиков на объекты ветеринарно-санитарного и экологического контроля*. Автореф. дис. докт. биол. наук. М.: ВНИИВСТЭ.
13. Шадрин И.А (2008). Токсикологический анализ некоторых кормов по реакции выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum*. *Вестник КрасГАУ*, 2, 128 - 134.
14. Демиденко Г.А., Шуранов В.В. (2015). Оценка токсичности кормов с использованием инфузорий *Paramecium caudatum* ciliates. *Вестник КрасГАУ*, 10, 5 - 11.
15. Omarov R., Agarkov A., Rastovarov E., Shlykov S. (2017). Modern methods for food safety. *Proceedings of 16th International Scientific Conference "Engineering for Rural Development"*, Russia, Jelgava, 2017, pp. 960 - 963.
16. Truhachev V., Sycheva O., Shlykov S., Hodusov A., Zakotin V. (2019). Determination of the number of somatic cells in milk by biotesting method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 403, 012056. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/403/1/012056>
17. Samoilov A.V., Suraeva N.M., Zaitseva M.V., Kurbanova M.N., Stolbova V.V. (2019). Comparative assessment of artificial sweeteners toxicity via express biotest. *Health Risk Analysis*, 2, 83 - 90. DOI: [10.21668/health.risk/2019.2.09.eng](https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.09.eng)
18. Kurnosova K., KrusirG., Zaderey O., Rusanova O., Mardar M. (2020). Biotesting in assessing the safety of grain products. *Grain Products and Mixed Fodder's*, 20, 20 - 27. <https://doi.org/10.15673/gpmf.v20i3.1845>
19. Нитяга И.М., Уша Б.В., Морозова Е.Н., Викулова Л.В. (2017). Контроль безопасности сырья и пищевых продуктов с помощью методики определения острой токсичности на инфузориях. *Пищевая промышленность*, 1, 48 - 49.

20. Лазько М.В., Дулина А.С., Рубальский О.В. (2014). Биотестирование коровьего молока для экологически безопасных продуктов питания. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК - продукты здорового питания*, 1, 75 - 78.
21. Сычева О.В., Веселова М.В. (2007). Определение уровня токсичности молока с ингибиторами методом биотестирования. *Достижения науки и техники АПК*, 6, 54 - 55.
22. Веселова М.В., Сычева О.В., Стародубцева Г.П. (2006). Исследование токсичности аномального молока методом биотестирования. *Молочная промышленность*, 7, 45 - 46.
23. Зиганшина Г.А., Баданова Е.Г., Гарипова Э.Р., Азизова А.И., Щербакова Ю.В., Ахмадуллина Ф.Ю. (2015). Метод биотестирования - альтернативный метод оценки изменения качества молока при его термообработке. *Бутлеровские сообщения*, 3, 156 - 159.
24. Щербакова Ю.В., Азизова А.И., Егорова Е.А., Галиакбарова Л.М., Гарипова Э.Р., Ахмадуллина Ф.Ю. (2016). Биомониторинг качества молочного сырья казеинового типа. *Вестник Технологического университета*, 7, 154 - 157.
25. Методические рекомендации по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Под ред. Филенко О.Ф., Соколовой С.А. М.: ВНИРО, 1998.
26. Огай М.А., Степанова Э.Ф., Холодов Д.Б., Николаевский В.А. (2011). Антиоксидантный и мембраностабилизирующий эффект таурина. *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*, 1, 186 - 191.
27. Карбышев М.С., Абдуллаев Ш.П. (2018). *Биохимия оксидативного стресса*. Учебно-методическое пособие. М.: РНИМУ им. Н.Н. Пирогова.
28. Балакирева Ю.В., Ахмадуллина Ф.Ю., Лапин А.А. (2009). Изучение антиоксидантной емкости коровьего и козьего молока. *Вестник КГТУ*, 1, 56 - 59.
29. Половинкина Е.О., Синицына Ю.В. (2010). *Окислительный стресс и особенности воздействия слабых стрессоров физической природы на перекисный гомеостаз растительной клетки*. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет.

References:

1. Gavrilov, B.G. Abrosimov, S.V., & Makrushin, A.A. (2006). Prospects of development of dairy products. *Pererabotka moloka = Milk processing*, 10, 18 – 19 (in Russ.).
2. Gorbatoва, K.K. (2004). Chemistry and physics of milk. High School Manual. SPb.: GIORД (in Russ.).
3. Balakireva, Yu.V., Akhmadullina, F.Yu., Lapin, A.A., & Lopukhov, L.V. (2010). Influence of industrial pasteurization regimes on the integral antioxidant and vitamin activity of cow's milk. *Butlerovskiye soobshcheniya = Butlerov Communications*, 19(2), 19 - 25 (in Russ.).
4. Cheremnykh, E.G., Tikhomirova, N.A., & Ignatieva, O.N. (2009). Biotesting of food additives and dairy products. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*, 10, 36 - 38 (in Russ.).
5. Eliseeva, L.G., Yurina, O.V., Ulakhanova, D.P., & Alekseeva, A.A. (2014). *Analysis of biotesting methods for general toxicity and safety of food products*. М.: Paleotip (in Russ.).
6. Vinokhodov, D.O. (2007). *Scientific bases of biotesting using infusoria*. Synopsis of Thesis of Doctoral Dissertation. St. Petersburg: St. Peresburg State Technological University (in Russ.).
7. Vinokhodov, D.O., & Pozharov A.V. (2006). Methodological features of toxicological tests with ciliates. *Izv. SPbGETU LETI = Proceedings of Saint Petersburg Electrotechnical University Journal*, 14, 60 - 67 (in Russ.).
8. Vinokhodov, D.O., Vinokhodov, V.O., & Ginak, A.I. (1998). Biotesting as a method of scientific research. *Proceedings of International external scientific and practical conference "Infusoria in biotesting"*. SPb., pp. 40 - 43 (in Russ.).
9. Pavlovskaya, Zh.I., Mikhailova, R.V., Moroz, I.V., & Eremin, A.N. (2003). Resistance of *Penicillium piceum* F-648 to the action of hydrogen peroxide under conditions of short-term

- and prolonged oxidative stress. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 39(1), 24 - 29.
<https://doi.org/10.1023/A:1021737724373>
10. Dolgov, V.A. (1992). *Methodological aspects and practical application of accelerated biological assessment of feed, animal products and other objects of veterinary, sanitary and environmental control*. Synopsis of Thesis of Doctoral Dissertation. M.: VNIIVSGE (in Russ.).
 11. Dolgov, V.A., Lavina, S.A., Arno, T.S., Semenova, E.A., Kozak, S.S., Seregin, I.G., & Mikhaleva, L.P. (2014). Use of ciliates *Tetrachimena piriformis* for assessing quality and safety of poultry products. *Ptitsa i Ptitseprodukty = Poultry and Poultry Processing*, 6, 50 - 52 (in Russ.).
 12. Lavina, S.A. (2002). *Biotests based on enzyme systems to assess toxic effect of xenobiotics on objects of veterinary, sanitary and environmental control*. Synopsis of Thesis of Doctoral Dissertation. M.: VNIIVSGE (in Russ.).
 13. Shadrin, I.A. (2008). Toxicological analysis of some feeds by reaction of survival rate of ciliates *Paramecium caudatum*. *Vestnik KrasGAU = Bulletin of KrasGAU*, 2, 128 - 134 (in Russ.).
 14. Demidenko, G.A., & Shuranov, V.V. (2015). The assessment of the forage toxicity using the *Paramecium caudatum* ciliates. *Vestnik KrasGAU = Bulletin of KrasGAU*, 10, 5- 11 (in Russ.).
 15. Omarov, R., Agarkov, A., Rastovarov, E., & Shlykov, S. (2017) Modern methods for food safety. *Proceedings of 16th International Scientific Conference "Engineering for Rural Development"*, Russia, Jelgava, 2017, pp. 960 - 963.
 16. Truhachev, V., Sycheva, O., Shlykov, S., Hodusov, A., & Zakotin, V. (2019). Determination of the number of somatic cells in milk by biotesting method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 403, 012056. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/403/1/012056>
 17. Samoilov, A.V., Suraeva, N.M., Zaitseva, M.V., Kurbanova, M.N., & Stolbova, V.V. (2019). Comparative assessment of artificial sweeteners toxicity via express biotest. *Health Risk Analysis*, 2, 83 - 90. DOI: [10.21668/health.risk/2019.2.09.eng](https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.09.eng)
 18. Kurnosova, K., Krusir, G., Zaderey, O., Rusanova, O., & Mardar, M. (2020). Biotesting in assessing the safety of grain products. *Grain Products and Mixed Fodder's*, 20, 20 - 27. <https://doi.org/10.15673/gpmf.v20i3.1845>
 19. Nityaga, I.M., Usha, B.V., Morozova, E.N., & Vikulova, L.V. (2017). Control of the safety of raw materials and food products using the method for determining acute toxicity on ciliates. *Pishchevaya promyshlennost' = Food industry*, 1, 48 - 49 (in Russ.).
 20. Lazko, M.V., Dulina, A.S., & Rubalsky, O.V. (2014). Biotesting of cow's milk for environmentally friendly food. *Tekhnologii pishch. pererab. prom. APK – produkty zdorovogo pitaniya = Technologies of the food and processing industry of the AIC - healthy food products*, 1, 75 - 78 (in Russ.).
 21. Sycheva, O.V., & Veselova, M.V. (2007). Determination of the toxicity level of milk with inhibitors by the biotesting method. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Achievements of science and technology of AIC*, 6, 54 - 55 (in Russ.).
 22. Veselova, M.V., Sycheva, O.V., & Starodubtseva, G.P. (2006). Study of toxicity of abnormal milk by biotesting method. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*, 7, 45 - 46 (in Russ.).
 23. Ziganshina, G.A., Badanova, E.G., Garipova, E.R., Azizova, A.I., Shcherbakova, Yu.V., & Akhmadullina, F.Yu. (2015). The biotesting method is an alternative method for assessing the changes in milk quality during heat treatment. *Butlerovskiye soobshcheniya = Butlerov Communications*, 3, 156 – 159 (in Russ.).
 24. Shcherbakova, Yu.V., Azizova, A.I., Egorova, E.A., Galiakbarova, L.M., Garipova, E.R., & Akhmadullina, F.Yu. (2016). Biomonitoring of the quality of casein-type dairy raw materials. *Vestnik Tekhnol. Univ. = Bulletin of the Technological University*, 7, 154 - 157 (in Russ.).
 25. Methodological recommendations for establishing environmental and fisheries standards (MPC, SRLI) of pollutants for water of water bodies of fisheries significance. Ed. by O.F. Filenko, S.A. Sokolova. M.: VNIRO, 1998 (in Russ.).

26. Ogaj, M.A., Stepanova, E.F., Holodov, D.B. & Nikolaevskii V.A. (2011). Антиоксидантный и мембраностабилизирующий эффект таурина. *Vestnik VGU. Ser. Khimiya, Biologiya, Farmatsiya = Bulletin of Voronezh State University. Ser. Chemistry, Biology, Farmacy*, 1, 186 - 191 (in Russ.).
27. Karbyshev, M.S., & Abdullaev, Sh.P. (2018). *Biochemistry of oxidative stress*. Manual. M.: RNIMU im. Pirogova (in Russ.).
28. Balakireva, Yu.V, Akhmadullina, F.Yu., & Lapin, A.A. (2009). Study of antioxidant capacity of cow and goat milk. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 1, 56 - 59 (in Russ.).
29. Polovinkina, E.O., & Sinitsyna, Yu.V. (2010). *Oxidative stress and impact of weak stressors of physical nature on peroxide homeostasis of plant cells*. Manual. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University (in Russ.).



Редакционная статья

УДК 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18021

Современные тенденции научных исследований в области обеспечения химической безопасности (Обзор материалов V-ой Международной конференции ASTICS-2020)

Н. Ю. Ковалева✉, Е. Г. Раевская, А. В. Роцин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: nkova@bk.ru

Поступила в редакцию: 26.10.2020 г., после доработки: 18.11.2020 г., принята в печать: 30.11.2020 г.

Аннотация – В статье представлены анализ итогов и статистические данные по российским и зарубежным участникам V-ой Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020), прошедшей 6–8 октября 2020 г. в онлайн формате. Дан обзор тематики представленных докладов. Подробно рассмотрены пленарные доклады, а также доклады в рамках секций, вызвавшие наибольший интерес и дискуссии. Проанализированы основные тенденции научных исследований в области обеспечения химической безопасности в России и за рубежом, отраженные в работах участников конференции.

Ключевые слова: химическая безопасность, тенденции, научные исследования, научно-технические проблемы, итоги конференции.

Editorial

UDC 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18021

**Modern trends in scientific research in the field of chemical safety
(Follow-up of the Vth International Conference ASTICS-2020)**

Natalia Yu. Kovaleva✉, Elena G. Raevskaya, and Alexander V. Roshchin

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: nkova@bk.ru

Received: October 26, 2020, Revised: November 18, 2020, Accepted: November 30, 2020

Abstract – The article summarizes the conference results along with statistical data on Russian and foreign participants of the Vth International Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety” (ASTICS-2020), held on October 6–8, 2020 in online format. An overview of the topics of the presented reports is given. The plenary reports, as well as the reports within the sections, which aroused the greatest interest and discussion, are reviewed in detail. The main trends in scientific research in the field of ensuring chemical safety in Russia and abroad are highlighted according to the research conducted by the conference participants.

Keywords: chemical safety, trends, scientific research, scientific and technical problems, conference follow-up.

ВВЕДЕНИЕ

Технологический прогресс, достигнутый за последние 60 лет, был огромным, и ожидается, что темпы технологического развития будут продолжать расти. В связи с этим значительно усиливается негативное влияние опасных химических факторов, сопровождающих реализацию новых технологических процессов, на состояние окружающей среды и здоровье человека. И все более важной становится проблема обеспечения химической безопасности в России и во всем мире [1–4].

В России вопросы обеспечения химической безопасности входят в состав приоритетных и решаются на государственном уровне.

В 2020 году завершается выполнение мероприятий федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации» [5] (далее Программа). Программа выполнялась в 2 этапа. Основные мероприятия проведены в период 2009 – 2014 годы, далее 2015 – 2020 годы. Заказчиком-координатором практически всех мероприятий по проблеме обеспечения химической безопасности является Министерство промышленности и торговли Российской Федерации.

Российская академия наук и Институт химической физики им. Н.Н. Семенова стояли у истоков разработки Концепции Программы, принимали активное участие в формировании Программы. Сложилась полезная традиция обсуждать результаты реализации мероприятий Программы, а также результаты научных исследований в данной области на конференциях, посвященных проблемам обеспечения химической безопасности. В этом году состоялась пятая по счету такая конференция – V Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020).

Конференцию планировалось провести в столице республики Татарстан городе Казани, одном из крупнейших промышленных, научных и культурных центров России. Однако в связи со сложившейся эпидемиологической обстановкой Оргкомитетом было принято решение о проведении конференции в онлайн-формате, что и было выполнено 6–8 октября 2020 года.

Тематика вопросов, обсуждаемых на наших конференциях, с каждым годом становится все более востребованной и актуальной, поскольку проблемы, связанные с технологическим развитием и увеличивающейся нагрузкой на окружающую среду требуют своих научных решений. Рассматриваются практически все научные и научно-технические проблемы в области создания национальной системы химической безопасности, предлагается решение отдельных концептуальных вопросов, а также вопросов прикладного научно-технологического характера. В работе конференции принимает участие все больше исследователей из других стран, представляющих результаты своих работ по обеспечению химической безопасности.

В данной статье представлен обзор итогов V Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020) и проведен анализ тенденций научных исследований в области обеспечения химической безопасности по материалам конференции.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для участия в конференции зарегистрировались более 200 человек из 9 стран (Россия, Белоруссия, Латвия, Азербайджан, Киргизия, Казахстан, Украина, Таджикистан, Узбекистан), 35 городов и 86 научных и образовательных организаций, среди которых 33 университета. Всего было подготовлено для публикации 180 тезисов докладов очных и заочных участников.

Для участия в онлайн-формате было представлено в общей сложности 57 докладов из Киргизии, Латвии, Молдовы и России. Из них – 9 пленарных, 28 устных и 20 стендовых докладов. Все доклады были размещены на сайте конференции в формате MP4. Для каждого доклада была предоставлена возможность его обсуждения в формате чата.

По статистическим данным, всего с 6 по 11 октября 2020 г. сайт конференции посетили 363 человека (рис. 1) из различных регионов России (рис. 2) и зарубежных стран (рис. 3).

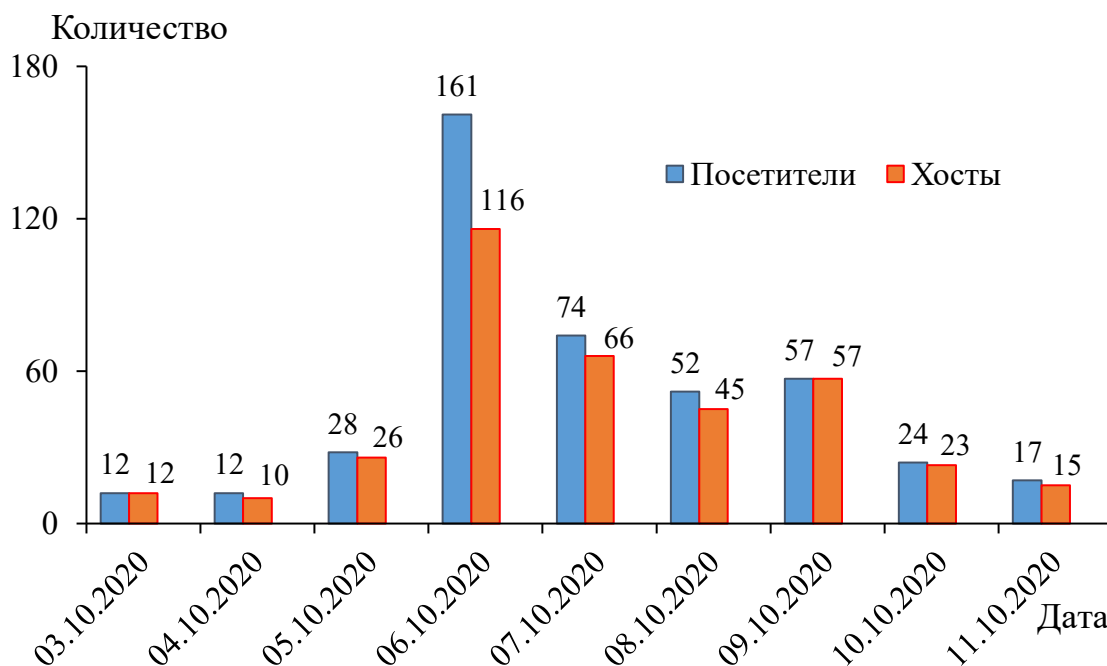


Рис. 1. Посещаемость сайта конференции ASTICS-2020 с 03.10. по 11.10.2020 г.

Fig. 1. Traffic of the ASTICS-2020 conference website from October 3, 2020 until October 11, 2020.



Рис. 2. География российских посетителей сайта конференции во время работы конференции с 6 по 9 октября.

Fig. 2. Geography of Russian visitors of the conference site during the conference from October 6, 2020 until October 9, 2020.

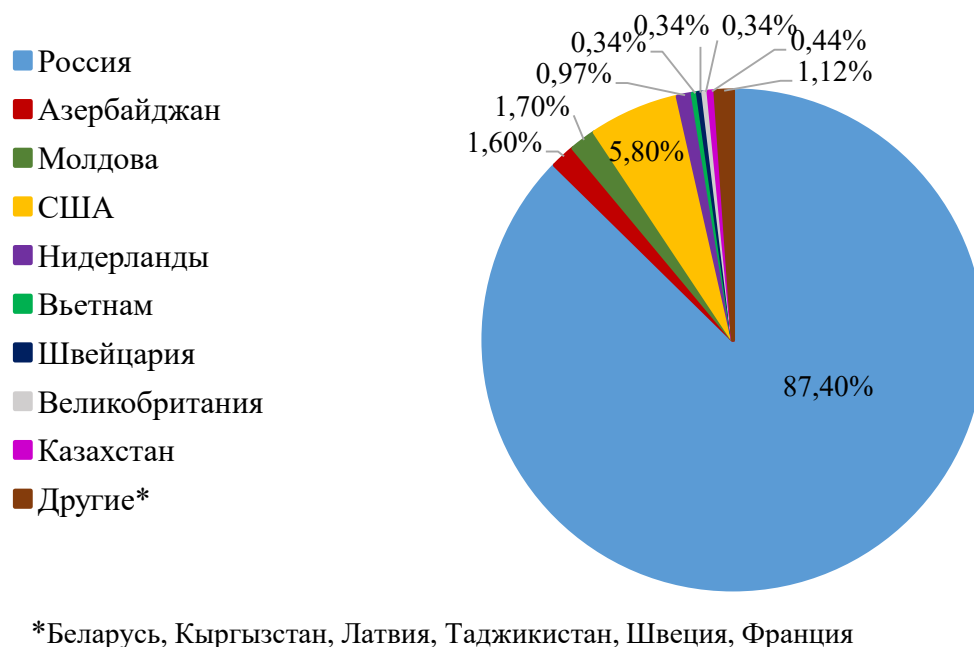


Рис. 3. География зарубежных посетителей сайта конференции во время работы конференции с 6 по 9 октября.

Fig. 3. Geography of foreign visitors of the conference site during the conference from October 6, 2020 until October 9, 2020.

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ОБЗОР ДОКЛАДОВ

Представленные на конференции доклады вошли в состав следующих научных секций:

- I. Источники химической опасности. Токсичные химикаты, в том числе стойкие органические загрязнители, пестициды, ядовитые и аварийно-опасные химические вещества.
- II. Методы и средства индикации и идентификации опасных химических веществ и смесей в объектах внешней среды. Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды.
- III. Опасные химические объекты. Технологии ликвидации источников химической опасности. Оценка и моделирование риска химической опасности. Предупреждение аварий.
- IV. Технологии, методы и средства создания материалов для технической защиты, профилактики и ликвидации последствий химического заражения. Влияние источников химической опасности на здоровье человека. Зеленые технологии.
- V. Управление отходами. Утилизация и биodeградация различного типа отходов.
- VI. Общие вопросы обеспечения химической безопасности.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

В пленарных докладах нашли отражение наиболее актуальные проблемы обеспечения химической безопасности.

1. Открывал конференцию доклад профессора **А.В. Рощина (ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия)** «Перспективные технологии обеспечения химической безопасности (по материалам ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации)». Отмечена хорошая традиция проводить обсуждение результатов выполнения мероприятий Программы на вышеуказанных конференциях.

В докладе систематизированы данные по наиболее значимым технологическим разработкам. Выделены три группы технологий по их направленности на решение основных задач Программы:

- технологии в области создания систем анализа состояния окружающей среды;
- технологии в области создания новых средств защиты человека и природы от опасных химических веществ;
- технологии уничтожения и переработки отходов и рекультивации высвобождаемых территорий.

При описании технологий были показаны их научная новизна, практическая значимость и уровень реализации.

Таким образом, одним из важнейших итогов выполнения более 50 мероприятий Программы является разработка новых технических и технологических решений в различных областях взаимодействия человека и окружающей среды с опасными химическими факторами. Многие из этих решений доведены до уровня опытных установок и готовы к реализации [6].

2. Пленарный доклад профессора **Николаса Сяксте** (*Nikolajs Sjakste, University of Latvia, Latvian Institute of Organic Synthesis, Riga, Latvia*) **«DNA-protecting and DNA-binding effects of natural and synthetic compounds»** (ДНК-защитные и ДНК-связывающие эффекты природных и синтетических соединений) был посвящен глобальной современной проблеме, вызванной необходимостью защиты ДНК от повреждений. Эта проблема в свою очередь стимулировала большой интерес к природным соединениям с антиоксидантными и антимутагенными свойствами, а также к постоянному употреблению витаминов-антиоксидантов, флавоноид-содержащих препаратов и других антиоксидантов в качестве пищевых добавок.

В докладе представлен обзор литературы по связыванию и повреждению ДНК природными соединениями, которые считаются антиоксидантными и антимутагенными. Также приведены данные о некоторых широко используемых лекарственных препаратах. Обсуждаются возможные механизмы взаимодействия ДНК с этими соединениями.

На примере кверцетина, который является природным биохимическим веществом группы флавоноидов, показано, что он может обладать как ДНК-защитными, так и генотоксичными свойствами, причем не установлена связь наличия этих свойств от дозы. По-видимому, противоречивые данные, приведенные в исследованиях, связаны с горметическим действием флавоноидов, а это означает, что они могут иметь как положительные, так и разрушительные эффекты. Зависимость повреждения ДНК или защиты ДНК от концентрации исследуемых соединений обнаружена для некоторых полифенолов: даидзеина, генистеина и ресвератрола, которые защищали ДНК в низких концентрациях и повреждали ДНК в более высоких концентрациях. Рассмотрены также другие группы флавоноидов (мирицетин, лютеолин, кемпферол, апигенин и др.), витаминов (витамин В₆, витамин К) и лекарств (теофиллин, диклофенак, ибупрофен, аспирин, метформин, аторвастатин и др.)

Злоупотребление фитохимическими (природными) веществами может быть опасным. В высоких дозах эти соединения обладают прооксидантным и генотоксическим действием. То же самое относится и к синтетическими лекарственными препаратами.

Таким образом, делается вывод, что злоупотребление опасно, а низкие дозы полезны [7].

3. Профессор **В.С. Румак** (*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва, Россия*) представил доклад **«Диоксины и здоровье населения: компетенции для обеспечения экологической безопасности»**.

Намеченные в России преобразования в области обращения с отходами производства и потребления, определяют актуальность темы доклада. Эксплуатация таких предприятий, будь то свалки, полигоны или заводы, все еще связана с выбросами диоксинов.

Диоксины характеризует активная биоаккумуляция и выраженная персистентность. Период полураспада в почвах составляет 20 и более лет, в воде и донных отложениях — несколько десятилетий, токсичность для

окружающей среды некоторых из них находится практически на уровне боевых отравляющих веществ. Поэтому появление новых источников диоксинов требует детального учета и контроля ожидаемых экологических рисков на многие десятилетия вперед [8].

Более подробно с материалами доклада можно ознакомиться в опубликованной в этом же номере журнала статье В.С. Румак, Н.В. Умнова «Биомониторинг состояния загрязненной диоксинами среды в окрестностях свалки: к минимизации риска для здоровья населения» [9].

4. Большое глубокое исследование было представлено в докладе профессора **Тинатин Доолоткелдиевой** (*Tinatina Doolotkeldieva, Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyzstan*) **«Microbial Degradation of Obsolete Pesticides in Burial Soils of Southern Kyrgyzstan»** («Микробная деградация устаревших пестицидов в почвах полигонов Южного Кыргызстана»). Известно, что пестициды являются токсичными веществами. Бесконтрольное использование пестицидов в сельском хозяйстве привело к загрязнению окружающей среды, причем большая часть пестицидов остается в почве. Доклад посвящён поиску экологически чистых и благоприятных для человека методов восстановления загрязненных пестицидами почв. Предложен метод очистки загрязненных почв, альтернативный таким традиционным методам, как сжигание, закапывание и т.д. Метод заключается в восстановлении почв путем биоремедиации, что дает возможность применения штаммов микроорганизмов - деструкторов пестицидных углеводородов, а также интенсификаторов местной почвенной микрофлоры. Авторам удалось найти и использовать реальные микроорганизмы-деструкторы с генами цитохрома P450 для разложения пестицидов [10].

5. В докладе доктора химических наук **А.И. Кокорина** (*ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия*) **«Destruction of Toxic Organics and Chloroorganics on TiO₂-Based Photocatalysts»** («Деструкция токсичных органических и хлорорганических соединений на фотокатализаторах на основе TiO₂») обсуждаются фотокатализаторы на основе диоксида титана, которые могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов разложения токсичных химических веществ, включая хлорорганические соединения. Показано, что легирование ионами переходных металлов увеличивает фоточувствительность системы в области видимого света и увеличивает ее эффективность при низком содержании металлов, но снижает ее при высоких концентрациях [11].

6. Очень интересная работа, выполненная на высоком уровне с использованием современного оборудования, была представлена в докладе доктора биологических наук **Т.В. Нурисламовой** (*ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», г. Пермь, Россия*) **«Определение токсичных соединений и элементов в биологических средах человека для доказательной базы источников химической опасности»**. Доклад посвящен такой актуальной проблеме в области обеспечения химической безопасности, как мониторинг состояния

здоровья населения, проживающего на территориях, подверженных химическому воздействию.

Для методического обеспечения контроля уровня техногенной контаминации биосред разработана система высокочувствительных и селективных методик определения химических соединений в биологических средах (более 80 маркеров экспозиции).

Разработаны новые подходы и методические принципы к химико-аналитическому определению ряда классов органических соединений: кислородсодержащие органические соединения, ароматические и предельные углеводороды, азотсодержащие соединения, хлорорганические соединения. Эти органические соединения определялись методами газовой и жидкостной хроматографии, а также хромато-масс-спектрометрии.

Для определения в биологических средах металлов (марганец, свинец, никель, хром, цинк, медь, железо, кадмий, ртуть, магний, ванадий) применяли метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP – MS атомно-абсорбционного анализа).

Фенол и фурфурол определяются методами спектрофотометрии, фтор-ион – потенциометрии.

В докладе также были приведены общие принципы пробоподготовки для различных методов определения соединений и элементов.

Важным этапом формирования доказательной базы причинения вреда здоровью является обоснование маркеров экспозиции и эффектов.

Для этого были выполнены исследования по установлению причинно-следственных зависимостей между факторами неблагоприятного воздействия среды и концентрацией токсикантов в биосредах человека [12].

7. Кандидат химических наук **И.И. Зиньковская** (*Объединенный Институт ядерных исследований, Дубна, Россия*) представила доклад «**Neutron Activation Analysis as a Tool for Tracing Heavy Metal Content in Different Type of Samples**» («Нейтронно-активационный анализ как инструмент отслеживания содержания тяжелых металлов в различных типах проб»). В докладе подробно описаны принципы действия и возможности нейтронно-активационного анализа (НАА). Приведены преимущества и недостатки метода.

НАА имеет следующие преимущества:

- высокая чувствительность к большинству элементов;
- хорошая избирательность;
- возможность одновременного определения большого количества элементов;
- независимость результатов от вида химических соединений;
- Неразрушающий характер, что позволяет избежать риска загрязнения образцов реагентами или их неполного растворения;
- простая процедура подготовки проб к анализу.

Недостатки НАА:

- необходимость использования ядерных реакторов;
- проблемы, возникающие при хранении и удалении ядерных отходов;

- время, необходимое для анализа.

Предлагаемые области применения НАА очень разнообразны. Показаны возможности метода:

- При исследовании степени загрязнения воздуха с использованием в качестве биомониторов мхов. Мхи практически не имеют корневой системы, поэтому они накапливают исследуемые элементы из воздуха.
- При анализе лекарственных растений. В зависимости от места сбора эти растения могут содержать высокие концентрации тяжелых металлов, поэтому необходим контроль элементного состава лекарственных растений.
- При контроле качества и безопасности пищевых продуктов. Метод позволяет определять следовые количества элементов в продуктах и оценить риски их употребления, поскольку, например, металлы могут накапливаться в организме. А также установить связь между содержанием этих элементов в почве и растениях.
- В нанотоксикологии. Метод дает возможность работать с пробами очень маленького размера и не требует растворения образцов. Получены значения концентрации наночастиц серебра в легких, печени, почках и мозге мышей и их потомства.
- При исследовании объектов культурного наследия (артефакты, археологические находки, иконы и др.). Метод позволяет получить обширную информацию о составе объекта, его происхождении, подлинности и т.д. [13].

8. Большой интерес и дискуссию вызвал доклад доктора химических наук

Н.Э. Полякова (ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН) «**Nanopesticides - a new generation of plant protection products with increased safety and effectiveness**» («Нанопестициды - новое поколение средств защиты растений с повышенной безопасностью и эффективностью»). В докладе предлагается использование технологий, применяемых в современной медицине, а именно методов супрамолекулярной химии для создания наноразмерных систем доставки лекарств. Данный подход позволяет улучшить растворимость пестицидов в воде, что является важным требованием для диспергирования пестицидов. Кроме того, «наноинкапсулирование» снижает общее количество используемого пестицида, снижая негативное воздействие на окружающую среду.

В работе исследовались супрамолекулярные комплексы различных средств защиты растений, но биологические испытания проводились преимущественно с тебуконазолом.

Преимущества нанопестицидов:

- Повышенная биодоступность за счет увеличения растворимости и мембранной проницаемости.
- Уменьшение эффективной дозы и тем самым уменьшение вредной нагрузки на почву.
- Повышение стабильности активных ингредиентов в полевых условиях, включая фотостабильность.

- Контролируемая скорость высвобождения активных веществ из «наноконтейнера».
- Снижение стоимости и повышение качества сельхозпродукции.

Полученные результаты подтверждены различными методами:

- Полное разрушение кристаллической структуры исходных веществ контролируется рентгеноструктурным анализом.
- Образование «комплексов включения» в виде твердой дисперсии микронного размера контролируется методом электронной микроскопии.
- Частицы нано-размера образуются при растворении твердой дисперсии в воде, что контролируется гель-проникающей хроматографией.
- Метод ЯМР - мощный аналитический инструмент, позволяющий с высокой достоверностью определять содержание активных компонентов в растительных экстрактах, а также содержание активных компонентов, оставшихся на поверхности зерна [14].

9. Доклад доктора химических наук **Л.Я. Захаровой (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия)** **«Soft nanocontainers for decomposition of organophosphorous toxins and treatment for pesticides poisoning»** («Супрамолекулярные наноконтейнеры для разложения токсичных фосфорорганических соединений и терапии отравлений пестицидами») посвящен разработке супрамолекулярных систем на основе амфифильных веществ.

В работе основное внимание уделено катионным ПАВ. Возможность применения амфифильных веществ в современных технологических разработках связано с соблюдением критериев зеленой химии. Приводятся структурные формулы использованных амфифильных соединений – моно-, ди-катионных и геминальных. Для соблюдения принципов биосовместимости и биоразлагаемости эти соединения должны содержать природные фрагменты, а также разлагаемые фрагменты.

Важной особенностью амфифильных соединений является способность к самоорганизации. При достижении определенных концентраций образуются морфологические структуры: прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии, везикулы, жидкие кристаллы.

Мицеллярные нанореакторы могут использоваться для каталитического разложения фосфорорганических токсинов. Токсичность фосфорорганических соединений (ФОС) связана с их ингибирующим действием на ацетилхолинэстеразу, гидролитический фермент из семейства эстераз. Необратимая блокада этого фермента приводит к чрезмерной стимуляции мышц и к смерти от судорог дыхательной мускулатуры.

Было показано, что эффективность мицеллярного катализа зависит от длины алкильного радикала, т.е. от гидрофобности ПАВ и субстрата. Чем выше гидрофобность, тем выше эффективность катализа. Природа и структура головной группы ПАВ также влияет на эффективность мицеллярного катализа.

Были разработаны липосомальные наноконтейнеры для реактивации ацетилхолинэстеразы головного мозга при отравлении фосфорорганическими токсинами.

При использовании супрамолекулярного подхода показана возможность создания сенсоров для обнаружения ФОС.

Супрамолекулярные наноконтейнеры имеют практическое значение как наноносители лекарств с лучшей биодоступностью, меньшими побочными эффектами, улучшенными биоразлагаемостью и временем циркуляции. Благоприятным свойством инкапсулированных препаратов является их проникновение через биологические барьеры, в том числе гематоэнцефалический барьер [15].

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ В РАМКАХ СЕКЦИЙ

Из докладов, представленных в секции I, стоит отметить вызвавшие наибольший интерес следующие доклады:

- **«Новый подход для разработки физико-химического скрининга и оценки экологического риска химических веществ в низких концентрациях»**, докладчик д.х.н. **И.С. Рыжкина** (*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*). Представлен новый физико-химический подход, в котором дано обоснование значимых немонотонных изменений биоэффектов, возникающих под действием водных систем с низкими расчетными концентрациями биологически активных веществ, и возможность прогнозирования биоэффектов в этом интервале концентраций, базирующийся на изучении самоорганизации, физико-химических и спектральных свойств разбавленных растворов. Размер частиц (эффективный гидродинамический диаметр кинетически подвижных частиц на максимуме кривой распределения) определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments, Великобритания) методом динамического светорассеяния [16].
- **«Пестициды – высоко-токсичные химические загрязнители окружающей среды»**, докладчик д.б.н. **Е.А. Саратовских** (*ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия*). В докладе поднимаются вопросы о воздействии пестицидов на окружающую среду и здоровье человека. Сделаны выводы о том, что:
 - Пестициды в организме связываются в прочные металлокомплексы с важнейшими компонентами клетки: металлами, АТФ, нуклеотидами, ферментами, ДНК и РНК. При этом увеличивается токсичность.
 - Пестициды не разлагаются в почве, а связываются в комплексы с гумусовыми структурами и уничтожают почвенные микроорганизмы. При этом катастрофически снижается плодородие почв.
 - Пестициды являются причиной очень многих болезней, в том числе раковых и других редких патологий. [17]

В секции II можно выделить следующие доклады:

- **«Аспекты определения биомаркеров экспозиции промышленных экотоксикантов в условиях химической безопасности»** докладчик к.б.н. **О.М. Журба** (*ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», г. Ангарск, Россия*). Целью исследования являлась разработка методов определения винилхлорида (ВХ) и дихлорэтана и их метаболитов в биосредах человека и оценка их содержания в организме работников производства ВХ и ПВХ.

Исследования биосред проводились на газовом хроматографе Agilent 7890A с селективным детектором Agilent 5975C.

Всего обследовано 477 работников производства ВХ и ПВХ на содержание в крови и моче токсикантов и их метаболитов.

Влияние матрицы крови минимизировалась градуировкой по пробам крови, содержащим разные концентрации аналитов, таким образом, полнота извлечения учитывалась при градуировке [18].

- **«Simultaneous Colorimetric determination of mercury and cadmium ions using MSA-capped gold nanoparticles»** (Одновременное колориметрическое определение ионов ртути и кадмия с использованием наночастиц золота, покрытых меркаптоянтарной кислотой) докладчик к.х.н. **А.Н. Берлина** (*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*). В докладе предлагается альтернативный метод определения ионов Hg и Cd. Метод основан на взаимодействии диспергированных золотых наночастиц, преварительно конъюгированных с меркаптоянтарной кислотой через SH-группы (красноватый цвет), с ионами ртути с образованием хелатов. В связи с образованием хелатов наночастицы сближаются, агрегируются и выпадают в осадок, суспензия приобретает (голубовато-фиолетовый цвет). Изменение цвета происходит достаточно плавно и является дозозависимым, что дало возможность получения калибровочных графиков для определения концентрации этих металлов. Метод является селективным именно для ионов Hg и Cd. Только эти ионы влияют на стабильность получаемых коллоидных растворов. Предлагаемый метод является относительно недорогим, простым, селективным и быстрым: время анализа составляет 1 мин.

Таким образом, разработанная методика перспективна для обнаружения ионов ртути и кадмия в различных водных источниках с целью подтверждения их безопасности [19].

В секции III стоит отметить следующие доклады:

- **«Hybrid Photocatalyst Nano-TiO₂/Diatomite for AOPS in Removal of Toxic Organic Pollutants»** докладчик к.х.н. **Т.Я. Дацко** (*Tatiana Datsko, PhD, Institute of Applied Physics, Republic of Moldova*). Для стабилизации и повышения каталитической эффективности фотокатализаторов на основе TiO₂ предлагается модификация путем его нанесения на поверхность диатомита. Показано, что комбинация диатомита и наноразмерного диоксида титана дает фотокатализатор с высокой удельной поверхностью

и фотокаталитической активностью. На примере фенола продемонстрирована эффективность предлагаемого катализатора при УФ-облучении [20]. Более подробно с материалами доклада можно ознакомиться в опубликованной в этом же номере журнала статье Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов «Гибридный фотокатализатор нано- TiO_2 /диатомит для удаления токсичных органических загрязнителей из воды с помощью эффективных окислительных процессов (AOPS)» [21].

- **«Динамическая модель фитоценоза, учитывающая взаимодействие биомассы и ресурсов»** докладчик д.х.н. **М.В. Зильберман** (ФГБУ УралНИИ «Экология», г. Пермь, Россия). Наиболее мощным признаком того, что состояние экологической системы удовлетворительно, является устойчивость этой системы к внешним воздействиям. Выявление границы между областью упругой устойчивости и областью деградации представляет собой сложную задачу, на решение которой и была направлена настоящая работа. Предложена динамическая модель фитоценоза, учитывающая взаимодействие биомассы и ресурсов, которая позволяет разделить все возможные состояния фитоценоза на область устойчивого состояния и область необратимой деградации. Сравнение результатов модельных расчетов с данными по продуктивности фитоценозов показывают, что параметры модели мало зависят от видового состава фитоценозов. Предложен подход к совместному использованию результатов модельных расчетов и данных дистанционного зондирования Земли [22].

В секции IV обратили на себя внимание следующие доклады:

- **«Зеленые технологии в получении пролонгированных лекарственных форм в среде сверхкритического CO_2 »** докладчик к.х.н. **А.В. Черкасова** (молодой ученый, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия). Для создания эффективных лекарственных препаратов, обладающих минимальным побочным действием, существуют лекарственные формы матричного типа, представляющие собой полимерную матрицу, в которой распределено биологически активное вещество (БАВ). Авторами представленной работы изучались возможности использования сверхкритического диоксида углерода (ск CO_2) в качестве среды для введения в полимерные матрицы БАВ. Это дает ряд преимуществ: нетоксичность (отсутствие примесей токсичных органических растворителей в получаемых матричных композициях) и экологическая чистота, возможность полного удаления CO_2 из матрицы в конце процесса, отсутствие сольватации вводимого соединения молекулами CO_2 . При использовании в качестве среды ск CO_2 изучен процесс введения в биоразлагаемые полисахариды на основе хитозана (полимерная матрица) замещенных арилимидазолов (АИ), обладающих противоопухолевыми и нейропротекторными свойствами. Установлены кинетические закономерности процесса диффузии АИ из полученных композиций в модельную водную среду с $\text{pH} \sim 1,6$, имитирующую

кислотность желудочного сока. Впервые показано, что предварительная солюбилизация БАВ может использоваться как дополнительный эффективный способ пролонгирования действия матричных лекарственных форм и, способствуя их дезагрегации, по-видимому, может увеличивать биологическую активность.

С учетом использования биоразлагаемых полимеров процессы, проводимые в среде sc CO_2 , очевидно, являются частью зеленой химии [23].

- **«Влияние природы и содержания нанодобавок на эксплуатационные характеристики полиуретанов»** докладчик д.т.н. **Т.В. Бурдикова** (ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань, Россия). Доклад посвящен оценке влияния природы и концентрации наноразмерных добавок на физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиуретана, применяемых в качестве защитных покрытий. Результаты показали, что введение высокодисперсных оксидов металлов и нанодиазмов в полиуретаны приводит к улучшенным эксплуатационным характеристикам таких композиционных материалов [24].

В секции V все представленные доклады, посвященные различным методами утилизации и биодеградациии отходов, вызвали интерес. Из них стоит отметить следующие доклады:

- **«Lignocellulose biomass conversion into fuels and chemicals»** (Переработка лигноцеллюлозной биомассы в топлива и химикаты) докладчик д.х.н. **В.Г. Матвеева** (Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия). Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза являются основными компонентами биомассы (более 80%) и таким образом являются возобновляемым ресурсом для получения ценных химикатов. В докладе представлены результаты исследований превращения целлюлозы и гемицеллюлоз в среде сверхкритической воды с использованием гетерогенных катализаторов. Разработаны Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на сверхсшитый полистирол, магнетит, цеолиты, а также Pd-Cu катализаторы, нанесенные на сверхсшитый полистирол [25].
- **«Сверхкритический подход к получению жидких топлив из биомассы»** докладчик к.х.н. **А.А. Степачёва** (молодой ученый, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия). В докладе описаны превращения (деоксигенирование) модельных соединений биомассы стеариновой кислоты (компонент пиролизной жидкости), гваякол и анизол (компоненты бионефти). В качестве сверхкритических растворителей использовался гексан и смесь гексан-пропанол-2. Процесс проводили в присутствии катализаторов на полимерной основе, синтезированных путем гидротермального осаждения соединений переходных металлов (NiOOH , Co(OH)_2 , PdO , RuO_2) в полимерной матрице сверхсшитого полистирола. Основные продукты каталитического деоксигенирования стеариновой кислоты –

углеводороды C_{17-18} , анизола и гваякола – бензол, толуол, циклогексан и метилциклогексан. Таким образом, в процессе деоксигенирования биомассы разработанные авторами катализаторы обеспечивают образование углеводородов бензинового и дизельного ряда [26].

- **«Утилизация промышленных отходов и сточных вод с использованием сверхкритических флюидных сред» докладчик А.У. Аетов** (молодой ученый, *ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань, Россия*). В докладе предлагается альтернативный традиционным методам утилизации (сжигание и захоронение) – метод сверхкритического водного окисления. Преимуществами метода являются экологичность, универсальность, экономичность, оперативность. К недостаткам можно отнести высокие уровни температуры и давления. Для утилизации сточных вод и жидких промышленных отходов создана установка проточного типа объемом 4000 л. Основные отличия от существующих аналогов - это использование дешевого окислителя – воздуха и проточный тип установки. Кроме того, существует возможность выделения ценных компонентов из сточных вод [27].
- **«Двухступенчатая анаэробная очистка высококонцентрированных сточных вод кондитерского производства с получением водорода и метана содержащего биогаза» докладчик к.т.н. И.В. Катраева** (*ВВЭХ ННГАСУ, Нижний Новгород, Россия*). Предлагается перспективный метод очистки высококонцентрированных сточных вод кондитерского производства с использованием термофильного анаэробного активного ила, безопасного для окружающей среды. Преимущества анаэробного способа очистки сточных вод:
 - удаляет более 90% загрязнений;
 - компактные размеры реакторов;
 - образование биогаза и биоводорода;
 - для переработки 1 кг загрязнений нужна энергия 0,5 кВтч. (5 кВтч в случае аэробной очистки).

В результате анаэробной переработки сточной воды кондитерской фабрики в течение 24 сут в мезофильных условиях в реакторе с кипящим слоем загрузки получили 2,6 л биогаза, а в реакторе с неподвижной загрузкой (затопленный биофильтр) – 1,9 л биогаза из 5,2 л сточной воды. Химическое потребление кислорода в сточной воде было наибольшим для первого реактора и составило 61–70%, тогда как во втором реакторе – 59–61%. Изучена динамика образования биогаза.

К недостаткам метода можно отнести длительное время процесса [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ представленных на конференции докладов показывает, что тематика наибольшего количества докладов связана с двумя проблемами:

1. Угроза использования и способы утилизации пестицидов.

Общеизвестно, что пестициды являются токсичными веществами и применение пестицидов представляет серьезную угрозу для людей, животных и окружающей среды. Однако вопрос запрета использования пестицидов до сих пор остается открытым, несмотря на то, что большинство исследователей считают, что вред от использования пестицидов во много раз превышает эффект уменьшения потерь урожая, вызванных вредителями, при применении пестицидов. И неслучайно автору доклада «Нанопестициды - новое поколение средств защиты растений с повышенной безопасностью и эффективностью» Н.Э. Полякову был задан вопрос: «Не приведет ли повышение способности проникновения через меристематические ткани и клеточные мембраны растений, техногенных загрязняющих веществ, какими являются пестициды, к повышению их токсического действия?». Ответ автора был: «Повышение токсического действия пестицида, происходит только в отношении вредителей и патогенных грибов. За счет этого удастся значительно снизить дозу пестицида, а значит уменьшить его содержание в почве и грунтовых водах. Наноинкапсулирование позволяет повысить биодоступность действующего вещества, но, попав внутрь клетки растения или патогена, комплекс диссоциирует и действующее вещество высвобождается из оболочки».

2. Утилизация и биodeградация промышленных и бытовых отходов.

В настоящее время современные методы утилизации отходов – сжигание и захоронение, не только не эффективны, но и наносят вред окружающей среде. При сжигании образуются высокотоксичные газы, а при захоронении, кроме увеличения площади земель, занятых под полигоны, происходит загрязнение почвы и грунтовых вод. Таким образом, поиск новых методов утилизации промышленных и бытовых отходов с минимальным воздействием на окружающую среду, является одной из важнейших научно-технических задач.

В августе 2019 года Правительством РФ был утвержден План мероприятий по реализации Основ государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу. Планом в 2020 году предусмотрена разработка и утверждение **Государственной программы «Обеспечение химической и биологической безопасности Российской Федерации»**.

Основной задачей Государственной программы является **стабилизация состояния химической и биологической безопасности**, обеспечение допустимого уровня химического и биологического риска. Структурные элементы госпрограммы будут сгруппированы по приоритетным направлениям государственной политики в этой области и распределены по одноименным подпрограммам:

- мониторинг химических и биологических рисков;
- развитие государственного управления и ресурсное обеспечение национальной системы химической и биологической безопасности;

- нейтрализация химических и биологических угроз, предупреждение и минимизация рисков.

Эти направления и должны стать основой в деятельности всех научных профильных организаций на ближайшую перспективу.

Сборник материалов конференции с тезисами докладов на английском языке размещен на постоянно действующем сайте конференции <http://conference.chemsafety.ru/> [29] и на интегрированном научном информационном портале eLIBRARY.RU и включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Список литературы / References:

1. Richardson, M. (2008). *Chemical safety: international reference manual*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: Wiley-VCH.
2. Markham, A.C. (2019). *A brief history of pollution*. London: Routledge.
<https://doi.org/10.4324/9780429344879>
3. Warnasooriya, M., & Gunasekera, M.Y. (2017). Assessing inherent environmental, health and safety hazards in chemical process route selection. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 224 - 236. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.010>
4. Tsatsakis, A.M., Docea, A.O., & Tsitsimpikou, C. (2016). New challenges in risk assessment of chemicals when simulating real exposure scenarios; simultaneous multi-chemicals' low dose exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 96, 174 - 176.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.08.011>
5. Passport of the Federal Target Program "National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation (2009–2014)" (in Russ.). <http://government.ru/docs/all/111124/?page=7>
6. Roshchin, A.V., Usin, V.V., Orlov, A.Yu., & Latfullin, D.F. (2020). Advanced technologies for ensuring chemical safety (following the results of federal target program "National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation"). *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 29-30. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
7. Sjakste, N. (2020). Genotoxic and genoprotective effects of natural and synthetic compounds. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 31-32.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
8. Roumak, V.S., & Umnova, N.V. (2020). Dioxins and human health: competences for ecological safety management. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 33-34.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
9. Roumak, V.S., & Umnova, N.V. (2020). Dioxins and human health: competences for ecological safety management. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 68 - 79 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18005>
10. Doolotkeldieva, T.D., & Konurbaeva, M.U., & Bobusheva, S.T. (2020). Possibility of microbial degradation of obsolete pesticides in soils around burial sites in Southern Kyrgyzstan. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 35-36. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
11. Kokorin, A.I., & Kulak, A.I. (2020). Destruction of toxic organic and chloroorganic compounds on TiO₂-based photocatalysts. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 37.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>

12. Ulanova, T.S., & Nurislamova, T.V. (2020). Determination of toxic compounds and elements in human biological media for building evidential base of chemical hazards sources. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 38-39. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
13. Zinikovskaia, I. I. (2020). Neutron activation analysis as a tool for tracing heavy metal content in different types of samples. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 40-41. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
14. Polyakov, N.E., Selyutina, O.Yu., Khalikov, S.S., Dushkin, A.V., Malyuga, A.A., & Vlasenko, N.G. (2020). Nanopesticides - a new generation of plant protection products with increased safety and effectiveness. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 42-43. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
15. Zakharova, L.Ya. (2020). Soft nanocontainers for decomposition of organophosphorous toxins and treatment for pesticides poisoning. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 74. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
16. Ryzhkina, I.S., Murtazina, L.I., & Konovalov, A.I. (2020). New physicochemical approach for assessing environmental risk of chemical exposure in low concentrations and developing physicochemical screening at the stage of pre-biological drug research. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 51-52. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
17. Saratovskikh, E.A. (2020). Pesticides as highly toxic chemical pollutants of the environment. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 53-55. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
18. Zhurba, O.M., Alekseyenko, A.N., & Shayakhmetov, S.F. (2020). Features for determination biomarkers expositions of industrial ecotoxins in conditions of chemical safety ensuring. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 49-50. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
19. Berlina, A.N., Komova, N.S., Serebrennikova, K.V., Zherdev, A.V., & Dzantiev, B.B. (2020). Rapid colorimetric nanoparticles aggragation test for monitoring mercury and cadmium ions in water sources. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 60. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
20. Datsko, T.Ya., & Zelentsov, V.I. (2020). Hybrid nano-TiO₂/diatomite photocatalyst for AOPs mediated removal of toxic organic pollutants. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 68-69. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
21. Datsko, T.Ya., & Zelentsov, V.I. (2020). Hybrid nano-TiO₂/diatomite photocatalyst for AOPs mediated removal of toxic organic pollutants. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 101 - 116 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18007>
22. Zilberman, M.V., & Cherepanov, M.V. (2020). A dynamic model of phytocenosis taking into account interaction of biomass and resources. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020)*. M.: IKhF RAN. P. 72-73. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
23. Cherkasova, A.V., Glagolev, N.N., Shienok, A.I., & Solovieva, A.B. (2020). Green technologies for obtaining prolonged dosage forms in supercritical CO₂. *Book of Abstracts of*

- Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 79-80. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
24. Burdikova, T.V., Zenitova, L.A., Ivshin, S.S., & Ivshina, A.A. (2020). Influence of nature and content of nanofillers on performance characteristics of polyurethanes. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 77-78. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
 25. Matveeva, V.G. Manaenkov, O.V., Kislitza, O.V., Nikoshvili, L.Zh., Mikhailov, S.P., Grigorev, M.E., Sidorov, A.I., & Sulman, M.G. (2020). Lignocellulose biomass conversion into fuels and chemicals. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 81-82. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
 26. Stepacheva, A.A., Dmitrieva, A.A., Monzharenko, M.A., Markova, M.E., Sidorov, A.I., Matveeva, V.G., & Sulman, M.G. (2020). Supercritical approach to produce liquid fuels from biomass. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 83-84. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
 27. Aetov, A.U., Zaripov, Z.I., Usmanov, R.A., & Gumerov, F.M. (2020). Disposal of industrial waste and wastewater using supercritical fluid media. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 85. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
 28. Kovalev, D.A., Katraeva, I.V., Mikheeva, E.R., Vorozhtsov, D.L., & Moralova, E.A. (2020). Two-phase anaerobic treatment of highly concentrated wastewater of confectionary industry to produce hydrogen and methane-containing biogas. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). M.: IKhF RAN. P. 125-126. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755>
 29. *Book of Abstracts of Vth International conference "Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety"* (ASTICS-2020). <http://conference.chemsafety.ru/wp-content/uploads/book-of-abstracts-ASTICS-2020-full-final.pdf>